

Effiziente Erzeugung hydratisierter Elektronen und Untersuchungen zur Interaktion von Antioxidantien — zwei Seiten nachhaltiger Photoionisierungsmechanismen

Dissertation

zur Erlangung des
Doktorgrades der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

der

Naturwissenschaftlichen Fakultät II
Chemie, Physik und Mathematik

der Martin-Luther-Universität
Halle-Wittenberg

vorgelegt von

Herrn M.Sc. Christoph Kerzig
geb. am 22.10.1987 in Wippra

Gutachter:

1. Prof. Dr. Martin Goetz (Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg)
2. Prof. Dr. Heiko Ihmels (Universität Siegen)

Halle (Saale), 22.11.2016

Datum der Verteidigung: 22.03.2017

“Wisdom is not a product of schooling but of the lifelong attempt to acquire it.”

Albert Einstein
(1879-1955)

Vorwort

Diese Arbeit wurde im Arbeitskreis von Prof. Dr. Martin Goez am Institut für Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg im Zeitraum von April 2013 bis November 2016 angefertigt. Die dieser Dissertation zu Grunde liegenden Forschungsergebnisse wurden weitestgehend in international anerkannten Fachzeitschriften publiziert. Aus diesem Grund wurde die Arbeit in kumulativer Form angefertigt.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die zusammenfassende Darstellung der Resultate der einzelnen Publikationen im Kontext des Arbeitstitels „Effiziente Erzeugung hydratisierter Elektronen und Untersuchungen zur Interaktion von Antioxidantien — zwei Seiten nachhaltiger Photoionisierungsmechanismen“ sowie die Einordnung in den Stand der Forschung auf diesem Wissenschaftsgebiet. Die beiden Stoßrichtungen dieser Arbeit stehen dabei in direktem Zusammenhang, denn sowohl die Erzeugung großer Mengen hydratisierter Elektronen als auch die Regeneration eines Antioxidans aus seinem Radikal durch Co-Antioxidantien — dem Schlüsselschritt bei der Interaktion von Radikalfängern, welcher üblicherweise als Reparaturreaktion bezeichnet wird — werden durch den gleichen Mechanismus, nämlich durch die zyklische Photoionisierung eines Elektronendonors, untersucht.

Für die detaillierte Schilderung des experimentellen Vorgehens und die Präsentation aller Resultate wird auf die beigegefügtten Publikationen verwiesen. Diese der Arbeit direkt zu Grunde liegenden Publikationen werden im Folgenden mit den Buchstaben A bis G zitiert, während für alle anderen Literaturstellen der numerische Zitierstil gewählt wurde.

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|-------|--|----|
| 1 | Einleitung | 3 |
| 2 | Das hydratisierte Elektron — Eigenschaften, Erzeugung und Einsatzmöglichkeiten | 7 |
| 3 | Zusammenfassung und Einordnung der Ergebnisse | 10 |
| 3.1 | Lineare Ionisierung eines bioverfügbaren Elektronendonors (vgl. Publ. A, B) | 10 |
| 3.1.1 | Einführung | 10 |
| 3.1.2 | Photoionisierung des Ascorbat-Dianions mit UV-B-Strahlung (Publ. A) | 12 |
| 3.1.3 | Photoionisierung des Ascorbat-Dianions mit UV-A-Strahlung (Publ. B) | 13 |
| 3.2 | Zyklische Ionisierung eines Elektronendonors (vgl. Publ. A, C, D) | 18 |
| 3.2.1 | Einführung | 18 |
| 3.2.2 | Erster Katalysezyklus über einen Elektronendonator mit nachgelagerter thermischer Reduktion am Beispiel des 9-Anthrolats (Publ. A) | 20 |
| 3.2.3 | Zyklische Photoionisierung des Rotweinantioxidans Resveratrol (Publ. C, D) | 22 |
| 3.3 | Zyklische Ionisierung eines Elektronenakzeptors (vgl. Publ. E, F, B, G) | 27 |
| 3.3.1 | Einführung | 27 |
| 3.3.2 | Das erste vollständig „grüne“ System (Publ. E) | 29 |
| 3.3.3 | Arylradikalanionen als reaktive Intermediate für zyklische Photoionisierungen mit höchst effizientem Grünlichtionisierungsschritt (Publ. F) | 31 |
| 3.3.4 | Effizienter Grünlichtphotoionisierungsschritt eines Biphenylradikalanions (Teil aus Publ. B) | 34 |
| 3.3.5 | Vollständig „grüne“ Erzeugung hydratisierter Elektronen über ein Arylradikalanion durch das Verbinden von Energie- und Elektronentransfer in supramolekularer Umgebung (Publ. G) | 36 |
| 3.4 | Photoionisierung als Werkzeug zur Untersuchung der Regeneration von Resveratrol aus seinem Radikal (vgl. Publ. C, D) | 40 |
| 3.4.1 | Einführung | 40 |
| 3.4.2 | Reparatur des Resveratrolradikals durch Co-Antioxidantien in homogener Lösung (Publ. C) | 42 |
| 3.4.3 | Reparatur des cyclodextrinkomplexierten Resveratrolradikals durch Ascorbat über die Phasengrenze (Publ. D) | 45 |
| 4 | Unveröffentlichte Ergebnisse und Ausblick | 48 |
| 4.1 | Optimierung des pyrenbasierten Katalysesystems zur „grünen“ Erzeugung hydratisierter Elektronen (Erweiterung von Publ. G) | 48 |
| 4.2 | Potential des mit grünem Licht zugänglichen Pyrenradikalanions für die präparative Photoredoxkatalyse (aus Publ. G resultierendes Projekt) | 55 |
| 4.3 | Kinetische Untersuchungen zur Reparatur des Resveratrolradikals an Modellmembranen (Erweiterung von Publ. C, D) | 58 |
| 5 | Zusammenfassung der Dissertation | 67 |
| 6 | Literaturverzeichnis | 74 |

| | | |
|-----|---------------------------|-----|
| 7 | Abkürzungsverzeichnis | 84 |
| 8 | Anhang | 85 |
| 8.1 | Publikation A | 86 |
| 8.2 | Publikation B | 98 |
| 8.3 | Publikation C | 112 |
| 8.4 | Publikation D | 128 |
| 8.5 | Publikation E | 138 |
| 8.6 | Publikation F | 139 |
| 8.7 | Publikation G | 154 |
| | Danksagung | 177 |
| | Lebenslauf | 178 |
| | Publikationsliste | 180 |
| | Eidesstattliche Erklärung | 183 |

1 Einleitung

Photoionisierungen in wässriger Lösung sind bedeutende Prozesse, da sie das hydratisierte Elektron $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ ausgehend von einem stabilen Vorläufermolekül durch die Absorption von Licht gezielt freisetzen. Aufgrund von zwei besonderen Eigenschaften ist $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ ein äußerst interessantes Reduktionsmittel für chemische Zwecke: Erstens hat $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ eine vergleichbare Reduktionskraft wie Alkalimetalle, sodass es selbst äußerst reaktionsträge Substanzen aktivieren kann,^[1] und zweitens lebt $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ hinreichend lang,^[2] um Additive effizient umzusetzen. Diese beiden Charakteristika, in Verbindung mit der leichten Handhabbarkeit durch die Möglichkeit der kontrollierten *in situ* Erzeugung durch Photonen, machen $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ zu einem echten Universalreduktionsmittel, welches in jüngster Zeit für vielversprechende Anwendungen im Labormaßstab verwendet wird. So eignen sich $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ beispielsweise zum reduktiven Abbau persistenter halogener Schadstoffe,^[3–10] zur direkten Reduktion von Kohlenstoffdioxid^[11] und zur Stickstofffixierung^[12–15].

Alle diese Verfahren^[3–15] sind momentan auf UV-C-Strahlung zur Freisetzung von $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ angewiesen, was im Wesentlichen auf den Mangel an effizienten Photoionisierungsmechanismen mit energieärmerer Strahlung zurückzuführen ist. Weil UV-C-Photonen aufgrund der Ozonschicht die Erdoberfläche nicht erreichen,^[16] ist die solare Anwendung der genannten Verfahren intrinsisch unmöglich. Eine erheblich günstigere Situation würde sich ergeben, wenn effiziente Photoionisierungen mit energieärmerer UV-Strahlung oder sogar mit sichtbarem Licht zur Erzeugung von $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ zur Verfügung stünden. Insbesondere der letztere Zugang zu $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ erscheint besonders vielversprechend, da das Emissionsmaximum der Sonne im grünen Spektralbereich liegt.

Ausgehend von einem stabilen Molekül sind für die Erzeugung eines $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ jedoch mindestens zwei grüne Photonen erforderlich, da die Photonenenergie im Grünen um etwa 20 % ($\approx 0,6$ eV) kleiner ist als jene Energie, die für die Bildung von $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ ^[1] nötig ist. Um dieses „grüne“ Konzept zu realisieren, muss die Energie des ersten Photons in einem photogenerierten Intermediat gespeichert werden. Damit der zweite Absorptionsschritt effizient ablaufen kann, sollte diese Zwischenstufe eine möglichst lange Lebenszeit aufweisen. Diese Voraussetzung erfüllen Radikalanionen wesentlich besser als angeregte Zustände, weil ihnen keine photophysikalischen Deaktivierungswege offenstehen.^[17] Ein weiterer Vorteil von Radikalanionen ist, dass ihre Photoionisierung neben $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ ein stabiles Molekül liefert, welches durch photoinduzierten Elektronentransfer wieder in das Radikalanionen überführt werden kann, sodass ein zyklischer Mechanismus der Elektronenakzeptorphotoionisierung resultiert.^[18–23] Wenn für die Photoreduktion auch ein preiswerter oder sogar natürlich vorkommender Opferdonor verwendet werden kann, lassen sich auf diese Weise nachhaltige Katalysezyklen zur Erzeugung von $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ realisieren.

Trotz extensiver Untersuchungen von Photoionisierungen in den letzten 50 Jahren^[2,24–46] waren bis zu Beginn der vorliegenden Dissertation keine Mechanismen bekannt, welche die hier definierten Nachhaltigkeitskriterien (katalytischer Ionisierungsmechanismus, der lediglich grünes Licht und einen günstigen Opferdonor verbraucht) vollumfänglich umsetzen. Im Arbeitskreis Goetz wurden in der Vergangenheit zwar mehrere zyklische Photoionisierungen über Radikalanionenzwischenstufen aufgeklärt,^[18–23] jedoch mussten diese Mechanismen alle auf je zwei energiereiche Photonen ($\leq 387,5$ nm) zurückgreifen, die ausgehend von der Sonne nur mit geringer Strahlungsintensität die Erdoberfläche erreichen.

Während katalytische Verfahren in der thermischen Chemie seit Langem wohletabliert sind, gewinnen photokatalytische Prozesse erst seit wenigen Jahrzehnten an Bedeutung. Besonders eindrucksvoll sind die aktuellen Entwicklungen in der Photoredoxkatalyse mit sichtbarem Licht, weil die Anzahl neuer Erkenntnisse auf diesem Forschungsgebiet momentan exponentiell zunimmt.^[47–53] In diesem Zusammenhang wurden bislang zahlreiche Bemühungen unternommen, um starke Reduktionsmittel photochemisch zu erzeugen.^[54–58] Dennoch ist die Reduktionskraft des Rekordhalters (ein angeregtes Rhodaminradikalanion, dessen Erzeugung zwei blaue Photonen erfordert)^[57] um etwa 25 % ($\approx 0,7$ eV) kleiner als jene von $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ ^[1]. Ein Vergleich der aus thermodynamischer Sicht reaktivsten Reduktionsmittel auf dem Gebiet der Photoredoxkatalyse (Triplett-Zustände^[58] sowie angeregte Singulett-^[55,56] und Dublett-Zustände^[54,57]) mit $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ zeigt weiterhin, dass sie alle um mindestens eine Größenordnung kürzer leben als $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$. Durch diesen kinetischen Vorteil kann $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ reduzierbare Additive wesentlich effizienter umsetzen.

Neben den bereits vorstehend genannten zyklischen Photoionisierungen von Elektronenakzeptoren, bei denen der Opferdonor *vor* dem Ionisierungsschritt in den Mechanismus eingreift und eine Radikalanionenzwischenstufe erzeugt, können auch Elektronendonoren zyklisch photoionisiert werden^[59,60]. Im letzteren Fall wirkt der Opferdonor erst *nach* dem Photoionisierungsschritt und überführt den einelektronenoxidierten Elektronenvorläufer (d.h. eine Radikalkationenzwischenstufe) wieder in die Ausgangssubstanz. Bei den einzigen Beispielen für diesen Mechanismus, die in Bezug auf eine effiziente Erzeugung von $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ nennenswert sind, waren allerdings für die Freisetzung eines einzelnen Elektrons insgesamt drei UV-A-Photonen erforderlich.^[59,60]

Obwohl bei diesem Donorkatalysezyklus die eigentlich photoionisierte Spezies ein angeregter Zustand ist, er also ein intrinsisches Handicap gegenüber dem Akzeptorzyklus aufweist, zeigte sich bei ihm nach Optimierung (Reaktivität des Katalysators, Anzahl der verbrauchten Photonen, Preis des Opferdonors) doch erhebliches Potential für die effiziente und nachhaltige Erzeugung von $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$. Andererseits schließt er als Spezialfall ein, dass photoionisierbarer Elektronendonator und Opferdonor ein Antioxidans und ein typisches Co-Antioxidans sind, wodurch er einen eleganten Zugang zur kinetischen und mechanistischen

Untersuchung der Reparaturreaktion^[61] des Antioxidans eröffnet. Studien solcher Reparaturreaktionen liefern detaillierte Informationen zur Interaktion von Antioxidantien^[29] und sind, zusammen mit Untersuchungen zum primären Einfang von oxidierenden Radikalen, essentiell um die hoch effizienten Radikalabfangkaskaden in biologischen Systemen^[62–64] zu verstehen. Bislang wurde der Photoionisierungsansatz offenbar nur verwendet, um mit UV-C- und UV-B-Strahlung Phenoxyradikale von Tocopherol-Derivaten zu erzeugen und ihre nachgelagerten Reaktionen mit dem Monoanion des wasserlöslichen Co-Antioxidans Ascorbat zu studieren.^[29,65] Andere Co-Antioxidantien enthalten häufig phenolische Grundstrukturen und absorbieren dadurch bei diesen Ionisierungswellenlängen (266 bzw. 308 nm) oder sind dort sogar selbst photoionisierbar^[66,67]. In diesem Fall treten Filtereffekte auf, welche die Erzeugung des gewünschten Radikals hemmen, und es entstehen weitere reaktive Spezies, die die Untersuchung der Reparaturreaktion erschweren. Insbesondere aufgrund letzterer Problematik ist das Anwendungsspektrum dieser kurzwelligen UV-Ionisierungen zur direkten Erzeugung und isolierten Untersuchung eines gewünschten Radikals in Mischungen von Antioxidantien begrenzt, da bei der Verwendung anderer Co-Antioxidantien als Ascorbat häufig komplexe Systeme resultieren würden, genau wie bei Studien zu Reparaturreaktionen mit indirekten Radikalerzeugungsmethoden (vgl. Kapitel 3.4.1).

Diese Arbeit verfolgt zwei Hauptziele: Zum einen sollen effiziente Photoionisierungen aufgeklärt werden, welche sowohl ohne UV-C-Photonen auskommen als auch zur Erzeugung von $e_{aq}^{\bullet-}$ nur einen außerordentlich günstigen Opferdonor verbrauchen; zum anderen soll über den Donorkatalysezyklus das Phenoxyradikal des populären Radikalfängers Resveratrol erzeugt werden sowie erstmalig dessen Reparatur durch diverse Co-Antioxidantien ausführlich studiert werden. Als Hauptuntersuchungsmethode dient die Nanosekundenlaserblitzlichtphotolyse mit optischer Detektion der transienten Spezies. Die besonderen Charakteristika der verwendeten Apparatur sind die über einen großen Bereich variablen Laserenergien und die Möglichkeit, Zweipulsexperimente mit uneingeschränkter Kombinierbarkeit verschiedener Anregungswellenlängen durchzuführen.

Die vorliegende Dissertation ist in mehrere Teile untergliedert. Unmittelbar nach der Einleitung folgt ein Kapitel zum hydratisierten Elektron — der zentralen Spezies aller Teilprojekte dieser Arbeit. Der nachfolgende Ergebnisteil unterliegt einer Zweiteilung, wobei Kapitel 3 alle bereits publizierten Arbeiten zusammenfasst und Kapitel 4 die Ergebnisse von zwei noch unveröffentlichten Projekten (4.1 und 4.3) sowie einen Ausblick (4.2) beinhaltet. Die Kapitel 3.1 – 3.3 und 4.1 konzentrieren sich auf die in dieser Arbeit aufgeklärten effizienten Photoionisierungen, welche alle mit Ionisierungswellenlängen des terrestrischen Sonnenspektrums (energiearme UV-Strahlung oder sogar grünes Licht) auskommen und nur einen günstigen Donor verbrauchen.

Dazu zählen erstens die linearen, d.h. nicht-katalytischen, Photoionisierungen des Dianions der bioverfügbaren Ascorbinsäure mit UV-B- und UV-A-Strahlung (3.1), zweitens Donorkatalysezyklen, die erstmalig mit thermischem Reduktionsschritt realisiert werden und nur zwei UV-A-Photonen verbrauchen (3.2), und drittens Akzeptorkatalysezyklen, die mit grünem Licht und eindrucksvollen Ionisierungsquantenausbeuten ablaufen können (3.3, 4.1). Für ausgewählte Systeme werden Anwendungsbeispiele der durch die neuen Mechanismen erzeugten hydratisierten Elektronen aufgezeigt, wie beispielsweise der reduktive Schadstoffabbau. In den Kapiteln 3.4 und 4.3 wird die neu entwickelte Methodik der UV-A-Photoionisierung von Resveratrol ausgenutzt (3.2), um das Resveratrol-Phenoxyradikal direkt zu erzeugen und seine Reparatur durch Co-Antioxidantien isoliert zu untersuchen. Wie in diesen Teilen deutlich wird, kann durch die attraktive Ionisierungswellenlänge im nahen UV mit dieser Vorgehensweise nicht nur eine große Anzahl von Co-Antioxidantien zur Reparatur eingesetzt werden, sondern insbesondere die gewählten supramolekularen Untersuchungssysteme veranschaulichen auch den Vorteil der Photoionisierungsmethode gegenüber der häufig verwendeten indirekten Radikalerzeugungsverfahren. Abschließend erfolgt eine Zusammenfassung (Kapitel 5) der Schlüsselergebnisse.

2 Das hydratisierte Elektron — Eigenschaften, Erzeugung und Einsatzmöglichkeiten

Das hydratisierte Elektron ($e_{\text{aq}}^{\bullet-}$) ist ein Überschusselektron in wässriger Lösung, welches durch Wechselwirkungen mit Wasserstoffatomen von im Mittel sechs Wassermolekülen stabilisiert wird.^[68] Mit einem Reduktionspotential von $-2,9\text{ V}$ gegen die Normalwasserstoffelektrode (NHE) ist die Reaktionskraft von $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ vergleichbar mit jener von aktivierten Alkalimetallen.^[1] Trotz dieser enormen thermodynamischen Reaktivität ist die Reaktion von $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ mit dem Lösungsmittel ($e_{\text{aq}}^{\bullet-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^{\bullet} + \text{OH}^-$) langsam,^[2] sodass in Abwesenheit reduzierbarer Substanzen eine $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ -Lebenszeit von einigen Mikrosekunden resultiert. Dies erlaubt die gezielte Verwendung des Superreduktionsmittels $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ für bimolekulare Reaktionen.^[1,3-15,69-74]

Grundsätzlich können solvatisierte Elektronen auch in anderen polaren Medien erzeugt werden,^[75] jedoch reagieren sie schnell mit typischen Strukturelementen organischer Lösungsmittel^[1]. Aus diesem Grund klingen solvatisierte Elektronen praktisch instantan ab, wenn Nitrile, Carbonylverbindungen oder Sulfoxide als Lösungsmittel verwendet werden, sodass die Anwendbarkeit im Wesentlichen auf Alkohole, Amine und Wasser beschränkt ist^[2,76]. Da Wasser ubiquitär in biologischen Systemen ist, konzentrieren sich die Untersuchungen auf hydratisierte Elektronen, wodurch sich praxisnahe Studien zu reduktiven Strahlenschäden an der DNA^[77-79] oder zum reduktiven Abbau von Schadstoffen^[3-10,69-74] realisieren lassen.

Das hydratisierte Elektron wurde um 1960 von Strahlenchemikern entdeckt.^[80] Mit diesem Durchbruch konnten verschiedene Anomalien, die nach der Radiolyse von Wasser auftraten und nicht mit dem Wasserstoffatom als einzige reduzierende Spezies erklärt werden konnten, verstanden werden^[80] und es folgten zahlreiche kinetische Studien zur Reaktivität von $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ ^[1,81-83]. Fast alle diese Untersuchungen machten sich das charakteristische Absorptionsspektrum von $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ zu Nutze, welches 1962 von Hart und Boag^[76] erstmalig aufgenommen wurde. Das Absorptionsspektrum des hydratisierten Elektrons (Abb. 2.1) ragt vom UV-Bereich bis ins nahe IR und weist einen hohen molaren Absorptionskoeffizienten im Maximum auf (nach aktuellen Studien: $\epsilon_{720} = 22700\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ ^[84]). Dies gewährleistet eine empfindliche Detektion von $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$.

Bei Untersuchungen zum hydratisierten Elektron wird typischerweise in sauerstofffreier Lösung gearbeitet, da $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ diffusionskontrolliert mit O_2 zum Superoxidationion reagiert^[1]. Wäh-

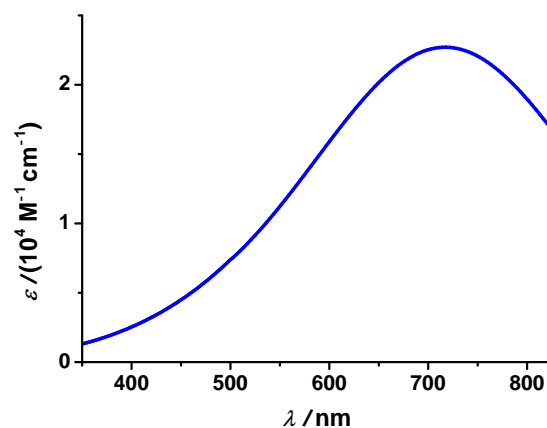


Abb. 2.1: Kalibriertes Absorptionsspektrum des hydratisierten Elektrons $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$. Für Details zur Aufnahme und Kalibrierung wird auf Publ. F verwiesen.

rend auch viele andere reaktive Spezies wie Radikale und angeregte Zustände mit Sauerstoff reagieren,^[17] kann $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ mit Distickstoffmonoxid selektiv abgefangen werden^[85]. Diese Reaktion ($e_{\text{aq}}^{\bullet-} + \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2 + \bullet\text{OH} + \text{OH}^-$) läuft in N_2O -gesättigter Lösung innerhalb weniger Nanosekunden quantitativ ab;^[86] sie wird nicht nur zum Nachweisen des Vorliegens von $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$, sondern auch zur Separation komplexer transientser Absorptionsspektren genutzt. Interessanterweise verwandelt diese Abfangreaktion das stark reduzierende $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ in das stark oxidierende OH-Radikal^[1].

Die enorme Reaktivität von $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ erlaubt die Verwendung dieses Superreduktionsmittels u.a. zum Abbau persistenter Pharmazeutika^[69–73] oder zur Detoxifizierung halogener Schadstoffe^[3–10,74]; Vertreter beider Klassen akkumulieren sich zunehmend in der Umwelt. In Tabelle 2.1 sind repräsentative Beispiele zusammengefasst. Zur Illustration des anwachsenden Problems pharmazeutischer Wirkstoffe wurden Vertreter weitverbreiteter Wirkstoffklassen (Beta-blocker, Schmerzmittel bzw. Antibiotika) ausgewählt; hier ist insbesondere die Reaktion von Diclofenac mit $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ hervorzuheben, da eine übliche Abwasseraufbereitung das Schmerzmittel nicht hinreichend gut aus dem Wasserkreislauf entfernt^[87]. Während nicht alle Arzneistoffe befriedigend mit $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ reagieren, ist $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ in der Lage praktisch jede Kohlenstoff–Halogen-Bindung zu brechen und damit den Abbau persistenter organischer Halogenverbindungen zu initiieren. Selbst perfluorierte Verbindungen können mit $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ quantitativ defluoriert werden,^[6] obwohl die C–F-Bindung zu den stärksten kovalenten Bindungen in der Chemie gehört. Neben diesen eindrucksvollen Anwendungsbeispielen können auch andere chemische Problemstellungen durch $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ angegangen werden. So kann $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ zur Stickstofffixierung eingesetzt werden und dabei über mehrere Zwischenschritte Ammoniak aus molekularem Stickstoff erzeugen^[12–15] sowie Kohlenstoffdioxid direkt reduzieren^[11], also einen energieintensiven Schlüsselschritt in der CO_2 -Konversion bewältigen.

Tabelle 2.1: Repräsentative Anwendungsbeispiele des Superreduktionsmittels $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$.

| Anwendung | Schlüsselschritt | Beispiel / Literaturstelle |
|--|--|--|
| Abbau pharmazeutischer Schadstoffe | $\text{R-CONH}_2 + e_{\text{aq}}^{\bullet-} \rightarrow \text{R-CO}\bullet + \text{NH}_2^-$ $\text{R-Cl} + e_{\text{aq}}^{\bullet-} \rightarrow \text{R}\bullet + \text{Cl}^-$ $\text{R} + e_{\text{aq}}^{\bullet-} \rightarrow \text{R}\bullet$ | Atenolol ^[69] Diclofenac ^[70,71] Nitroimidazole ^[72] , Sulfonamide ^[73] |
| Abbau persistenter halogener Schadstoffe | $\text{R-F} + e_{\text{aq}}^{\bullet-} \rightarrow \text{R}\bullet + \text{F}^-$ $\text{R-Cl} + e_{\text{aq}}^{\bullet-} \rightarrow \text{R}\bullet + \text{Cl}^-$ | perfluorierte Carboxylate ^[3–6] und Sulfonate ^[4,6,7] Chloracetat ^[8,9] , Vinylchlorid ^[10] , Chlorphenole ^[74] |
| Stickstofffixierung | $\text{H}^+ + e_{\text{aq}}^{\bullet-} \rightarrow \text{H}\bullet$; $\text{N}_2 + \text{H}\bullet \rightarrow \text{N}_2\text{H}$ | Ref. ^[12–15] |
| Reduktion von Kohlenstoffdioxid | $\text{CO}_2 + e_{\text{aq}}^{\bullet-} \rightarrow \text{CO}_2^{\bullet-}$ | Ref. ^[11] |

Die in Tabelle 2.1 angegebenen Schlüsselschritte für die Beteiligung von $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ bei relevanten Reaktionen lassen sich auf drei Mechanismen reduzieren. Erstens ist ein häufiger Reaktionsweg die Aktivierung reaktionsträger Verbindungen durch Radikalanionenbildung ($R + e_{\text{aq}}^{\bullet-} \rightarrow R^{\bullet-}$) — ein Schritt der durch schwächere Reduktionsmittel oft nicht realisierbar ist; nachgelagerte bimolekulare Reaktionen konvertieren $R^{\bullet-}$ in eine stabile, meist weniger schädliche Substanz. Zweitens können primär gebildete Radikalanionen insbesondere beim Vorliegen von Kohlenstoff–Halogen-Bindungen sehr schnell fragmentieren; hier spricht man von einem dissoziativen Elektronentransfer, welcher auch konzertiert, d.h. ohne die Radikalanionenzwischenstufe, ablaufen kann.^[88] Drittens kann $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$, in Abhängigkeit vom pH-Wert, sehr schnell ($k = 2,1 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) mit Protonen zum Wasserstoffatom reagieren^[2]. Letzteres ist auch hochreaktiv^[1] und kann neben der Dimerisierung zu molekularem Wasserstoff interessante Folgereaktionen eingehen.

Alle in Tabelle 2.1 gezeigten Anwendungsbeispiele wurden in den letzten zehn Jahren veröffentlicht. Dennoch musste zur Erzeugung von $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ in allen Studien auf Photoionisierungen mit UV-C-Strahlung ($\lambda < 280 \text{ nm}$; siehe Kapitel 3.1.1 für die UV-C-Photoionisierungen) oder die Radiolyse von Wasser zurückgegriffen werden, d.h. auf Methoden, die über 50 Jahre alt sind^[2]. Beide Herangehensweisen haben substantielle Nachteile (für die Nachteile der Verwendung von UV-C-Strahlung wird auf Kapitel 3.1.1 verwiesen). Bei der Radiolyse verkompliziert sich das System durch die gleichzeitige Erzeugung diverser reaktiver Spezies wie $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$, H^{\bullet} , $\bullet\text{OH}$ und H_2O_2 . Zur selektiven Untersuchung der durch $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ initiierten Reaktionen müssen demnach zahlreiche Kontroll- und Abfangexperimente durchgeführt werden. Außerdem gehen mit der Radiolyse aufwändige Sicherheitsvorkehrungen einher, da mit ihr hohe Dosen ionisierender Strahlung untrennbar verbunden sind^[85].

Die Notwendigkeit derartig aggressiver Methoden zur direkten Freisetzung von $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ lässt sich mit der Thermodynamik begründen. Für die Erzeugung dieser Spezies wird nämlich eine noch größere Energie benötigt, als das Standardpotential (2,9 V;^[1] entspricht einem Photon der Wellenlänge 428 nm) nahelegt, weil bei deren Freisetzung zunächst unvollständig hydratisierte Elektronen oder sogar elektronisch angeregte $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ entstehen.^[78,89–91] Diese nicht-relaxierten Elektronen leben einige hundert Femtosekunden^[89,91,92] und sind bis zu 1,7 eV energiereicher^[79] als die zuvor in diesem Kapitel beschriebenen relaxierten $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$.

Obwohl das hydratisierte Elektron seit über einem halben Jahrhundert bekannt ist, sind noch wichtige Fragen offen. Die Beschreibung der Struktur dieser auf den ersten Blick einfachen Spezies^[93,94] bereitet immer noch Probleme. Die Frage, welche Bedeutung $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ bei DNA-Schädigungen tatsächlich einnehmen,^[95,96] ist noch nicht abschließend geklärt. Außerdem gibt es noch keinen effizienten Erzeugungsweg zur nachhaltigen Verfügbarmachung des Superreduktionsmittels für chemische Zwecke. Zum letzten der drei genannten Punkte leistet diese Arbeit einen wesentlichen Beitrag.

3 Zusammenfassung und Einordnung der Ergebnisse

3.1 Lineare Ionisierung eines bioverfügbaren Elektronendonors (vgl. Publ. A, B)

3.1.1 Einführung

Photoionisierungen in Wasser bedeuten die lichtinduzierte Erzeugung hydratisierter Elektronen. Dabei können stabile chemische Vorläufer^[2] oder photochemische Intermediate wie elektronisch angeregte Zustände,^{[97–99][A,C,D]} Radikale^[46,100–102] und Radikalanionen^{[23,103,104][B,E–G]} das ionisierende Photon absorbieren und dadurch $e_{aq}^{\bullet-}$ freisetzen. Historisch gesehen wurden Photoionisierungen nur kurze Zeit nach der eindeutigen Identifizierung des hydratisierten Elektrons bei der Wasser-Radiolyse (1962)^[76] entdeckt. Noch in den 60er Jahren des vorangegangenen Jahrhunderts wurde gezeigt, dass viele in Wasser gelöste Stoffe nach UV-Photolyse $e_{aq}^{\bullet-}$ freisetzen. Als einschlägige photochemisch aktive Substanzen sind hier diverse Anionen wie Halogenide,^[24–26] Hexacyanoferrat(II),^[25] und Sulfid,^[2] sowie elektronenreiche Aromaten^[24,27,28] zu benennen.

Abb. 3.1 fasst alle Methoden zur $e_{aq}^{\bullet-}$ -Erzeugung zusammen, die in den aktuellen, in Kapitel 2 aufgeführten Anwendungsbeispiele des Superreduktionsmittels zum Einsatz kommen. Abgesehen von den Diamantsubstraten sind die chemischen Vorläufer noch praktisch genau diejenigen, die bereits vor 50 Jahren verwendet wurden. Diese dabei ablaufenden linearen Photoionisierungsmechanismen führen zur direkten Freisetzung von $e_{aq}^{\bullet-}$ aus dem Substrat unter Verbrauch eines UV-C-Photons ($\lambda \approx 250$ nm; entspricht einer Photonenenergie von rund 5 eV). Dabei wird der Elektronendonor durch ein energiereiches Photon in den autoionisierenden CTTS-Zustand ("charge-transfer-to-solvent state") angeregt.^[105,106] Obwohl sich diese monophotonischen Ionisierungen für die effiziente Erzeugung von $e_{aq}^{\bullet-}$ unter Laborbedingungen bewährt haben, bringen sie erhebliche Nachteile mit sich. Die für diese Mechanismen der Freisetzung von $e_{aq}^{\bullet-}$ essentielle UV-C-Strahlung ist nicht im terrestrischen Sonnenspektrum^[16] enthalten, sodass eine solare Anwendung intrinsisch unmöglich ist. UV-C-Strahlung hat außerdem unter Umweltgesichtspunkten den Beigeschmack, dass sie typischerweise mit Quecksilberlampen erzeugt wird,^[4–9,69] und vom Praxisstandpunkt aus das Problem, dass sie von umzusetzenden Substanzen oder einer

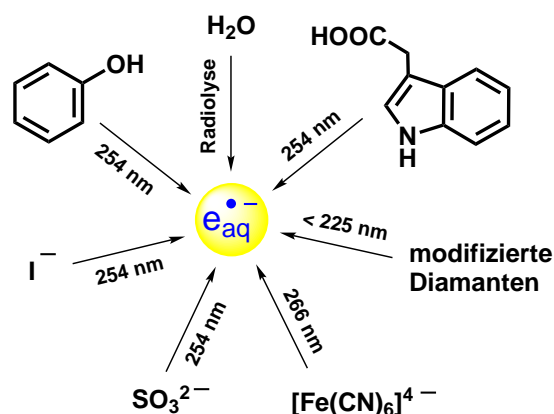


Abb. 3.1: Schematische Darstellung der Erzeugungsmethoden von $e_{aq}^{\bullet-}$, welche für die in Tabelle 2.1 gezeigten Anwendungen verwendet wurden. Neben den linearen Photoionisierungen von Elektronendonoren wurden für eine vollständige Wiedergabe der Literatur auch die Diamantsubstrate und die Radiolyse aufgenommen.

komplexeren Matrix selbst absorbiert wird^[17]. Die daraus resultierenden Filtereffekte würden die $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ -Erzeugung hemmen oder sogar völlig verhindern. Diese Nachteile zeigen, dass eine allgemeine Anwendbarkeit dieser Methoden undenkbar ist.

Lineare Photoionisierungen von Elektronendonoren sind auch mit UV-B-^[29–33] (280 nm < λ < 315 nm) und UV-A-Strahlung^[34–43] (315 nm < λ < 380 nm) bekannt. Mit der Verschiebung der Ionisierungswellenlänge zu energieärmerer UV-Strahlung ergeben sich jedoch zwei neue Probleme. Einerseits wird die chemische Komplexität der Vorläufer von $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ größer, was sich im Preis der Elektronendonoren niederschlägt. Berücksichtigt man, dass linearen Photoionisierungen den Vorläufer von $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ stöchiometrisch verbrauchen, so wird die Bedeutung des Kostenfaktors sofort klar. Zur Illustration dieses Sachverhalts sind hier die Preise einer typischen im UV-C aktiven Substanz (Sulfit)^[2,8], sowie eines typischen Elektronenvorläufers, der im UV-A aktiv ist (Pyrentetrasulfonat)^[40,107], gegenübergestellt: 1 Mol Natriumsulfit kostet knapp 7 €, 1 Mol des Natriumsalzes der Pyrentetrasulfonsäure würde hingegen über 30000 € kosten (grundsätzlich sind die Vorläufer von UV-A-Photoionisierungen mindestens eine Größenordnung teurer als jene von UV-C-Photoionisierungen).[†] Andererseits reicht die Energie eines UV-A-Photons (< 3,94 eV) meist nicht mehr aus, um einen stabilen Elektronenvorläufer zu ionisieren, da neben der Energie zur Erzeugung von $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ (> 2,9 eV; siehe Kapitel 2) auch jene für die Einelektronenoxidation des Elektronendonors aufgebracht werden muss. Demgemäß verlaufen UV-A-Photoionisierungen typischerweise über die konsekutive Absorption von zwei Photonen^[34–38,40,41,43]. Solche sogenannten biphotonischen Ionisierungen erfordern hohe Bestrahlungsintensitäten.

Aufgrund der Betrachtungen dieses Kapitels ist eine lineare Photoionisierung genau dann besonders vielversprechend und nachhaltig, wenn folgende Kriterien erfüllt sind: Der Elektronenvorläufer sollte so günstig oder sogar bioverfügbar sein, dass es unnötig ist, seine Ionisierung durch einen Opferdonor in einen Katalysezyklus (für katalytische Ionisierung von Elektronendonoren wird auf Kapitel 3.2 verwiesen) zu verwandeln; darüber hinaus sollte seine Photoionisierung ohne UV-C-Strahlung auskommen.

Wie im Rahmen dieser Arbeit gefunden wurde, lässt sich das Dianion der Ascorbinsäure — eine günstige Massenchemikalie (Jahresproduktion 2010: > 100000 Tonnen)^[108] für die Lebensmittel- und Pharmaindustrie, welche ausgehend von D-Glucose großtechnisch hergestellt wird — mit UV-B- (Kapitel 3.1.2) und sogar UV-A-Strahlung (Kapitel 3.1.3) ionisieren. Insbesondere letztere Photoionisierung ist für Anwendungen attraktiv, da viele chemische Verbindungen und potentielle Elektronenfänger im UV-A transparent sind.

[†]Die Preise wurden mit Hilfe des Online-Katalogs des Chemikalienhandels Sigma–Aldrich ermittelt.

3.1.2 Photoionisierung des Ascorbat-Dianions mit UV-B-Strahlung (Publ. A)

Ascorbinsäure (H_2Asc) ist eine zweibasige Säure mit pK -Werten von 4,1 und 11,4 in wässriger Lösung.^[109] Demgemäß spielt ihre vollständig protonierte Form keine Rolle unter physiologischen Bedingungen oder in alkalischeren Medien. Die Einelektronenoxidationen des Ascorbat-Monoanions (HAsc^-) und des -Dianions (Asc^{2-}) liefern unabhängig vom pH -Wert das Radikalanion $\text{Asc}^{\bullet-}$, weil die protonierte Form dieses Radikals stark sauer reagiert (der pK -Wert von HAsc^\bullet beträgt $-0,45$)^[109] Die Deprotonierung von HAsc^- erleichtert die Oxidation erheblich; die einschlägigen Standardpotentiale sind $0,72\text{ V}$ ($\text{Asc}^{\bullet-}/\text{HAsc}^-$) bzw. $0,015\text{ V}$ ($\text{Asc}^{\bullet-}/\text{Asc}^{2-}$).^[109]

Während HAsc^- mit 254 nm photoionisiert werden kann,^[110] aber nicht mehr mit 308 oder 355 nm ,^[F] haben die Resultate dieses Kapitels gezeigt, dass die Rotverschiebung der Absorptionsbande um etwa 40 nm sowie die mit der weiteren Deprotonierung verbundene Abnahme des Oxidationspotentials ausreichen, um die Photoionisierbarkeit des Dianions Asc^{2-} auf 308 nm (Abb. 3.2, links) und sogar auf 355 nm (Kapitel 3.1.3) zu erweitern.

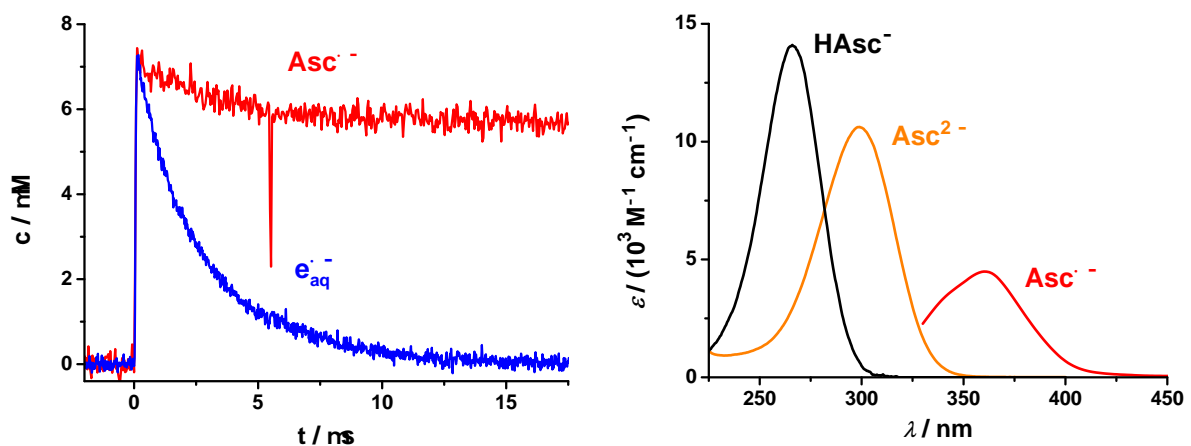


Abb. 3.2: Links: Zweipulsexperiment (308 nm gefolgt von 355 nm nach einer Verzögerung von $5,5\text{ }\mu\text{s}$; jeweils hohe Laserenergien) auf eine stark alkalische Lösung von $5 \times 10^{-5}\text{ M}$ Asc^{2-} . Gezeigt sind die zeitabhängigen Konzentrationen von $\text{Asc}^{\bullet-}$ und $\text{e}_{\text{aq}}^{\bullet-}$. Die negative Spitze im Konzentrationsverlauf von $\text{Asc}^{\bullet-}$ zum Zeitpunkt des zweiten Laserpulses ist auf Streulicht zurückzuführen. Die Photoionisierung von Asc^{2-} durch den zweiten Puls kann aufgrund der geringen Asc^{2-} -Konzentration nicht beobachtet werden (vgl. Abb. 3.3). Rechts: Kalibrierte Absorptionsspektren der Ascorbat-Anionen (HAsc^- und Asc^{2-}) sowie des davon abgeleiteten Radikals $\text{Asc}^{\bullet-}$. Details siehe Text.

Mit Hilfe von Abfangexperimenten und intensitätsabhängigen Messungen konnten wir zeigen, dass sich Asc^{2-} durch intensive UV-B-Bestrahlung merklich photoionisieren lässt sowie dass bei dieser Photoionisierungsreaktion, $\text{Asc}^{2-} \xrightarrow{308\text{ nm}} \text{Asc}^{\bullet-} + \text{e}_{\text{aq}}^{\bullet-}$, keine Nebenprodukte gebildet werden. Diese Methodik erlaubt es, die Eigenschaften von $\text{Asc}^{\bullet-}$ genauer zu untersuchen.

Zum einen konnte das kalibrierte Absorptionsspektrum von $\text{Asc}^{\bullet-}$ (Abb. 3.2, rechts) erhalten werden; als Referenz zur Kalibrierung dienten separate Messungen der Signale von $\text{e}_{\text{aq}}^{\bullet-}$. Der auf diese Weise erhaltene molare Absorptionskoeffizient im Maximum,

$\varepsilon_{360} = 4500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, stimmt sehr gut mit dem arithmetischen Mittel der beiden Literaturwerte ($3700 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ^[111] bzw. $4900 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ^[112]) überein. Zum anderen ermöglicht die UV-B-Photoionisierung (308 nm) von Asc^{2-} als erster Baustein eines Zweipulsexperiments die Beantwortung der Frage, ob $\text{Asc}^{\bullet-}$ nach Anregung mit einem intensiven Laserpuls der Wellenlänge 355 nm Photoreaktionen eingeht. Obwohl die Anregungswellenlänge fast perfekt mit dem Absorptionsmaximum von $\text{Asc}^{\bullet-}$ zusammenfällt, hat der Puls keinen Einfluss auf $\text{Asc}^{\bullet-}$, führt also weder zum Bleichen des Radikals noch zu dessen Photoionisierung, wie aus dem linken Teil von Abb. 3.2 hervorgeht.

Weitere Untersuchungen zur 308 nm-Photoionisierung von Asc^{2-} — insbesondere bezüglich der Einsatzmöglichkeit als nachhaltige Quelle von $\text{e}_{\text{aq}}^{\bullet-}$ — wurden nicht durchgeführt, da in der Literatur bereits sehr günstige oder sogar in großen Mengen bioverfügbare Elektronenvorläufer wie Anilin^[31] oder α -Tocopherol^[67] beschrieben sind (siehe Kapitel 3.1.1), die mit 308 nm photoionisiert werden können. Dennoch diene die Aufklärung dieser hier beschriebenen Photoionisierung als wichtiger Zwischenschritt hin zur UV-A-Ionisierung von Asc^{2-} — einem Mechanismus zur nachhaltigen Erzeugung von $\text{e}_{\text{aq}}^{\bullet-}$ mit erheblichem Potential für chemische Applikationen, wie im folgenden Kapitel gezeigt wird.

3.1.3 Photoionisierung des Ascorbat-Dianions mit UV-A-Strahlung (Publ. B)

Dieses Kapitel stellt die Photoionisierung des Ascorbat-Dianions Asc^{2-} mit einer attraktiven Wellenlänge im UV-A (355 nm) vor. Neben der gründlichen Aufklärung des Ionisierungsmechanismus wird die Entwicklung dieser Ionisierung in ein Routineverfahren zur Untersuchung von Radikalanionen sowie zum reduktiven Schadstoffabbau präsentiert.

Praktisch alle Anwendungsbeispiele zur Ausnutzung der herausragenden Reduktionskraft von $\text{e}_{\text{aq}}^{\bullet-}$ (vgl. Kapitel 3.1.1) mussten bislang auf UV-C-Strahlung oder Radiolyse zur Erzeugung des Superreduktionsmittels $\text{e}_{\text{aq}}^{\bullet-}$ zurückgreifen. Während die Vorteile von UV-A-Strahlung oder sichtbarem Licht gegenüber UV-C-Strahlung bereits in Kapitel 3.1.1 erläutert wurden (Durchdringung der Matrix; grundsätzliche Möglichkeit der Nutzung der Sonne als Strahlungsquelle), soll an dieser Stelle ein kurzer Vergleich mit der Radiolyse erfolgen. Die Radiolyse ist ein effizientes Mittel um $\text{e}_{\text{aq}}^{\bullet-}$ aus Wasser selbst freizusetzen, also genau wie lichtinduzierte Photoionisierungen in der Lage $\text{e}_{\text{aq}}^{\bullet-}$ zu produzieren. Allerdings entstehen bei der Radiolyse von Wasser auch einige andere reaktive Intermediate wie Wasserstoff- oder Hydroxylradikale,^[1] die das jeweilige System verkomplizieren. Darüber hinaus geht von der Erzeugung ionisierender Strahlung ein erhebliches Gefahrenpotential aus und die instrumentelle Realisierung der Radiolyse ist aufwendiger als jene zur Erzeugung von UV-A-Strahlung mittels Laser.

In der Literatur finden sich zwar Moleküle wie beispielsweise 4,4'-Dimethoxystilben,^[113] NADH^[37] oder Pyren-Derivate,^[40] deren UV-A-Bestrahlung zur Freisetzung von solvatisierten Elektronen führt, jedoch verursachen die begleitenden radikalischen Produkte dieser Photoio-

nisierungen entweder durch ihre Reaktivität oder ihre starke Absorption im sichtbaren Spektralbereich Probleme. Wie die nachfolgenden Untersuchungen darlegen, treten bei der Verwendung des bioverfügbaren, außerordentlich günstigen Asc^{2-} als Elektronenvorläufer keine derartigen Komplikationen auf.

Das transiente Absorptionsspektrum einer alkalischen Ascorbatlösung besteht direkt nach einem UV-A-Laserpuls (355 nm) aus der Überlagerung von zwei Absorptionsbanden (Abb. 3.3, links). Die erste, mit einem Maximum bei 720 nm und einer Ausdehnung über den ganzen sichtbaren Bereich, gehört eindeutig zum hydratisierten Elektron $\text{e}_{\text{aq}}^{\bullet-}$ ^[1]. Die zweite, welche um 360 nm zentriert ist, wird vom Ascorbatradikal $\text{Asc}^{\bullet-}$ hervorgerufen; denn sie ist identisch mit den Signalen, die beobachtbar sind, wenn Asc^{2-} mit 308 nm photoionisiert wird (Kapitel 3.1.2) oder wenn Ascorbat verwendet wird, um oxidierende Radikale zu löschen (Kapitel 3.4.2). Zur Extraktion des Spektrums von $\text{Asc}^{\bullet-}$ aus den transienten Absorptionen wurde ein im gleichen Medium unabhängig erhaltenes Elektronenspektrum (durch die Ionisierung des Lösungsmittels mit einem intensiven Laserpuls der Wellenlänge 266 nm)^{[114][B]} verwendet und skaliert abgezogen.

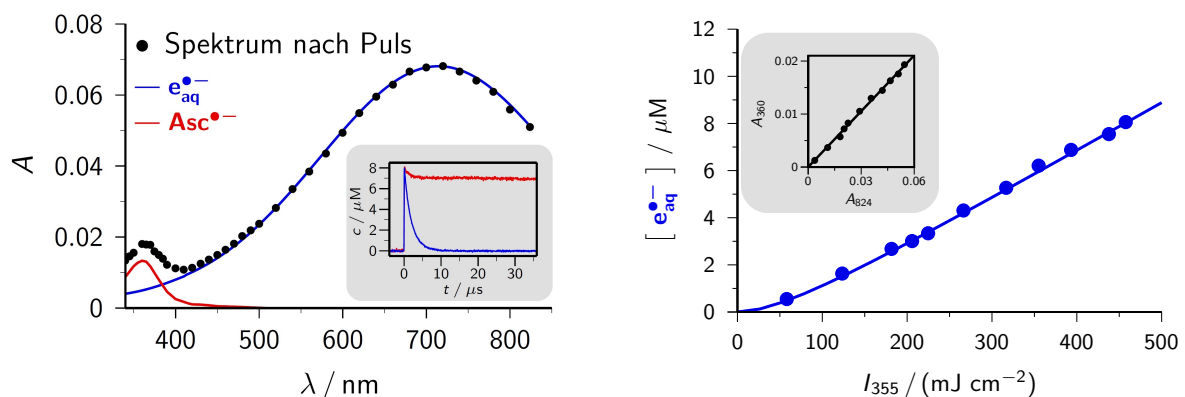


Abb. 3.3: UV-A-Photoionisierung (355 nm) einer Ar-gesättigten Lösung von Asc^{2-} (5 mM) bei pH 12,7. Links: Die Hauptabbildung zeigt die Zerlegung des Absorptionsspektrums direkt nach einem intensiven Laserpuls (Punkte) in die Beiträge von $\text{e}_{\text{aq}}^{\bullet-}$ (blaue Kurve) und $\text{Asc}^{\bullet-}$ (rote Kurve). Exemplarische Konzentrationsverläufe von $\text{e}_{\text{aq}}^{\bullet-}$ und $\text{Asc}^{\bullet-}$ sind im Einschub dargestellt. Rechts: Abhängigkeit der Elektrolytarausbeute von der Laserintensität mit Fit für biphotonisches Ionisierungsmodell^[46] (Hauptabbildung). Abhängigkeit der intensitätsabhängigen Absorptionen bei 824 nm ($\text{e}_{\text{aq}}^{\bullet-}$ absorbiert) und 360 nm ($\text{e}_{\text{aq}}^{\bullet-}$ und $\text{Asc}^{\bullet-}$ absorbieren), welche einen linearen Zusammenhang zeigt (Einschub).

Das übergeordnete Diagramm in Abb. 3.3 (rechts) stellt die Abhängigkeit der Elektrolytarausbeute von der Laserintensität dar. Diese Intensitätsabhängigkeit zeigt nur eine geringfügige Aufwärtskrümmung im Anfangsbereich, jedoch charakterisiert der negative Achsenabschnitt des Fits mit einer Geraden^[115] die Ionisierung als biphotonischen Mechanismus. Der überaus kleine molare Absorptionskoeffizient von Asc^{2-} bei der Anregungswellenlänge ($\epsilon_{355} \approx 40 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) lässt vermuten, dass diese Photoionisierung sehr ineffizient ist. Allerdings können unter unseren Bedingungen bis zu $8 \mu\text{M}$ $\text{e}_{\text{aq}}^{\bullet-}$ durch einen Laserpuls freigesetzt

werden. Das ist vergleichbar mit der Elektronenausbeute bei einem typischen pulsradiolytischen Experiment.^[1]

Die Linearität der Auftragung (Einschub in Abb. 3.3, rechts) der Absorptionen bei 360 nm ($\text{Asc}^{\bullet-}$ und $\text{e}_{\text{aq}}^{\bullet-}$) gegen die bei 824 nm (nur $\text{e}_{\text{aq}}^{\bullet-}$) spricht, zusammen mit der Abwesenheit weiterer Spezies im transienten Spektrum, klar für eine stöchiometrische Äquivalenz zwischen $\text{e}_{\text{aq}}^{\bullet-}$ und $\text{Asc}^{\bullet-}$, was wiederum die Bestimmung des Extinktionskoeffizienten von $\text{Asc}^{\bullet-}$ mit jenem von $\text{e}_{\text{aq}}^{\bullet-}$ $\epsilon_{824} \approx 16900 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ als Referenz ermöglicht. Das Ergebnis, $\epsilon_{360} \approx 4500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, stimmt perfekt mit dem des vorangehenden Kapitels überein.

Abschließend illustriert der Einschub von Abb. 3.3 (links) die Zeitabhängigkeit der Konzentrationen von $\text{Asc}^{\bullet-}$ und $\text{e}_{\text{aq}}^{\bullet-}$. Letztere Spezies klingt innerhalb von $10 \mu\text{s}$ vollständig ab, während $[\text{Asc}^{\bullet-}]$ durch Rekombination mit $\text{e}_{\text{aq}}^{\bullet-}$ um etwa 10 % abnimmt und dann konstant bleibt. Die Zeitabhängigkeit von $\text{e}_{\text{aq}}^{\bullet-}$ ist ununterscheidbar von einem monoexponentiellen Abklingen; ein Fit zeigte eine Lebenszeit von knapp $2 \mu\text{s}$ an. Das ist lang genug, um $\text{e}_{\text{aq}}^{\bullet-}$ effizient mit einem Additiv A unter Bildung eines Radikalanions $\text{A}^{\bullet-}$ reagieren zu lassen.

Die vorteilhaften Charakteristika dieser Photoionisierung — ein im Sichtbaren nahezu transparentes, praktisch stabiles begleitendes Produkt, und die Möglichkeit der Erzeugung definierter Elektronenkonzentrationen durch UV-A-Bestrahlung — erlauben nicht nur die Ermittlung kalibrierter Spektren diverser Radikalanionen[‡] und die Untersuchung ihrer Photochemie (vgl. Kapitel 3.3.4), sondern auch, wie nachfolgend belegt wird, den nachhaltigen Abbau von halogenierten Schadstoffen.

Um den Wert der „Ascorbatmethode“ als $\text{e}_{\text{aq}}^{\bullet-}$ -Quelle für umweltrelevante Anwendungen zu demonstrieren, haben wir die Detoxifizierung der gängigen Modellsubstanz Chloracetat^[1,8] ClAc^- untersucht. ClAc^- reagiert schnell mit dem Superreduktionsmittel $\text{e}_{\text{aq}}^{\bullet-}$, wobei ein dissoziativer Elektronentransfer stattfindet ($\text{ClCH}_2\text{COO}^- + \text{e}_{\text{aq}}^{\bullet-} \rightarrow \text{Cl}^- + \bullet\text{CH}_2\text{COO}^-$)^[1]. Eine Stern–Volmer-Analyse der Elektronenlebenszeit als Funktion der Konzentration von ClAc^- lieferte unter unseren Bedingungen eine Geschwindigkeitskonstante der Löschung von $1,3 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Die Umrechnung von diesem Ergebnis und dem Literaturwert auf unendliche Verdünnung (Ionenstärke null) mit der Brønsted–Bjerrum Gleichung^[1] lieferte praktisch identische Werte.

Die lange Lebenszeit von $\text{e}_{\text{aq}}^{\bullet-}$ in diesem System (eine Größenordnung länger als in Kapitel 3.3.5) erlaubt selbst bei geringen ClAc^- -Konzentration eine sehr hohe Dehalogenierungseffizienz. Dies veranlasste uns dazu, den Schadstoffabbau im Labormaßstab zu untersuchen. Dazu wurde eine Lösung mit Asc^{2-} und ClAc^- für 15 Minuten mit einem 355 nm-Laser bestrahlt und das Reaktionsgemisch mit Hilfe der ^1H -NMR-Spektroskopie untersucht. Dadurch konnten nicht nur das Ausmaß des Schadstoffabbaus quantifiziert werden, sondern es konnten auch aus den Hauptprodukten Rückschlüsse auf den Reaktionsmechanismus gezogen werden.

[‡]In diesem Teilprojekt wurden in Zusammenarbeit mit Herrn Marcel Brautzsch auch zahlreiche Radikalanionen untersucht, die nur schwierig durch übliche photochemische Techniken zugänglich sind (siehe Publ. B).

Die Bestrahlung verringerte die Menge an ClAc^- um 76 % und jene von Asc^{2-} um 90 % (Abb. 3.4, links), wogegen Kontrolleexperimente sicherstellten, dass ClAc^- unter unseren Bestrahlungsbedingungen nicht zersetzt wird, wenn kein Asc^{2-} vorhanden ist. Als die beiden Hauptprodukte konnten eindeutig Essigsäure (Aa) und Bernsteinsäure (Sa) identifiziert werden. Unter Berücksichtigung der Anzahl der beobachteten Protonen in jeder Verbindung enthielten die Integrale der Signale, dass 53 % der Acetatradikale zu Sa dimerisieren und 19 % zu Aa umgewandelt werden. Die Bildung dieser Produkte ist aus Untersuchungen mit dem UV-C/Sulfit-Prozess^[8] zur Erzeugung von $\text{e}_{\text{aq}}^{\bullet-}$ bekannt; allerdings war dort die Ausbeute von Aa wesentlich höher als die von Sa. Wir führen den Vorzug der Dimerisierung auf die durch die hohe Energiedichte unseres Lasers hervorgerufene hohe Radikalkonzentration bei den Experimenten zurück.

Der rechte Teil von Abb. 3.4 fasst die Reaktionswege zu den beiden Hauptprodukten zusammen. Das Ascorbat-Monoanion, welches zum Beginn des Experiments unter unseren Bedingungen (pH 12,7) in Konzentrationen von etwa 1 mM vorliegt, ist als hervorragender Wasserstoffatom-Donor bekannt und demnach die plausibelste Spezies für die Umwandlung des Acetatradikals in das diamagnetische Acetat-Anion.

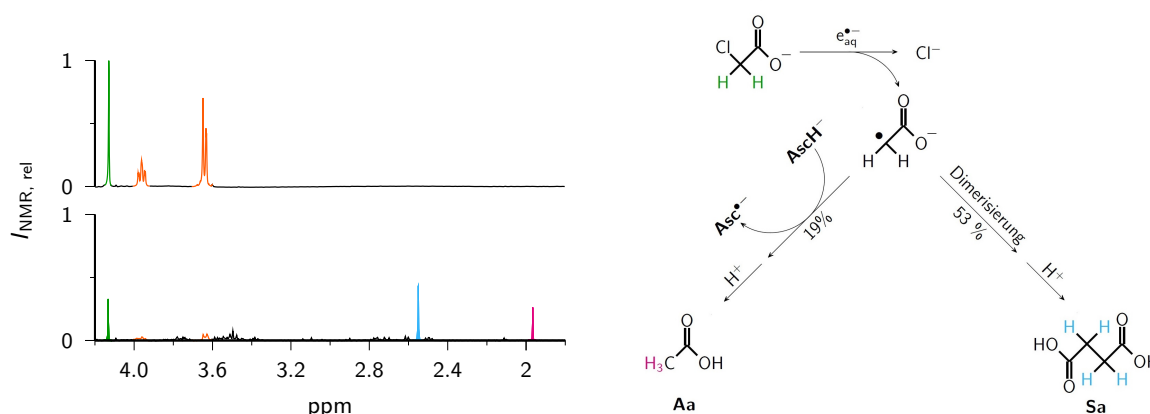


Abb. 3.4: Dechlorierung von ClAc^- durch mit der Ascorbatmethode erzeugte $\text{e}_{\text{aq}}^{\bullet-}$. Links: ^1H -NMR-Spektren einer wässrigen Lösung von 10 mM Asc^{2-} und ClAc^- vor (oben) und nach (unten) 355 nm-Laserbestrahlung; beide Spektren wurden nach gleicher Aufarbeitung vermessen (Ansäuern auf pH \approx 1) und sind mit gleicher Skalierung gezeigt. Rechts: Reaktionswege zu den beiden Hauptprodukten Aa und Sa. Es wird die gleiche Farbkennzeichnung für die jeweiligen Protonen in den Spektren und im Schema verwendet: grün, Chloressigsäure; orange, Ascorbinsäure; pink, Essigsäure; blau, Bernsteinsäure. Für Details wird auf den Text und Publ. B verwiesen.

Wie bereits im Ausschnitt des NMR-Spektrums in Abb. 3.4 angedeutet ist, gibt es bei dieser Dehalogenierung weitere Nebenprodukte mit komplizierten Spektren, die aufgrund des Mangels an Referenzsubstanzen nicht weiter untersucht wurden. Dennoch verdeutlichen die hier gezeigten Resultate, dass die Ascorbatmethode imstande ist, chlorierte organische Verbindungen unter Verwendung von UV-A-Strahlung effizient zu entgiften.

Zusammenfassend wurde durch diese Arbeiten deutlich, dass das Ascorbat-Dianion Asc^{2-} eine saubere Quelle zur Erzeugung hydratisierter Elektronen $\text{e}_{\text{aq}}^{\bullet-}$ durch UV-A-Photoionisierung

ist. Bei der Anwendung dieser Ionisierung zur Untersuchung von Radikalanionen vergleicht sich die Einfachheit des experimentellen Vorgehens mit dem der Pulsradiolyse; darüber hinaus sind als wesentliche Vorteile der Ascorbatmethode die kostengünstige instrumentelle Realisierbarkeit sowie die geringeren Sicherheitsanforderungen zu nennen. Zur Verdeutlichung eines weiteren Anwendungsbereichs wurde die Ausnutzung der UV-A-Photoionisierung von Asc^{2-} zum reduktiven Schadstoffabbau validiert; es ist sogar vorstellbar, dass dieses Verfahren für chemische Synthesen eingesetzt wird, die einen dissoziativen Elektronentransfer beinhalten^[116].

3.2 Zyklische Ionisierung eines Elektronendonors (vgl. Publ. A, C, D)

3.2.1 Einführung

Die direkte Photoionisierung von Elektronendonoren durch die Absorption von UV-Strahlung (siehe Kapitel 3.1.1) ist schon seit langem bekannt. Obwohl es naheliegend erscheint, ein besonders gut ionisierbares Molekül in einem weiteren Reaktionsschritt zu regenerieren und dadurch praktisch nur einen Opferdonor D_{sac} zu verbrauchen, wurden solche zyklischen Photoionisierungen bislang kaum untersucht. Solange nur ein günstiger Opferdonor stöchiometrisch verbraucht wird, hat dieses Vorgehen den erheblichen Vorteil, dass das Molekül, welches tatsächlich das Superreduktionsmittel $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ freisetzt, ohne große Rücksicht auf die Kosten hinsichtlich Photoionisierungswellenlänge und -quantenausbeute optimiert werden kann. Damit dieses nachhaltige Konzept sein Potential entfalten kann, sind umfangreiche mechanistische Untersuchungen nötig, denn es müssen für jedes Katalysesystem parasitäre Nebenreaktionen ausgeschlossen werden, um möglichst hohe Umsatzzahlen ("turnover number", TON) zu gewährleisten.

Durch sorgfältige Studien zur Photoionisierung der Substrate Tris(2,2'-bipyridin)-ruthenium(II)^[59,117,118] ($[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$) und N-Methylacridon^[60] konnten durch Goetz *et al.* erstmalig zyklische Ionisierungen von Elektronendonoren unzweifelhaft nachgewiesen werden (Abb. 3.5). Bei beiden Katalysesystemen wird der Elektronendonator zunächst durch die konsekutive Absorption von zwei UV-A-Photonen (355 nm) ionisiert, wobei das hydratisierte Elektron und formal das Radikalkation des Donors ($D^{\bullet+}$) entstehen. Anschließend wird $D^{\bullet+}$ durch ein weiteres Photon angeregt und mit Hilfe eines Opferdonors, der aufgrund der kurzen Lebenszeit von angeregtem $D^{\bullet+}$ in hohen Konzentrationen vorliegen muss, wieder zu D reduziert. Für diese nachgelagerten Photoreduktionen konnten sogar sehr schwach reduzierend wirkende Opferdonoren verwendet werden (Wasser,^[59,117,118] Alkohole^[118] bzw. SDS^[60]). Während der Experimente an den beiden Systemen konnten die Katalysatoren nur in ihren drei am Ionisierungsmechanismus beteiligten Formen detektiert werden (Grundzustand, angeregter Zustand, einelektronenoxidierte Form; siehe Abb. 3.5); demgemäß ist von einer sehr hohen Stabilität der Katalysesysteme auszugehen.

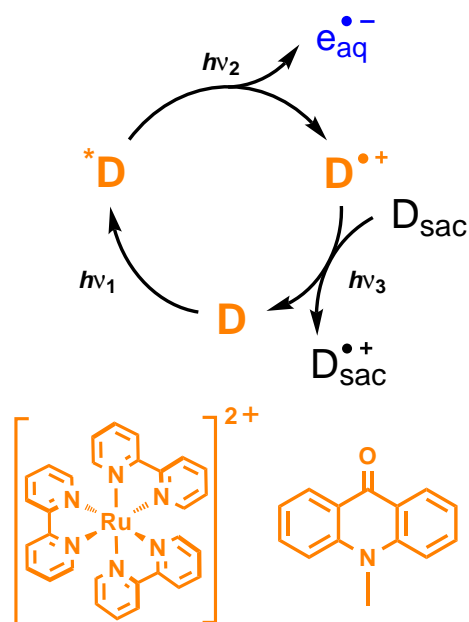


Abb. 3.5: Zyklischer Photoionisierungsmechanismus eines Elektronendonors D zusammen mit den bereits früher in unserer Gruppe gefundenen Beispielen^[59,60,117,118]. Weitere Erläuterungen siehe Text.

Neben der bereits bekannten Ausnutzung einer Photoreduktion zur Regeneration eines photoionisierbaren Elektronendonors, ist auch die Verwendung einer thermischen Reduktion denkbar. Bei letzterem Vorgehen ist zwar ein wesentlich reaktiverer Opferdonor erforderlich, da die energetischen Anforderungen der Reduktion nicht durch die Anregungsenergie von D^{*+} herabgesetzt werden, aber es wird die Anzahl der verbrauchten Photonen des Katalysezyklus auf ein Minimum reduziert, sodass bei einer gegebenen Bestrahlungsintensität die Photonen effizienter dem Ionisierungsschritt zur Verfügung stehen.

Die Reaktionssequenz Photoionisierung eines Elektronendonors gefolgt von der Reaktion des daraus resultierenden Radikals mit einem Reduktionsmittel wurde in der Vergangenheit bereits ausgenutzt, um die Kinetik der Reparatur von Coumarinradikalkationen^[42,119] oder des α -Tocopheroxy-Radikals^[67,120] zu untersuchen. Da bei diesen Studien nicht die effiziente Erzeugung von $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ über Katalysezyklen im Mittelpunkt stand, wurden keine umfangreichen mechanistischen Aufklärungen zur Stabilität der Systeme durchgeführt (vgl. Publ. A oder Ref.^[59,60,117,118]). Demnach muss davon ausgegangen werden, dass sich diese Systeme nicht zur effizienten Ionisierung eines Elektronendonors über Katalysezyklen eignen.

In den folgenden Kapiteln werden die ersten Beispiele zur effizienten zyklischen Elektronendonorphotoionisierung mit der quantitativen Zurückgewinnung des Katalysators durch thermische Reduktion des paramagnetischen Ionisierungs(neben)produkts präsentiert. Diese Untersuchungen legen den Grundstein für nachhaltige Photoionisierungen über derartige Katalysezyklen.

Bis die Optimierung zyklischer Akzeptorphotoionisierungen (Kapitel 3.3) so weit voranschreitet, dass nicht-gepulste Lichtquellen zur Erzeugung von $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ ausreichen, haben zyklische Elektronendonorphotoionisierungen ein höheres Anwendungspotential, da, wie insbesondere Kapitel 3.2.2 zeigt, der Elektronendonor innerhalb eines Laserpulses der Wellenlänge 355 nm sehr hohe Konzentrationen des Superreduktionsmittels $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ freisetzen kann und der Katalysator in der Dunkelperiode quantitativ regeneriert wird.

3.2.2 Erster Katalysezyklus über einen Elektronendonator mit nachgelagerter thermischer Reduktion am Beispiel des 9-Anthrolats (Publ. A)

Dieses Projekt beschreibt die detaillierte Untersuchung der Photoionisierung des 9-Anthrolat-Ions (AOL^-) mit naher UV-Strahlung (355 nm). Der nachhaltige Opferdonor Asc^{2-} überführt das Ionisierungsprodukt, das Anthroxylradikal AOL^\bullet , durch einen thermischen Elektronentransfer wieder in AOL^- und verwandelt damit den Mechanismus in einen effizienten Katalysezyklus (Abb. 3.6) zur Erzeugung des Superreduktionsmittels $\text{e}_{\text{aq}}^{\bullet-}$.

Die Wahl des Redoxkatalysators fiel aus drei Gründen auf das 9-Anthrolat-Ion. Erstens sind hydroxy-substituierte Aromaten und ihre Anionen ausgezeichnete Elektronendonoren, was aus thermodynamischer Sicht deren Photoionisierung erlaubt; zweitens sind ihre deprotonierten Formen aufgrund ihrer Wasserlöslichkeit sowie der Tatsache, dass bei den Anionen im Gegensatz zu den neutralen Stammverbindungen keine O–H-Bindungshomolyse als Konkurrenzreaktion zur Ionisierung auftreten kann,^[121] sehr interessant; und drittens verursacht das Anthracen-Grundgerüst im 9-Anthrolat nicht nur eine Rotverschiebung des Absorptionsspektrums, sondern auch eine Absenkung der Ionisierungsenergie im Vergleich zum bereits untersuchten Phenolat^[121,122] und 2-Naphtholat^[35], sodass die Voraussetzungen für eine Ionisierung mit energieärmerer Strahlung geschaffen sind.

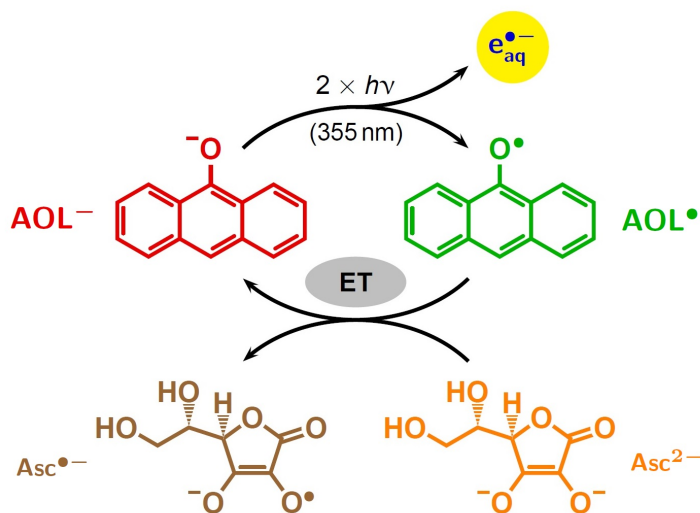


Abb. 3.6: Mechanismus der Photoionisierung des 9-Anthrolat-Ions (AOL^-) in Gegenwart vom Ascorbat-Dianion Asc^{2-} als Opferdonor. Das durch Photoionisierung gebildete Anthroxylradikal (AOL^\bullet) wird durch einen thermischen Elektronentransfer (ET) von Asc^{2-} wieder in AOL^- überführt, sodass die Elektronenausbeute praktisch nur durch den Opferdonor begrenzt ist.

Abb. 3.7 geht näher auf den Photoionisierungsmechanismus ein. Zur Mechanismusaufklärung haben wir parallel die Intensitätsabhängigkeiten der Elektronenkonzentration und der Lumineszenz, welche die Konzentration des ersten angeregten Zustands $\text{S}_1(\text{AOL}^-)$ widerspiegelt, vermessen. Anhand der Elektronenausbeuten wird sofort klar, dass bei hohen Laserintensitäten nahezu quantitativer Umsatz erreicht wird.

Während eine Bestimmung der Photonizität dieser Ionisierung nur mit der Analyse der

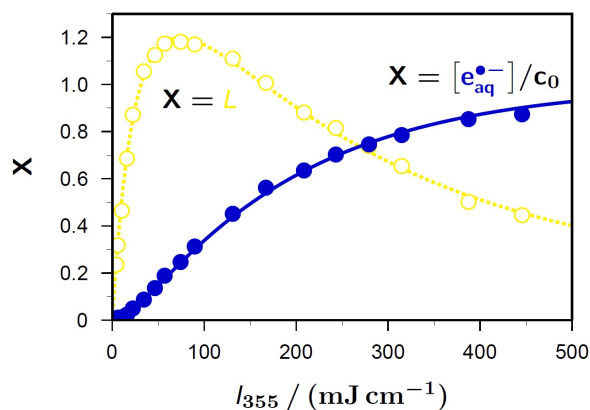


Abb. 3.7: Abhängigkeit der $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ -Konzentration relativ zur Ausgangskonzentration des Katalysators c_0 (blaue ausgefüllte Kreise und durchgezogene Linie) sowie der integrierten Lumineszenz L (gelbe offene Kreise und gestrichelte Linie) von der Laserintensität I_{355} . Mit 355 nm wird AOL^- zunächst in den S_2 -Zustand angeregt. Für experimentelle Details und die Fitfunktionen wird auf Publ. A verwiesen.

Elektronenausbeuten bei geringen Laserintensitäten^[115] schwierig wäre, da die für biphotonische Ionisierungen charakteristische Aufwärtskrümmung schwach ausgeprägt ist (vgl. blaue Messdaten in Abb. 3.7), gibt die gleichzeitige Betrachtung von $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ und der Lumineszenz genauen Aufschluss über den Mechanismus. Bei einer monophotonischen Ionisierung ist der S_1 -Zustand lediglich ein Produkt einer Parallelreaktion; die Intensitätsabhängigkeit der S_1 -Konzentration, welche durch die Lumineszenz zugänglich ist, müsste demnach streng proportional zu jener von $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ sein. Bei einer biphotonischen Ionisierung hingegen ist der S_1 -Zustand das Intermediat einer konsekutiven Photoreaktion; die S_1 -Konzentration muss in diesem Fall bei ansteigender Laserintensität durch ein Maximum laufen. Letzterer Fall wird durch die Verläufe der Intensitätsabhängigkeiten in Abb. 3.7 eindeutig bestätigt. Im Einklang damit konnten wir beide Datensätze mit einem ausschließlich biphotonischen Ionisierungsmodell simultan beschreiben.

Durch Konzentrationsvariationen und pH-abhängige Messungen mit dem Opferdonor Ascorbat konnten wir zeigen, dass das Radikal AOL^\bullet mit dem Ascorbat-Dianion (Asc^{2-}), aber nicht mit dem weniger reaktiven Monoanion (HAsc^-) reagiert. Die bimolekulare Geschwindigkeitskonstante dieser Zurückgewinnung unseres Katalysators konnte mit $6,8 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bestimmt werden.

In Abb. 3.8 ist der Einfluss des Opferdonors Asc^{2-} auf ein komplexes Experiment zur Photoionisierung von AOL^- mit zwei UV-A-Laserpulsen gezeigt. Unabhängig vom Opferdonor wird durch den ersten Puls die identische Menge an $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ (etwa 85% der anfänglichen Katalysatorkonzentration) freigesetzt, womit die Umwandlung von AOL^- in AOL^\bullet verbunden ist. In Abwesenheit von Asc^{2-} tritt geringfügig Rekombination von $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ und AOL^\bullet unter AOL^- -Rückbildung auf. Im Gegensatz dazu konkurriert bei Asc^{2-} -Zugabe die Regeneration von AOL^- durch den Opferdonor mit der unerwünschten Rekombination und recycelt den Katalysator unter unseren Bedingungen nahezu vollständig (Abb. 3.8, rechts).

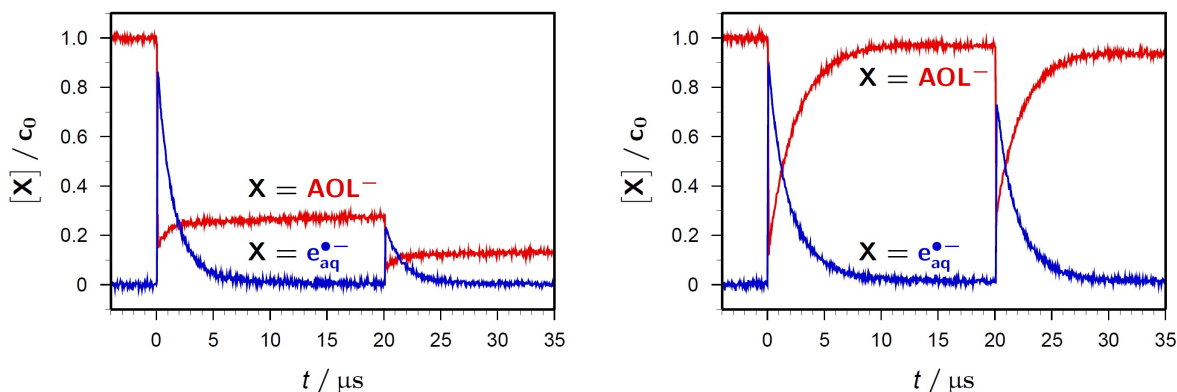


Abb. 3.8: Konzentrationsverläufe von $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ (blau) und AOL^- (rot) während der Zweipuls-laserblitzlicht-photolyse (beide Laserpulse mit 355 nm) einer sauerstofffreien Lösung von AOL^- bei pH 12,4 ohne (links) bzw. mit 0,6 mM Asc^{2-} (rechts). Zeitverzögerung zwischen den Pulsen: 20 μs ; erster Puls: 437 mJ cm^{-2} ; zweiter Puls: 308 mJ cm^{-2} . Weitere Erläuterungen siehe Text.

Der zweite Laserpuls wirkt schließlich auf das jeweils noch vorhandene AOL^- . Im Einklang mit den vor ihm vorhandenen relativen AOL^- -Konzentrationen liefert dieser Puls die dreifache Menge an $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$, wenn die Lösung Asc^{2-} enthält. In Abwesenheit von Asc^{2-} übersteigt die Gesamtmenge an freigesetztem $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ nur knapp die des Katalysators AOL^- (dieser untergeordnete Effekt rührt von der beschriebenen Rekombination her), in Gegenwart des Opferdonors Asc^{2-} dagegen um mehr als 60 %. Diese Zweipuls-experimente weisen den zyklischen Charakter des Ionisierungsmechanismus unzweifelhaft nach.

In einem gerade abgeschlossenen Projekt^[123] konnten wir diesen neuartigen Mechanismus durch den Austausch des Katalysators weiter optimieren, sodass er sogar vollständig mit grünem Licht auskommt und bei physiologischen pH-Werten eingesetzt werden kann. Mit jenem System konnten wir das Superreduktionsmittel $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ zum katalytischen Schadstoffabbau im Labormaßstab (mit einer TON von 114) nutzen.

3.2.3 Zyklische Photoionisierung des Rotweinantioxidans Resveratrol (Publ. C, D)

Die Photoionisierung des Rotweinantioxidans Resveratrol (ResOH) ist, gekoppelt mit der (thermischen) Reparatur des Phenoxyradikals (ResO^{\bullet}) durch einen Opferdonor wie beispielsweise das Ascorbat-Monoanion (HAsc^-), eine zyklische Ionisierung eines Elektronendonors (Abb. 3.9) und damit in den Grundzügen (der Effekt der *cis-trans*-Isomerisierung von ResOH wird in Publ. C diskutiert) identisch mit dem Mechanismus im vorangehenden Kapitel, welches den Katalysezyklus über das 9-Anthrolat-Ion beschreibt. Allerdings zeichnet sich die ResOH -Photoionisierung nicht etwa durch eine besonders hohe Bruttoeffizienz der Erzeugung von $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ aus,

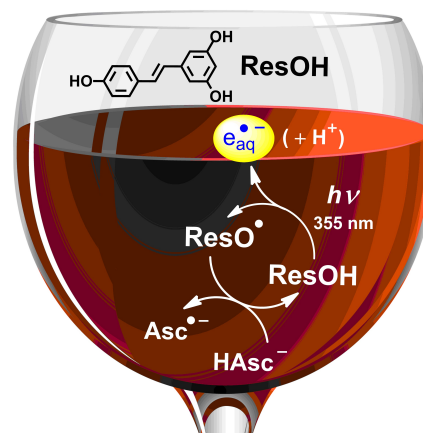


Abb. 3.9: Strukturformel und zyklische Photoionisierung des Rotweinantioxidans Resveratrol.

sondern durch die Möglichkeit ResO^\bullet — das Produkt von Radikalabfangreaktionen des „Wundermoleküls“ ResOH ^[124] — direkt, d.h. ohne bimolekularen Zwischenschritt, zu erzeugen (für Erläuterungen zu den grundsätzlich verwendeten indirekten Erzeugungsmethoden wird auf Kapitel 3.4.1 verwiesen). Die Entdeckung dieser direkten Erzeugungsmethode ermöglichte es uns, fundamentale Eigenschaften des biologisch bedeutsamen Radikals^[125,126] detailliert zu untersuchen.

Während sich dieser Teil der Dissertation ausschließlich der Analyse des Photoionisierungsschrittes von ResOH mit naher UV-Strahlung (355 nm) widmet, beschäftigt sich Kapitel 3.4 ausführlich mit der Regeneration des Rotweiantioxidans durch einen Opferdonor. Letzterer Schritt verdient in diesem Fall ein eigenes Kapitel, da die „Reparatur“ des Phenoxyradikals ResO^\bullet weitreichende Implikationen hat, wenn der Opferdonor ein typisches Co-Antioxidans (z.B. Vitamin C oder Vitamin E) ist. Für nähere Erläuterungen zu Reparaturreaktionen wird auf die Kapitel 3.4.1 und 4.3 verwiesen.

Die Laserblitzlichtphotolyse (355 nm) von ResOH in neutraler wässriger Lösung verursacht merkliche Photoionisierung, wie es durch die charakteristische Absorption von $\text{e}_{\text{aq}}^{\bullet-}$ und das Unterdrücken dessen Absorptionssignale durch den selektiven Elektronenfänger N_2O deutlich wird (siehe Einschub von Abb. 3.10, rechts). Die verbleibenden transienten Absorptionen sind im linken Teil von Abb. 3.10 gezeigt; neben einer intensiven, um 410 nm zentrierten Absorptionsbande gibt es eine schwächere strukturierte Bande mit Maxima bei 650 und 720 nm. Die Intensitäten dieser Peaks sind nicht nur zueinander streng proportional, sondern direkt nach dem Laserpuls sind sie auch proportional zur Absorption von $\text{e}_{\text{aq}}^{\bullet-}$ (Einschub von Abb. 3.10, links). Wie aus diesen Beobachtungen hervorgeht, ist das Spektrum im linken Teil von Abb. 3.10 einem einzigen Intermediat zuzuschreiben, welches außerdem aus dem gleichen angeregten Zustand wie $\text{e}_{\text{aq}}^{\bullet-}$ gebildet wird.

Dieses Intermediat kann nur ResO^\bullet sein, weil die Photoionisierung von ResOH zunächst das Radikalkation $\text{ResOH}^{\bullet+}$ liefert, welches durch Wasser instantan deprotoniert wird (Ref.^[127] und Kapitel 4.3). Außerdem stimmen Form und Position der Hauptabsorptionsbande perfekt mit der Literatur^[124,127,128] überein. Die wenig intensive Bande im Roten, die möglicherweise aus Empfindlichkeitsgründen in früheren Untersuchungen übersehen wurde, wird auch durch quantenmechanische Berechnungen bestätigt (Abb. 3.10, links). Obwohl diese Absorptionsbande wesentlich schwächer als die bei 410 nm ist, hat sie den Vorteil, dass sie ein direktes Beobachten der Konzentrationen von ResO^\bullet ermöglicht, da alle in dieser Arbeit zur Reparatur verwendeten Opferdonoren bzw. Co-Antioxidantien und deren Radikale in dieser Region völlig transparent sind, während diese Radikale (außer im Fall von Ascorbat) erheblich zu der Absorption bei 410 nm beitragen.

Die Aufwärtskrümmung im Anfangsbereich der Intensitätsabhängigkeit der Elektronenausbeute^[115] (Abb. 3.10, rechts) charakterisiert die ResOH -Photoionisierung eindeutig als bipho-

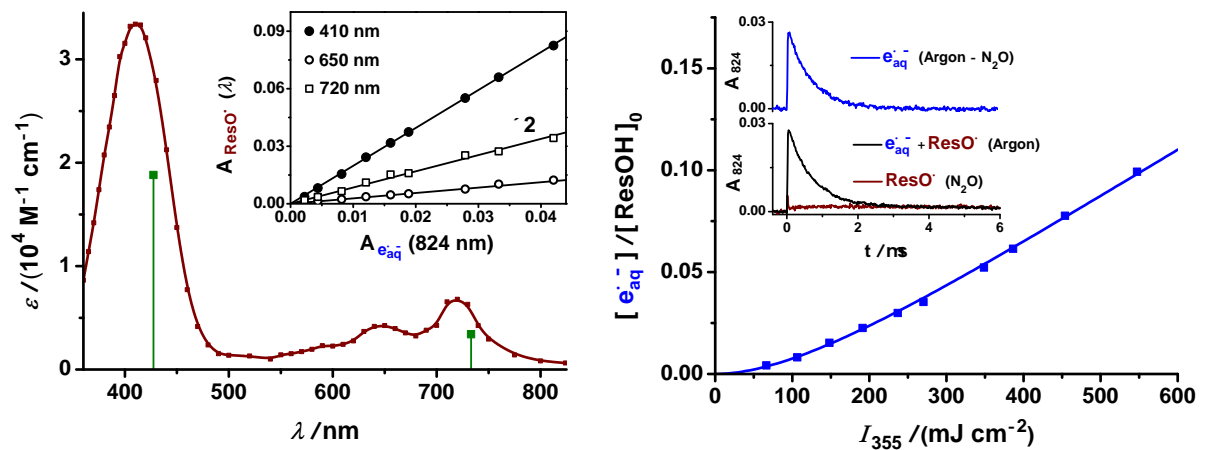


Abb. 3.10: UV-A-Photoionisierung (355 nm) von ResOH in wässriger Lösung bei pH 6,5. Links: Absorptionsspektrum vom Reaktionsprodukt ResO[•] mit vertikalen grünen Linien zur Veranschaulichung der berechneten Übergänge. Der Einschub zeigt die Absorptionen von ResO[•] bei den drei Maxima gegen die Absorption von e^{•-aq} bei einer Referenzwellenlänge bei verschiedenen Laserintensitäten. Rechts: Intensitätsabhängigkeit der e^{•-aq}-Erzeugung relativ zur Substratkonzentration [ResOH]₀. Im Einschub wird die Separation der Signale von ResO[•] und e^{•-aq} durch Differenzmessungen mit und ohne den selektiven Elektronenfänger N₂O veranschaulicht. Für Details wird auf Publ. C verwiesen.

tonischen Prozess. Wir haben keine Anzeichen für das Vorliegen eines Triplett-Zustands in der Reaktion gefunden und schlussfolgern demnach, dass der angeregte Singulett-Zustand S₁ (für den wir eine Lebenszeit von 36 ps bestimmt haben) das zweite Photon absorbieren muss. Alle diese Erkenntnisse sind mit den Resultaten von Femtosekunden-Experimenten in Acetonitril konsistent.^[127]

Weil die S₁-Lebenszeit wesentlich kürzer als die Dauer unserer Laserpulse (5 ns) ist, ist die Intensitätsabhängigkeit mit der Näherung eines schnellen vorgelagerten Gleichgewichts zwischen dem Grundzustand (in seinen beiden geometrischen Isomeren) und S₁ genau beschreibbar; das führt zu einem bereits im Rahmen meiner Bachelorarbeit aufgestellten Zweiparameter-Modell ($[\text{e}^{\bullet-}_{\text{aq}}]/c_0 = 1 - \exp\left(-\frac{aI^2}{1+bI}\right)$; für Erläuterungen wird auf Ref.^[46] verwiesen), welches nicht nur im Bereich geringer Intensitäten anwendbar ist, sondern auch für den gesamten Umsatzbereich gilt. Wie wir mit dem Modell und den Fitparametern abgeschätzt haben, muss die Quantenausbeute der Ionisierung durch das zweite Photon außerordentlich hoch sein (Details siehe Publ. C). Eine hohe Ionisierungsquantenausbeute erklärt auch, warum eine nennenswerte Menge an ResO[•] durch einen Laserpuls der Wellenlänge 355 nm erzeugt werden kann, obwohl die Lebenszeit des S₁ sehr kurz und der Extinktionskoeffizient des Grundzustands bei der Anregungswellenlänge klein ist. Aufgrund dieser Eigenschaft liefert die Freisetzung von e^{•-aq} aus ResOH einen geeigneten Zugang zu ResO[•] mit naher UV-Strahlung (355 nm), wo keines der verwendeten Co-Antioxidantien (siehe Kapitel 3.4) ionisierbar ist.

Berücksichtigt man, dass der übliche Zugang zu ResO[•] das Abfangen anderer Radikale R[•] durch ResOH ist,^[124,128–131] so wird ein immenser Vorteil der Ionisierungsmethode deutlich: In mikroheterogenen Systemen würde eine indirekte Methode stark von der Partitionierung von R[•] (bzw. dem Radikalvorläufer) und ResOH zwischen den Mikrophasen beeinflusst werden; die

direkte Erzeugungsmethode durch Photoionisierung generiert ResO^\bullet hingegen genau an der Stelle des Vorläufers ResOH , denn sie läuft innerhalb weniger Nanosekunden ohne bimolekularen Schritt ab, und ist dadurch in komplexeren Systemen einfach nachzuvollziehen. Diesen Umstand haben wir bereits ausgenutzt, um detaillierte Erkenntnisse zur Erzeugung von ResO^\bullet in Mizellen (Publ. C und Kapitel 4.3) und Cyclodextrinen (Publ. D) zu gewinnen, sowie um die Reparatur von ResO^\bullet durch ein hydrophiles Co-Antioxidans an der Phasengrenze zu studieren. Nachfolgend wird auf die Erzeugung von cyclodextrineingeschlossenem ResO^\bullet eingegangen, da dieses Teilprojekt vollständig abgeschlossen ist.

In Publ. D haben wir den Einfluss von natürlichen und hydroxypropylsubstituierten (HP) α - und β -Cyclodextrinen (CDs) auf die Photoionisierung von ResOH mit UV-A-Strahlung (355 nm) analysiert. Mit Hilfe der stationären Absorptionsspektroskopie wurde zunächst die Komplexierung von ResOH mit den CDs untersucht. Eine Analyse der Absorptionsänderungen mit der Benesi-Hildebrand-Methode^[132] zeigte, dass alle CDs einen 1:1 Komplex mit ResOH bilden und diente zur Bestimmung der Komplexierungskonstanten. Diese Voruntersuchungen erlaubten es uns standardisierte Bedingungen einzustellen, bei denen der Photoionisierungsvorläufer jeweils zu 95 % komplexiert vorliegt (eine quantitative Komplexierung wäre für alle CDs aus Löslichkeitsgründen nicht möglich).

Genau wie in homogener Lösung (vgl. Abb. 3.10) konnte die Photoionisierung von cyclodextrineingeschlossenem ResOH durch einen 355 nm-Laserpuls anhand der charakteristischen Absorption von $\text{e}_{\text{aq}}^{\bullet-}$ und durch Abfangexperimente mit dem Elektronenfänger N_2O nachgewiesen werden. Abb. 3.11 veranschaulicht die Intensitätsabhängigkeiten der Elektronenausbeute (relativ zur anfänglichen ResOH -Konzentration) in den vier CDs, die in diesem Projekt untersucht wurden, sowie in homogener wässriger Lösung als Referenz. Durch die Aufnahme von Differenzspektren in Ar- und N_2O -gesättigter Lösung wurde gezeigt,

dass das Spektrum von $\text{e}_{\text{aq}}^{\bullet-}$ nicht von den CDs beeinflusst wird, also die Quantifizierung der $\text{e}_{\text{aq}}^{\bullet-}$ -Konzentrationen immer auf die gleiche Weise (vgl. Publ. C) erfolgen kann. Während der qualitative Verlauf der Intensitätsabhängigkeiten (Abb. 3.11) und damit auch der Ionisierungsmechanismus unabhängig vom Medium ist, erhöht die CD-Komplexierung die Elektronenausbeute um einen Faktor von zwei bis vier.

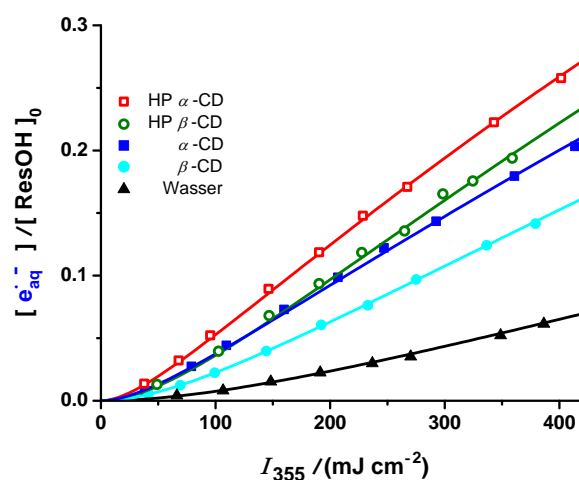


Abb. 3.11: Einfluss von Cyclodextrinen auf die UV-A-Photoionisierung (355 nm) von ResOH . Für die Diskussion der Daten und der Fitfunktionen wird auf den Text verwiesen.

Das bereits im Zusammenhang mit Abb. 3.10 angesprochene Zweiparameter-Modell für die biphotonische Ionisierung von ResOH konnten wir mit einem globalen Parameter für alle fünf Datensätze anwendend (Abb. 3.11), wobei für jedes System die separat bestimmte S_1 -Lebenszeit sowie der molare Absorptionskoeffizient des Grundzustands von ResOH eingehen, sodass lediglich ein frei wählbarer Fitparameter für jeden Datensatz verbleibt. Die einzige Unbekannte neben der Ionisierungsquantenausbeute ist der molare Absorptionskoeffizient des S_1 -Zustands, welcher jedoch in erster Näherung konstant sein sollte, da das Spektrum bei der Anregungswellenlänge ein Minimum aufweist.^[127] Eine genaue Betrachtung der Resultate des globalen Fits zeigte, dass sich der CD-Einfluss auf die biphotonische ResOH-Ionisierung ausschließlich auf die Verschiebung des Grundzustandsspektrums und die längere S_1 -Lebenszeit von komplexiertem ResOH (durch die Unterdrückung der geometrischen Isomerisierung durch die starren Container) zurückführen lässt, während der eigentliche Elektronenauswurf vom höher angeregten Zustand nahezu unabhängig vom Medium ist.

Die Messungen zum Absorptionsspektrum von ResO• zeigten, dass in Gegenwart von CDs die Form des Spektrums, lediglich mit einer leichten Rotverschiebung, erhalten bleibt, aber eine erhebliche Verringerung der molaren Absorptionskoeffizienten durch die Komplexbildung auftritt. Sehr ähnliche Auswirkungen hat die CD-Komplexbildung auf das Absorptionsspektrum des Grundzustands von ResOH.

Alle diese Experimente belegen, dass sich die ResOH-Photoionisierung hervorragend zur Erzeugung des Phenoxyradikals ResO• innerhalb eines Cyclodextrin-Käfigs eignet, wobei die Bruttoeffizienz der Photoionisierung von komplexiertem ResOH sogar wesentlich höher als jene von freiem ResOH ist. Diese direkte Erzeugungsmethode von komplexiertem ResO• ist besonders vielversprechend für Untersuchungen zur Reparatur des Radikals durch wasserlösliche Co-Antioxidantien wie Ascorbat an der Phasengrenze Cyclodextrin-Wasser (vgl. Kapitel 3.4.3). Derartige Studien können aussagekräftige Informationen über den Einfluss von Cyclodextrinen auf die Interaktionen von Antioxidantien liefern — ein Gebiet mit praktischer Bedeutung, wenn man bedenkt, dass sowohl Antioxidantien als auch Cyclodextrine weit verbreitete Lebensmittelzusatzstoffe sind.

3.3 Zyklische Ionisierung eines Elektronenakzeptors (vgl. Publ. E, F, B, G)

3.3.1 Einführung

Ähnlich wie bereits in Kapitel 3.2 zur Photoionisierung eines Elektronendonors ausgeführt, lässt sich durch den Zusatz geeigneter Opferdonoren D_{sac} auch die Photoionisierung eines Elektronenakzeptors A zu einem Katalysezyklus erweitern (Abb. 3.12). Bei diesen beiden grundlegenden Mechanismen zur zyklischen Photoionisierung wird als Bruttoreaktion der Opferdonor photoionisiert, obwohl er das Anregungslicht gar nicht absorbiert. Im Akzeptorkatalysezyklus wird das elektronisch angeregte Substrat (A^*) durch einen Elektronentransfer von D_{sac} reduktiv gelöscht und dadurch ein Großteil der Anregungsenergie im Radikalalanion $A^{\bullet-}$ gespeichert. Anschließend kann durch einen weiteren Absorptionsschritt $A^{\bullet-}$ unter Freisetzung von $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ photoionisiert werden, wobei gleichzeitig das Substrat zurückgewonnen wird (Abb. 3.12).

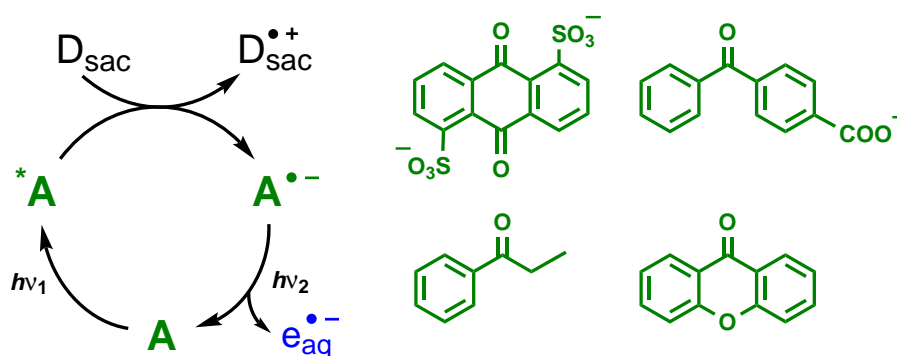


Abb. 3.12: Zyklischer Photoionisierungsmechanismus eines Elektronenakzeptors A zusammen mit den bereits früher in unserer Gruppe gefundenen Beispielen^[18–23]. Für weitere Details und Erklärungen wird auf den Text verwiesen.

Durch umfangreiche Vorarbeiten zur Photoionisierung aromatischer Carbonylverbindungen (siehe Abb. 3.12) konnte in unserer Gruppe der in diesem Kapitel beschriebene Mechanismus bereits mehrfach nachgewiesen werden.^[18–23] Nach der Anregung durch ein UV-Photon (≤ 355 nm) wurden bei diesen Beispielen die angeregten Triplett-Zustände durch Amine (Triethylamin bzw. 1,4-Diazabicyclo[2,2,2]octan), Methionin oder Sulfite-Ionen gelöscht. Grundsätzlich sind für diesen Katalysezyklus Substrate geeignet, welche eine hohe ISC-Quantenausbeute aufweisen, da die Reduktion eines Triplett-Zustands intrinsisch wesentlich effizienter ist als jene eines angeregten Singulett-Zustands. Triplett-Zustände leben nämlich um Größenordnungen länger als angeregte Singulett-Zustand,^[17] was bereits bei kleinen Konzentrationen des Opferdonors eine quantitative Löschung ermöglichen kann, und darüber hinaus ist die Effizienz der Radikalanionenbildung bei Triplett-Photoreaktionen erheblich größer als bei Singulett-Photoreaktionen^[133]. Bei den bereits bekannten Akzeptorkatalysezyklen^[18–23] war für den zweiten lichtgetriebenen Schritt, d.h. für die Freisetzung von $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ aus $A^{\bullet-}$, ein weiteres energiereiches Photon ($\leq 387,5$ nm) erforderlich.

Der in den vorstehenden Absätzen beschriebene Mechanismus hat nicht nur die offenkundigen Vorteile eines Katalysezyklus (einfache Optimierbarkeit des Katalysators, Verbrauch eines günstigen Opferdonors; vgl. Kapitel 3.2.1), sondern die Verwendung eines Radikalanions als Elektronenvorläufer anstelle eines angeregten Zustands bewirkt auch eine intrinsische Quantenausbeuteerhöhung um etwa eine Größenordnung, wie durch Goetz *et al.* mehrfach durch direkte Vergleiche nachgewiesen wurde.^[18,19,22,23] Die Ursache dieser Veränderung der Quantenausbeute ist ein zusätzlicher, mit der Ionisierung konkurrierender Deaktivierungsweg von angeregten Zuständen (über zweimaliges ISC), der bei Radikalanionen nicht auftritt.^[23]

Bei zweistufigen (bzw. biphotonischen) Photoionisierungen wird bei konstanter Bestrahlungsintensität die Absorptionswahrscheinlichkeit des zweiten Photons umso größer, je länger die Lebenszeit des Intermediats ist. Ein Radikalanion als photoionisierbare Zwischenstufe, wie es im Akzeptorkatalysezyklus vorliegt, ist aufgrund der Abwesenheit photophysikalischer Deaktivierungsprozesse wesentlich langlebiger als die häufig bei Photoionisierungen beteiligten angeregten Zustände. Demnach könnten zyklische Ionisierungen von Elektronenakzeptoren auch mit Lichtquellen realisierbar sein, die wesentlich geringere Strahlungsleistungen als ein gepulster Laser aufbringen.

Berücksichtigt man, dass das Emissionsmaximum der Sonne im grünen Spektralbereich liegt, so erscheinen für eine mögliche solare Anwendung diejenigen Mechanismen besonders vielversprechend, bei denen sowohl Radikalanionenerzeugung als auch -ionisierung mit je einem grünen Photon durchführbar sind. Der Zweiphotonenansatz über das Radikalanion scheint intrinsisch günstiger als die Verwendung einer monophotonischen Ionisierung eines stabilen Substrats; denn letztere ist aus thermodynamischen Gründen typischerweise nur mit UV-C-Strahlung realisierbar (Kapitel 3.1.1), welche vollumfänglich von der Ozonschicht absorbiert wird.

Nachfolgend werden die im Rahmen dieser Dissertation gewonnenen Resultate zur Radikalanionenphotoionisierung zusammengefasst. Ausgehend von dem ersten vollständig „grünen“ System (Kapitel 3.3.2) zeigt dieser Teil der Dissertation das enorme Potential von Arylradikalanionen für Grünlichtionisierungen (Kapitel 3.3.3 und 3.3.4), und wie diese Intermediate in „grüne“ Katalysezyklen integriert werden können (Kapitel 3.3.5), obwohl ihre Vorläufer nur im UV absorbieren. Neben grünen Photonen wird bei den optimierten Mechanismen zur Freisetzung des Superreduktionsmittels $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ ausschließlich der Opferdonor Ascorbat verbraucht, welcher nicht nur umweltfreundlich, sondern auch überaus günstig ist (als Nahrungsergänzungsmittel für wenige Euro pro Mol erhältlich).

3.3.2 Das erste vollständig „grüne“ System (Publ. E)

Publikation E ist das erste Beispiel der nachhaltigen Erzeugung des Superreduktionsmittels $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ durch einen mit grünem Licht betreibbaren Katalysezyklus. Nachhaltigkeit definiert sich dabei über die Wellenlänge des verwendeten Lichts (532 nm), welche praktisch mit dem Emissionsmaximum der Sonne übereinstimmt, sowie darüber, dass bei dem Mechanismus neben grünen Photonen lediglich ein bioverfügbarer Opferdonor verbraucht wird.

In diesem Projekt^{‡‡} fungierte das 2,2'-Bipyridin-Radikalanion als Elektronenvorläufer, wobei die Lebenszeit dieser Spezies durch die Verwendung der einelektronenreduzierten Form OER des beliebten Sensibilisators Tris(2,2'-bipyridin)-ruthenium(II) ($[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$)^[134] als sein „Container“ erheblich verlängert wird. Mit Hilfe der reduktiven Löschung des mit grünem Licht angeregten Komplexes durch 4-Methoxyphenolat (D_{sac}^-) wurde OER erzeugt.^[135] OER enthält nicht nur ein lokalisiertes 2,2'-Bipyridin-Radikalanion mit starker $\pi-\pi^*$ -Absorption im Grünen,^[136] sondern es ist auch in sauerstofffreier wässriger Lösung stabil für Sekunden^[137] (außer gegenüber bimolekularer Termination mit dem vom Löscher abgeleiteten Radikal). Die Gegenüberstellung mit dem freien Radikalanion, welches selbst in stark alkalischer Lösung instantan protoniert wird und anschließend diffusionskontrolliert disproportioniert,^[138] verdeutlicht den Vorteil der Verwendung von OER. Wie nachfolgend belegt wird, ist ein zweites Photon in der Lage OER zu ionisieren, wobei der Grundzustand des Komplexes in völliger Abwesenheit parasitärer Nebenreaktionen zurückgewonnen wird. Abb. 3.13 veranschaulicht den Mechanismus des Katalysezyklus.

Das erste grüne Photon regt den Grundzustand (GS) des Komplexes an. Dabei bildet sich mit einer Quantenausbeute von 1,0 und innerhalb von einigen Pikosekunden der MLCT-Zustand („metal-to-ligand charge-transfer state“).^[134] Bei hoher Laserintensität kann GS nahezu vollständig in MLCT umgewandelt werden, welches seinerseits gegenüber intensiver Laserbestrahlung mit grünem Licht völlig stabil ist^[117].

Die reduktive Löschung von MLCT mit D_{sac}^- liefert OER, wobei die intrinsische Effizienz η dieser Löschung, in Korrektur

der Literatur ($\eta = 0,40$)^[135], 0,18 beträgt. Durch die Absorption des zweiten Photons wird abschließend sowohl OER gebleicht als auch $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ freigesetzt. Beide Prozesse sind monophotonisch und verlaufen mit identischer Quantenausbeute. Abb. 3.14 zeigt experimentelle Daten eines repräsentativen Zweipulsexperiments. Mit Hilfe dieser Daten wird insbesondere belegt, wie die Spezies im Mechanismus von Abb. 3.13 in Verbindung stehen, sowie eindrucksvoll visualisiert, dass OER die Voraussetzung für die grüne Erzeugung von $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ ist.

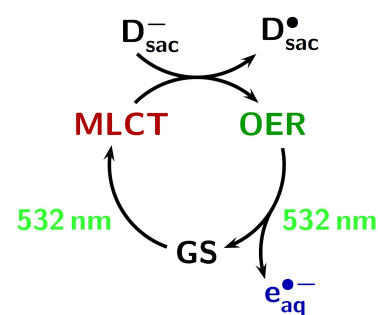


Abb. 3.13: Photoionisierungsmechanismus des Akzeptorkatalysezyklus über OER als Intermediat.

^{‡‡}Dieses Projekt wurde in enger Zusammenarbeit mit Herrn Robert Naumann im Rahmen seiner Einarbeitung durch mich in die Laserblitzlichtphotolyse nach dem Wechsel in unsere Arbeitsgruppe durchgeführt.

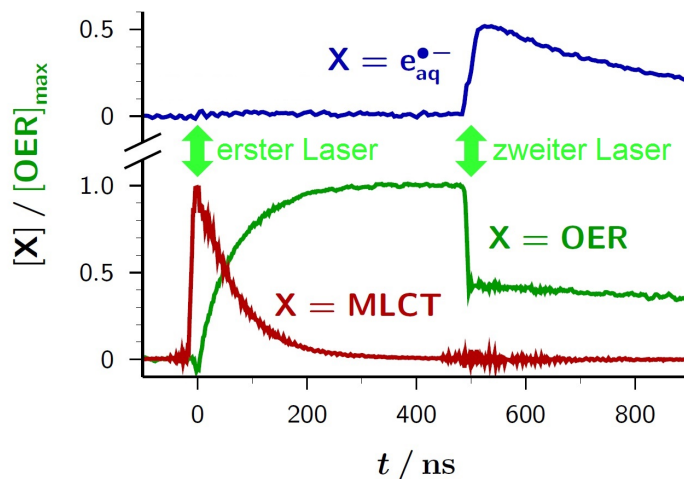


Abb. 3.14: Repräsentative Konzentrationsverläufe der Spezies (normiert auf die maximale OER-Konzentration $[\text{OER}]_{\text{max}}$) des Mechanismus von Abb. 3.13 während der Zweipuls-laserblitzlichtphotolyse (532 nm). Der scheinbar zu langsame Anstieg der Elektronenkonzentration nach dem zweiten Laserpuls ist ein Artefakt der angewendeten Differenzmessungen. Für experimentelle Details und die Methodik der Signalseparation wird auf Publ. E verwiesen.

Die Quantenausbeute des Photoionisierungsschrittes wurde durch einen Vergleich der intensitätsabhängigen Signale der MLCT-Lumineszenz mit denen der Elektronenabsorption ermittelt und beträgt 1,3%. Diese Methodik verwendet $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ als internes Aktinometer und minimiert damit wesentliche Fehlerquellen. Abgesehen von der Quantenausbeute des Ionisierungsschrittes, worauf Publ. G und Kapitel 4.1 eingehen, konnten wir in Publ. E bereits mehrere Optimierungen des Mechanismus vorstellen. Obwohl Ascorbinsäure und das Ascorbat-Monoanion beliebte reduktive Löscher von MLCT sind,^[139] wurde das Ascorbat-Dianion (Asc^{2-}) offenbar noch nicht eingesetzt. Wie wir gefunden haben löscht Asc^{2-} MLCT diffusionskontrolliert und sogar mit einer doppelt so hohen Effizienz der Produktbildung ($\eta = 0,38$) im Vergleich zum 4-Methoxyphenolat. Neben dem Austausch des reduktiven Löschers erwies sich das gleichzeitige Verwenden einer mizellaren Lösung von Natriumdodecylsulfat (SDS) als sehr günstig, weil die Abschottung von OER durch die anionischen Mizellen die Rekombination mit den vom Löscher abgeleiteten Radikalen so stark verlangsamt, dass die Haltbarkeit von OER in unserem optimierten System im Millisekundenbereich liegt.

Die Entdeckung dieses Systems zur „grünen“ $\text{e}_{\text{aq}}^{\bullet-}$ -Erzeugung durch einen Katalysezyklus sollte den Weg für die nachhaltige Anwendung von $\text{e}_{\text{aq}}^{\bullet-}$ als Superreduktionsmittel ebnen. Besonders erstrebenswert wäre beispielsweise der reduktive Schadstoffabbau mit Hilfe von Sonnenlicht, der momentan nur radiolytisch^[74] oder mit UV-C-Strahlung^[8] vollbracht werden kann.

3.3.3 Arylradikalanionen als reaktive Intermediate für zyklische Photoionisierungen mit höchst effizientem Grünlichtionisierungsschritt (Publ. F)

Publikation F zeigt erstmalig, wie das Radikalanion eines Aromaten, hier 1,5-Naphthalindisulfonat (NDS^{2-}), in einen vollständig lichtgetriebenen Katalysezyklus mit effizientem Grünlichtionisierungsschritt integriert werden kann. Das Arylradikalanion $\text{NDS}^{\bullet 3-}$ ist um mindestens 60 kJ mol^{-1} energiereicher als die Radikalanionen der zuvor durch unsere Gruppe untersuchten Carbonylverbindungen^[22,23,46], welche UV-Strahlung für ihre monophotonische Ionisierung benötigen. Dieser hohe Energiegehalt von $\text{NDS}^{\bullet 3-}$ (Reduktionspotential: $-1,97 \text{ V}$ gegen NHE)^[140] und die günstige Photophysik des Vorläufers NDS^{2-} ^[141] legen den Grundstein für die Effizienz des Katalysezyklus, der unter physiologischen Bedingungen lediglich unter Verbrauch des Ascorbat-Monoanions (HAsc^-) ablaufen kann.

Der linke Teil von Abb. 3.15 stellt die Konzentrationsverläufe der Reaktionsprodukte $\text{NDS}^{\bullet 3-}$ und $\text{e}_{\text{aq}}^{\bullet -}$ in einem repräsentativen Zweipulsexperiment an dem Substrat NDS^{2-} in Gegenwart des Löschers HAsc^- dar. Die Funktion des ersten Laserpulses ist die Umwandlung des Aromaten in seinen Triplett-Zustand $^3\text{NDS}^{2-}$ (Quantenausbeute: 0,88)^[141]. Die darauf folgende Wartezeit zwischen den Laserpulsen dient der Akkumulation des Radikalanions $\text{NDS}^{\bullet 3-}$ durch reduktive Löschung von $^3\text{NDS}^{2-}$ mit HAsc^- . Die Geschwindigkeit der Löschung ist mit $k = 4,7 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ eher moderat; jedoch beträgt die Löscheffizienz durch die lange Triplettlebensdauer bei unseren Standardmessbedingungen (2 mM HAsc^-) sogar 85 %. Abschließend verursacht der zweite Laserpuls in erheblichem Maße eine Grünlichtphotoionisierung des Radikalanions. Dies wird in Abb. 3.15 (links) durch das Bleichen von $\text{NDS}^{\bullet 3-}$ und das gleichzeitige Freisetzen der identischen Menge von $\text{e}_{\text{aq}}^{\bullet -}$ deutlich. In Kontrollexperimenten ohne Löscher oder ohne ersten Laserpuls, also ohne das Radikalanion $\text{NDS}^{\bullet 3-}$, konnten keine Elektronen detektiert werden. Alle diese Ergebnisse sind in perfekter Übereinstimmung mit dem in Abb. 3.15 (rechts) präsentierten Katalysezyklus.

Nachdem extensive Kontrollexperimente zeigten, dass die Photoionisierung der einzige chemische Reaktionsweg von angeregtem $\text{NDS}^{\bullet 3-}$ ist, widmet sich der linke Teil von Abb. 3.16 der genauen Charakterisierung des Photoionisierungsschrittes. Die dort gezeigte Abhängigkeit der Elektronenausbeute von der Intensität des grünen Lasers zeigt strenge Linearität des Anfangsbereichs; außerdem lässt sich die Gerade durch die Messwerte im Bereich niedriger Energien ohne negativen Achsenabschnitt zum Koordinatenursprung extrapolieren. Diese Eigenschaften belegen den monophotonischen Charakter des Ionisierungsschrittes.^[115] Im Gegensatz zu $\text{NDS}^{\bullet 3-}$, bei dem also die Absorption eines grünen Lichtquants zur Ionisierung genügt, lässt sich $^3\text{NDS}^{2-}$ trotz merklicher Absorption bei der Anregungswellenlänge selbst bei maximaler Laserintensität nicht mit 532 nm photoionisieren. Diese Beobachtungen lassen sich auch mit Hilfe von thermodynamischen Abschätzungen rationalisieren (vgl. Publ. F).

Die Quantenausbeute der Grünlichtphotoionisierung von $\text{NDS}^{\bullet 3-}$ wurde mit Hilfe relativer

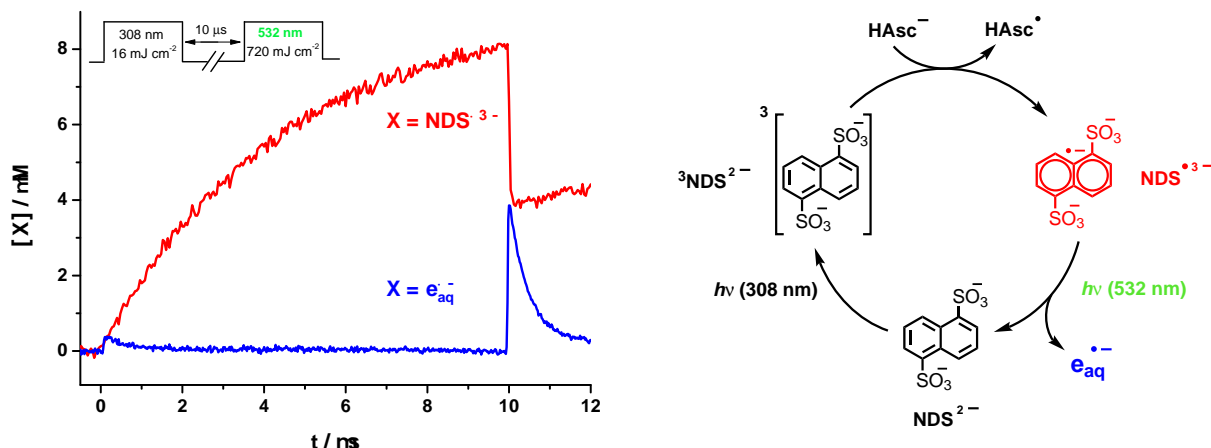


Abb. 3.15: Grünlichtphotoionisierung von $\text{NDS}^{\bullet 3-}$. Links: Konzentrationen von $\text{NDS}^{\bullet 3-}$ und $\text{e}_{\text{aq}}^{\bullet -}$ während der Zweipuls-laserblitzlichtphotolyse einer sauerstofffreien Lösung von NDS^{2-} und HAsc^- bei pH 7,6. Rechts: Zyklischer Photoionisierungsmechanismus von NDS^{2-} in Gegenwart von HAsc^- als Elektronendonator. Weitere Einzelheiten siehe Text und Publ. F.

Aktionometrie und $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ als Referenzsubstanz^{[17,142][E,F]} bestimmt. Da die optischen Dichten von $\text{NDS}^{\bullet 3-}$ (Messlösung) und $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (Referenzlösung) in Abb. 3.16 (links) bei der Laserwellenlänge identisch waren, und die Quantenausbeute der Referenzreaktion 1,0 beträgt, resultiert direkt aus dem Verhältnis der anfänglichen Anstiege die gesuchte Quantenausbeute. Diese beträgt $\phi_{532} = 0,27$ und übertrifft damit die bislang effizienteste monophotonische Ionisierung mit grünem Licht (die des zweifach deprotonierten Terephthalatradikalanions, 0,07)^[103] um einen Faktor von vier. Außerdem fällt der Vergleich mit den effizientesten bekannten UV-Photoionisierungen^[31] günstig aus, obwohl die Energie des ionisierenden Photons um fast 200 kJ mol^{-1} kleiner ist.

Durch die Verwendung von 355 nm an Stelle von 532 nm als Ionisierungswellenlänge und der damit verbundenen Erhöhung der Photonenenergie um fast 1,2 eV ist die Ionisierung von ${}^3\text{NDS}^{2-}$ mit 355 nm auch hinreichend exergonisch, was einen Vergleich der Photoionisierung von ${}^3\text{NDS}^{2-}$ und $\text{NDS}^{\bullet 3-}$ mit naher UV-Strahlung ermöglicht. Trotz des Aufhebens thermodynamischer Restriktionen differieren die Elektronenausbeuten bei den beiden Photoionisierungen erheblich (Abb. 3.16, rechts). Berücksichtigt man die Extinktionskoeffizienten der beiden Intermediate bei der Anregungswellenlänge und führt eine relative Aktinometrie mit $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ als Standard durch, so resultieren Quantenausbeuten von $\phi_{355} = 0,08$ für ${}^3\text{NDS}^{2-}$ bzw. $\phi_{355} = 0,42$ für $\text{NDS}^{\bullet 3-}$.

Während ϕ_{355} des Triplets und ϕ_{532} des Radikalanions tatsächliche Quantenausbeuten für die Elektronenfreisetzung vom tiefstliegenden autoionisierenden Zustand ϕ_1 des jeweiligen Intermediats sind, ist ϕ_{355} des Radikalanions eine Größe, welche die direkte Elektronenfreisetzung aus einem höheren Zustand D_u sowie die indirekte Freisetzung aus dem tieferen, durch strahlungslose Deaktivierung bevölkerten, Zustand D_l , erfasst (siehe Ionisierungsschema im Einschub von Abb. 3.16, rechts). Nach einer Abschätzung mit den zugrunde liegenden photo-

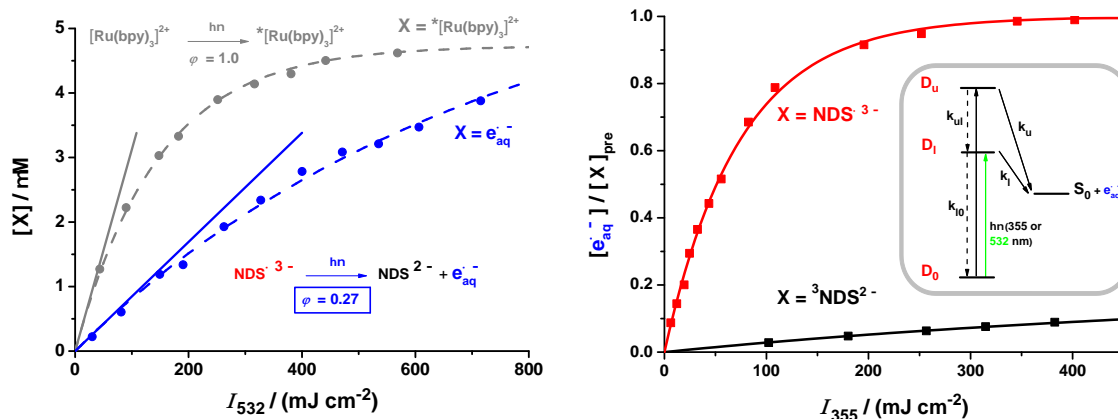


Abb. 3.16: Intensitätsabhängige Messungen zur Grünlichtionisierung (532 nm) von $NDS^{\bullet 3-}$ (links) bzw. zur Photoionisierung von $NDS^{\bullet 3-}$ und ${}^3NDS^{2-}$ mit 355 nm (rechts). Links: Quantenausbeutebestimmung der Grünlichtphotoionisierung von $NDS^{\bullet 3-}$ mittels relativer Aktionometrie mit $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ als Standard. Die Absorption bei der Anregungswellenlänge von Mess- (blaue Daten) und Referenzlösung (graue Daten) betrug vor dem grünen Puls $4,0 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$. Aus dem Verhältnis der Anstiege der durchgezogenen Linien resultiert direkt die gesuchte Quantenausbeute (0,27). Rechts: Die Hauptabbildung zeigt die auf die Konzentration des jeweiligen Elektronenvorläufers X normierten Elektronenausbeuten als Funktion der Intensität des Ionisierungspulses (I_{355}). Der Einschub veranschaulicht ein kinetisches Schema zur Radikalanionenionisierung über zwei angrenzende autoionisierende Zustände D_u und D_l .

kinetischen Gleichungen folgt interessanterweise, dass die Autoionisierung von D_u ($\phi_{355} \approx 0,20$) etwas weniger effizient als jene von D_l ($\phi_l = 0,27$) ist.

Für alle in diesem Projekt bestimmten Ionisierungsquantenausbeuten könnte die elektronische Konfiguration, die durch das zweite Photon erreicht wird, eine Erklärung liefern. Eine Analyse der elektronischen Übergänge ist möglich, da die Absorptionsspektren von Triplet und Radikalanion des Naphthalin-Chromophors gründlich charakterisiert wurden^[143–146]. Es gibt drei Arten von Übergängen, wobei aus thermodynamischen Gründen nur eine Typ-I-Anregung, d.h. der Übergang vom (höchsten) SOMO (“singly occupied molecular orbital”) in ein virtuelles Orbital, in unserem System Photoionisierung auslösen kann. Ein direkter Zusammenhang zwischen dem Typ-I-Charakter der jeweiligen durch den Ionierungspuls erfassten Absorptionsbande und der Ionisierungsquantenausbeute konnte in Publ. F aufgedeckt werden (für genauere Ausführungen wird auf die Veröffentlichung verwiesen).

Wie die Untersuchungen zur Wellenlängenabhängigkeit gezeigt haben, liefert die Energiebilanz lediglich ein Kriterium, ob eine Photoionisierung grundsätzlich ablaufen kann und hat keine Voraussagekraft für die Quantenausbeute; die Ergebnisse dieser Studie legen nahe, dass die elektronische Konfiguration des angeregten Elektronenvorläufers ein wesentlich wichtigerer Faktor ist. Obwohl bei der Verwendung des Naphthalin-Chromophors für die Radikalanionen-erzeugung auf UV-Strahlung zurückgegriffen werden muss, verdeutlicht diese Untersuchung zur höchst effizienten Grünlichtionisierung eines Arylradikalanions das Potential zur weiteren Optimierung von zyklischen Ionisierungen mit anderen Aromaten, die auch längerwellige Strahlung absorbieren. Arylradikalanionen sind nämlich nicht nur grundsätzlich energiereich^[17]

genug, um eine monophotonische Grünlichtionisierung zu ermöglichen, sondern sie sind auch verhältnismäßig langlebig,^[147,148] sodass die Absorptionswahrscheinlichkeit eines ionisierenden Photons auch bei geringer Bestrahlungsintensität groß ist.

3.3.4 Effizienter Grünlichtphotoionisierungsschritt eines Biphenylradikalanions (Teil aus Publ. B)

Obwohl in Publ. B die Photoionisierung von Asc^{2-} mit UV-A-Strahlung (355 nm) im Vordergrund steht ($\text{Asc}^{2-} \xrightarrow{355 \text{ nm}} \text{Asc}^{2-} \xrightarrow{355 \text{ nm}} \text{Asc}^{\bullet-} + \text{e}_{\text{aq}}^{\bullet-}$), wurde in dieser Veröffentlichung auch die Grünlichtphotoionisierung eines Arylradikalanions untersucht. Dabei diente die Asc^{2-} Photoionisierung als Elektronenquelle zur Erzeugung des Radikalanions von Biphenyl-4-carboxylat ($\text{Bpc}^{\bullet 2-}$) durch Elektroneneinfang — ähnlich wie bei der Pulsradiolyse.^[1] Da Arylradikalanionen im Gegensatz zum Ascorbatradikal $\text{Asc}^{\bullet-}$, dem Produkt der Asc^{2-} -Photoionisierung, im Sichtbaren absorbieren und der Aromat bei 355 nm transparent ist, eignet sich die Asc^{2-} Methodik als erster Baustein eines Zweipuls-Zweifarb-Experiments^{[100,101][F]} (355 nm — Wartezeit — λ_{vis}). Das gleiche Szenario zeichnet sich für diverse andere Radikalanionen und ihre Vorläufer ab;^[B] demnach wird dieser Methodik zur Untersuchung der Photochemie von Radikalanionen eine gewisse Allgemeingültigkeit zugesprochen.

Aus thermodynamischen Gründen ist die Erzeugung eines so energiereichen Radikalanions wie $\text{Bpc}^{\bullet 2-}$ (Reduktionspotential: $-2,31 \text{ V}$ gegen NHE)^{[17][B]} durch photoinduzierten Elektronentransfer schwierig, da sich die Anzahl geeigneter Löscher auf hoch reaktive Elektronendonoren eingrenzt. Abb. 3.17 zeigt das Absorptionsspektrum von $\text{Bpc}^{\bullet 2-}$, welches wir mit Hilfe der Photoionisierung von Asc^{2-} erzeugt haben. Beim Vergleichen unseres Spektrums mit dem aus der Literatur^[149] zeigt sich, dass die Lage der Maxima (415 und 660 nm) sowie ihr Intensitätsverhältnis (2,5:1) perfekt übereinstimmt, jedoch konnten wir das recht untypische 30 nm breite Plateau um das erste Maximum nicht bestätigen. Dabei handelt es sich vermutlich um ein Reaktionsprodukt mit anderen bei der Pulsradiolyse gebildeten Spezies.

Im linken Teil von Abb. 3.18 ist die Kinetik der Bildung von $\text{Bpc}^{\bullet 2-}$ ($\text{Bpc}^- + \text{e}_{\text{aq}}^{\bullet-} \rightarrow \text{Bpc}^{\bullet 2-}$) nach dem ausschließlich auf unseren Elektronengenerator Asc^{2-} wirkenden 355 nm-Puls dargestellt; nach einer Wartezeit von $2 \mu\text{s}$ untersucht ein grüner Laserpuls (532 nm) die Photochemie von $\text{Bpc}^{\bullet 2-}$. Der zweite Puls bleicht knapp 70% von $\text{Bpc}^{\bullet 2-}$ und setzt dabei $\text{e}_{\text{aq}}^{\bullet-}$ frei. Anfangsbereich^[115] und Sättigungsverhalten^[46] der Intensitätsabhängigkeit dieser

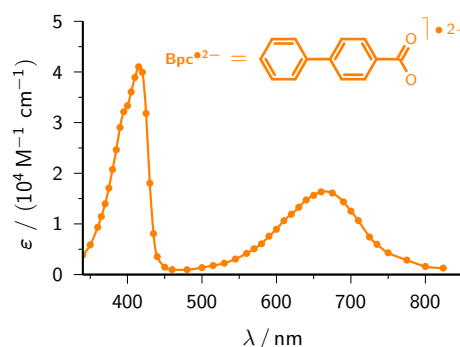


Abb. 3.17: Kalibriertes Absorptionsspektrum und Strukturformel von $\text{Bpc}^{\bullet 2-}$. Das Radikalanion wurde durch $\text{e}_{\text{aq}}^{\bullet-}$ -Einfang von Bpc^- unter Verwendung der Ascorbatmethode (Publ. B) erzeugt.

Reaktion (Abb. 3.18, rechts) belegen den monophotonischen Charakter dieser Grünlichtphotoionisierung unzweifelhaft. Der genaue Vergleich von $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ -Bildung und $\text{Bpc}^{\bullet 2-}$ -Bleichen mit diversen Datensätzen bei unterschiedlicher Laserintensität (Einschub der Abbildung) etabliert die 1:1 Stöchiometrie der Photoreaktion, wie wir^[F,G] und andere^[103] bereits für weitere Arylradikalanionen gefunden haben.

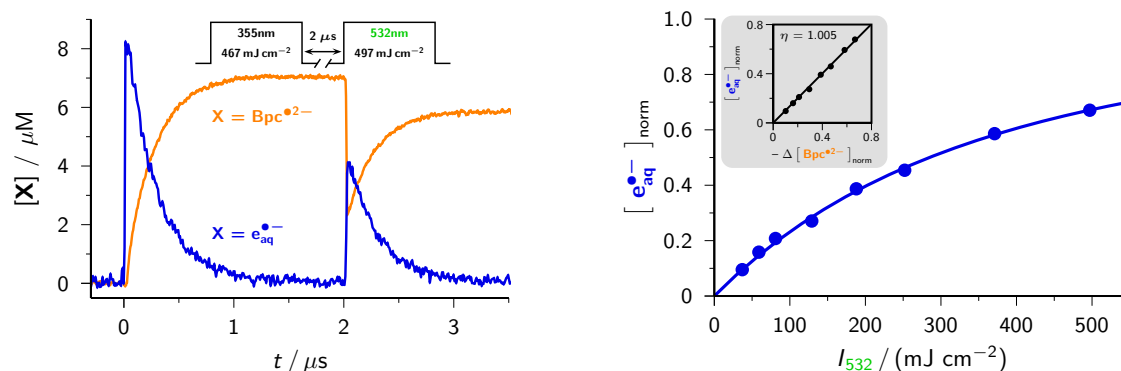


Abb. 3.18: Grünlichtphotoionisierung des Radikalanions $\text{Bpc}^{\bullet 2-}$. Links: Konzentrationsverläufe von $\text{Bpc}^{\bullet 2-}$ (orange) und $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ (blau) während eines Zweipulsexperiments (das Pulsschema wird über den Verläufen angegeben) an einer Lösung von Bpc^- (0,2 mM) und Asc^{2-} (5 mM) bei pH 12,7. Rechts: Abhängigkeit der normierten Elektronenausbeute $[e_{\text{aq}}^{\bullet-}]_{\text{norm}}$ von der Intensität I_{532} des grünen Laserpulses. Der Einschub zeigt die Elektronenbildung als Funktion des Bleichens von $\text{Bpc}^{\bullet 2-}$. Der Anstieg von $\eta = 1$ verdeutlicht die Abwesenheit anderer Grünlichtphotochemie von $\text{Bpc}^{\bullet 2-}$ neben der Photoionisierung.

Um die Quantenausbeute der Grünlichtphotoionisierung zu bestimmen, wurde wie in Publ. E–G die Aktinometersubstanz $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ verwendet und die Intensitätsabhängigkeit der Grünlichtphotoionisierung mit jener der Anregung von $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ in den lumineszenten MLCT-Zustand verglichen. Auf diese Weise haben wir eine wesentlich höhere Quantenausbeute (0,15) ermittelt, als in einer früheren Untersuchung angegeben (0,06)^[103]; allerdings erachten wir unseren neuen Wert aus zwei Gründen für verlässlicher. Erstens basiert unsere vergleichende Methode auf Fitfunktionen über den ganzen Intensitätsbereich sowohl für die Ionisierung als auch für die Referenzreaktion (ein ausführliches Beispiel für diese Methodik ist in Kapitel 4.1 im rechten Teil von Abb. 4.2 dargestellt), was die Ungenauigkeiten der Einpunkt-Aktinometrie vermeidet. Zweitens liegt unserer Kalibrierung des Radikalanionenspektrums sowie der Elektronenausbeutebestimmung der Extinktionskoeffizient von $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ zugrunde^[84]; demgemäß wirkt sich eine Unsicherheit in diesem Parameter nicht auf unsere Messungen aus.

Die Quantenausbeute der Grünlichtphotoionisierung ist mit 0,15 sehr hoch (vgl. Publ. F) und stützt damit die Vermutung, dass sich Arylradikalanionen aufgrund ihres recht starren Molekülgerüsts, und der wahrscheinlich damit verbundenen langen Lebenszeit im angeregten Dublett-Zustand, intrinsisch effizient mit energiearmen Photonen ionisieren lassen (vgl. Publ. G). Um diesem Sachverhalt weiter nachzugehen, haben wir eine Methodik entwickelt, mit der die Lebenszeiten angeregter Arylradikalanionen zugänglich sein sollten (vgl. Kapitel 4.1).

3.3.5 Vollständig „grüne“ Erzeugung hydratisierter Elektronen über ein Arylradikalanion durch das Verbinden von Energie- und Elektronentransfer in supramolekularer Umgebung (Publ. G)

In diesem Projekt konnte die vielversprechende Grundidee einer vollständig „grünen“ Photoionisierung (Publ. E) mit der Verwendung eines Arylradikalanions als reaktives Schlüsselintermediat (Publ. F, B) kombiniert werden, wodurch insbesondere die Quantenausbeute des Ionisierungsschrittes — der mechanistische Flaschenhals in Publ. E — beträchtlich verbessert werden konnte. Dazu wurde ein komplexes Reaktionsschema entwickelt, welches es ermöglicht jeden Absorptionsschritt einer anderen Stammverbindung zuzuordnen. Das erste grüne Photon wird durch einen Metallkomplex („Lichtsammelkomplex“) effizient aufgenommen und, nach mehreren Zwischenschritten, im Radikalanion des Redoxkatalysators gespeichert; das zweite Photon setzt abschließend $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ aus dem Radikalanion frei. Durch diese Separation besteht erhebliches Potential zur individuellen Optimierung des Mechanismus.

Die Wahl des Redoxkatalysators wurde durch die Voruntersuchungen zur effizienten Grünlichtionisierung des Radikalanions eines Naphthalin-Derivats (Publ. F) gelenkt, welches zwar nicht mit sichtbarem Licht zugänglich ist, jedoch die bislang mit Abstand höchste Grünlichtionisierungsquantenausbeute aufweist. Aufgrund dieser Studie besteht die Vermutung, dass Arylradikalanionen immer effizient photoionisierbar sind, wenn es die Thermodynamik erlaubt, denn ihr starres Molekülgrundgerüst sollte die Elektronenfreisetzung durch das Verlangsamten der konkurrierenden strahlungslosen Desaktivierung begünstigen. Der Pyren-Chromophor ist für den neuen Mechanismus am besten geeignet, da das Pyren-Radikalanion sehr energiereich ist (Reduktionspotential: $-1,85\text{ V}$ gegen NHE)^[17] und, wie dieses Kapitel zeigt, es durch Triplett-Sensibilisierung gefolgt von reduktiver Löschung erzeugt werden kann. Weder die Energetik noch optimierte Konzentrationen bewirken ausreichende Unterdrückung unerwünschter Reaktionswege in dem Dreikomponentensystem, aber dieses Problem konnte durch die supramolekulare Umgebung einer anionischen Mizelle gelöst werden.

Der neuartige Mechanismus besteht aus einem Energietransferzyklus gefolgt von einem Elektronentransferzyklus, wobei beide von je einem Photon angetrieben werden. Abb. 3.19 zeigt das Reaktionsschema (links) zusammen mit der zugehörigen Energetik (rechts). Für den Elektronentransferzyklus haben wir das wasserlösliche Pyren-1-carboxylat (PyC^-) als Redoxkatalysator gewählt und setzen $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ aus dem Radikalanion $\text{PyC}^{\bullet 2-}$ frei. Als Elektronendonator zur Radikalanionenerzeugung fungiert das Ascorbat-Dianion (Asc^{2-}), welches sich als guter Löcher des Pyren-Tripletts (${}^3\text{PyC}^-$) erwiesen hat. Um ${}^3\text{PyC}^-$ mit sichtbarem Licht zugänglich zu machen (die direkte Anregung von PyC^- erfordert UV-Strahlung), haben wir dem Elektronentransferzyklus einen Energietransferzyklus mit $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ als „Lichtsammelkomplex“ vorgeschaltet.

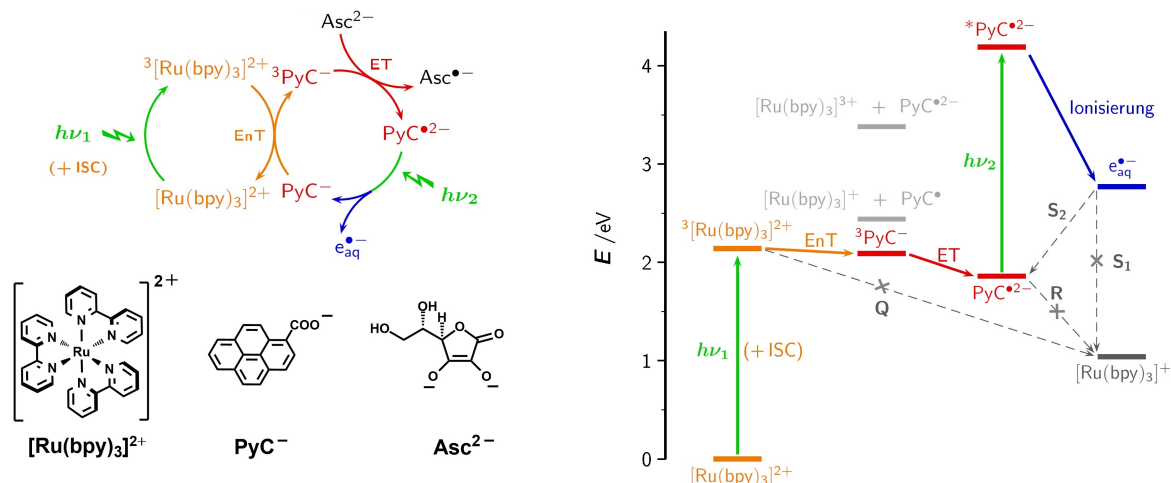


Abb. 3.19: Wirkungsweise der grünen Erzeugung von $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$. Links: Reaktionsmechanismus (oben) und Strukturformeln (unten) des „Lichtsammelkomplexes“ $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, des Redoxkatalysators PyC^- und des Opferdonors Asc^{2-} . Rechts: Thermodynamik relativ zur Summe der Energien von $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, PyC^- und Asc^{2-} mit den Triplett-Energien und Redoxpotentialen aus der Literatur^[17,85,109]. Erwünschte Prozesse und Intermediate sind farbig dargestellt, unerwünschte in grau (die mit Kreuzen markierten Reaktionen werden durch die Mizellare Umgebung unterdrückt). Für weitere Details und Erklärungen wird auf den Text und Publ. G verwiesen.

Die vollständige Reaktionssequenz — Absorption, Interkombination („intersystem crossing“, ISC), Energietransfer (EnT), Elektronentransfer (ET), Absorption — nutzt die Energie der beiden grünen Photonen (je 2,33 eV) so effizient aus, dass das angeregte Pyrenradikalanion etwa 1,4 eV über der Schwelle zur Freisetzung von $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ liegt (vgl. Abb. 3.19, rechts).

In homogener Lösung treten vier unerwünschte Reaktionen (Abb. 3.19, rechts) auf, wobei die Reaktion „S₂“ (Elektroneneinfang durch überschüssiges PyC^-) lediglich die Lebenszeit von $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ herabsetzt, dabei aber der Elektronenvorläufer $\text{PyC}^{\bullet 2-}$ zurückgewonnen wird. Alle anderen Nebenreaktionen, d.h. „Q“ (reduktive Löschung von angeregtem $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$), „R“ (thermische Reaktion von $\text{PyC}^{\bullet 2-}$ mit $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$) und „S₁“ (Elektroneneinfang durch $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$), führen entweder zum Verlust der aktivierten Spezies eines Zyklus („Q“ und „R“) oder zur Deaktivierung von $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ („S₁“). Um die Probleme durch die drei schädlichen Nebenreaktionen zu beheben, haben wir eine supramolekulare Umgebung verwendet. Mizellen von Natriumdodecylsulfat (SDS) bewirken nicht nur erhebliche Verlangsamung der Reaktion „S₁“^[150], sondern beeinflussen, wie wir zeigen konnten, die Reaktionen „Q“ und „R“ so stark, dass sie unter unseren Bedingungen fast völlig zum Erliegen kommen. In angenehmem Kontrast nehmen die Geschwindigkeiten der Schlüsselreaktionen des Katalysezyklus, EnT und ET, wesentlich weniger ab.

Ion-Dipol-Wechselwirkungen liefern eine Erklärung. PyC^- hat ein sehr hohes Dipolmoment (14 D)^[151], dessen Orientierung praktisch mit einer Linie von C_{10a} zu C_{5a} übereinstimmt. Aufgrund der attraktiven Wechselwirkung zwischen negativ geladener Oberfläche der SDS-Mizelle und positivem Ende des Dipols nähert sich PyC^- wie in Abb. 3.20 (links) gezeigt der mit

dem Energiedonor beladenen Mizelle an. Diese geometrische Anordnung erlaubt nicht nur einen praktisch ungehinderten EnT, sondern auch den nachgelagerten ET durch das wasserlösliche Asc^{2-} .

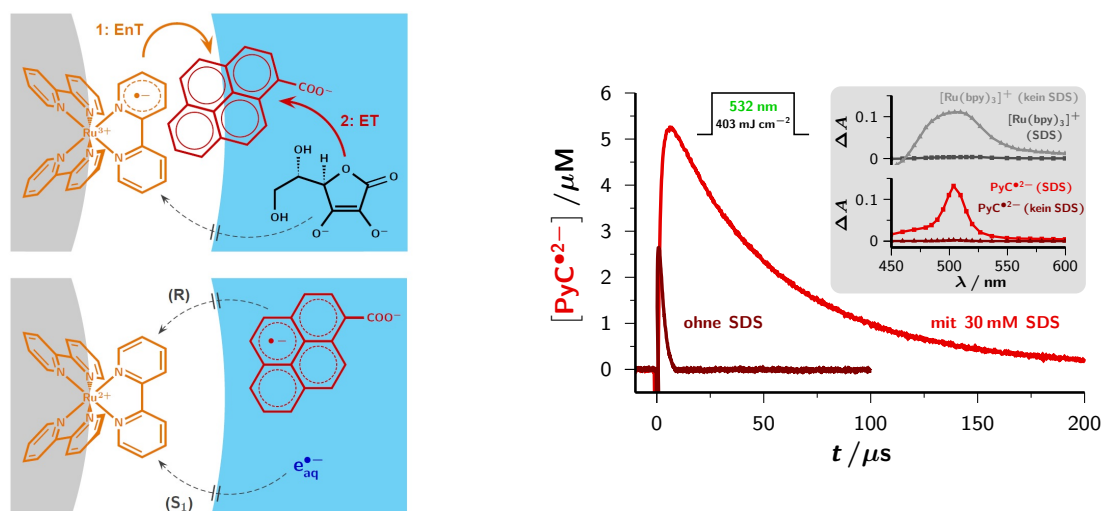


Abb. 3.20: Optimierung von Erzeugung und Stabilität des Radikalanions $\text{PyC}^{\bullet 2-}$. Links: Maßstabsgetreue Darstellung der relevanten Bereiche einer SDS-Mizelle (grau, Kern; weiß, Sternschicht) in Wasser (blau), welche die wahrscheinlichsten Aufenthaltsorte der Reaktionspartner und Intermediate illustriert. Der Lichtsammelkomplex und sein angeregter Zustand sind fest an die Oberfläche des Mizellkerns gebunden.^[152,153] Das hohe Dipolmoment^[151] des Redoxkatalysators PyC^- ermöglicht ein Eindringen von PyC^- in die Sternschicht und damit den Dexter-Energietransfer EnT, wie im oberen Teil der Abb. gezeigt. Opferdonor Asc^{2-} , Radikalanion $\text{PyC}^{\bullet 2-}$ und hydratisiertes Elektron $\text{e}_{\text{aq}}^{\bullet -}$ können nur in der wässrigen Phase verharren. Diese Eigenschaften stellen die ungestörte Abfolge der Reaktionen EnT und ET sicher, während die unerwünschten Reaktionen „Q“, „R“ und „S₁“ erheblich unterdrückt werden. Rechts: Die Hauptabbildung zeigt experimentelle Konzentrationsverläufe des Elektronenvorläufers $\text{PyC}^{\bullet 2-}$ nach einem grünen Laserpuls in homogener wässriger Lösung (braun) und in 30 mM wässriger SDS-Lösung (rot) unter sonst identischen Bedingungen. Der Einschub veranschaulicht den SDS-Effekt auf die transienten Spektren 10 μs nach dem Laserpuls. Weitere Details und Erläuterungen siehe Text und Publ. G.

Der rechte Teil von Abb. 3.20 demonstriert die durch den supramolekularen Ansatz erzielten Verbesserungen. Neben der Verdopplung der Menge des Elektronenvorläufers bewirkt die Zugabe von SDS auch eine Verlängerung der Lebenszeit des Schlüsselintermediats um einen Faktor von 30. Der Einschub verdeutlicht, wie $\text{PyC}^{\bullet 2-}$ unter Bildung von $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^+$ (Reaktion „R“) ausschließlich in homogener Lösung effizient abgefangen wird. Die zugrundeliegende Ursache, ein Unterschied in der Zugänglichkeit der Sternschicht der Mizelle zu PyC^- und $\text{PyC}^{\bullet 2-}$, ist konsistent mit den Erwartungen, da die Umwandlung von PyC^- in $\text{PyC}^{\bullet 2-}$ das begünstigende Dipolmoment um einen Faktor von 2,7 reduziert und eine hemmende negative Ladung hinzufügt, die über das Ringsystem delokalisiert ist.

Abschließend wurde der eigentliche Photoionisierungsschritt, $\text{PyC}^{\bullet 2-} \xrightarrow{532 \text{ nm}} \text{PyC}^- + \text{e}_{\text{aq}}^{\bullet -}$, mittels Zweipulslaserblitzlichtphotolyse umfangreich charakterisiert (für die Daten wird auf Publ. G verwiesen). Aus intensitätsabhängigen Messungen wurde deutlich, dass es neben der Photoionisierung keine chemische Nebenreaktion des angeregten Radikalanions $^*\text{PyC}^{\bullet 2-}$ gibt

und nur ein grünes Photon zur Photoionisierung benötigt wird. Die aus diesen Messungen zugängliche Quantenausbeute beträgt 5,4% (die Methodik der Quantenausbeutebestimmung wird in Kapitel 4.1 beschrieben) und übertrifft damit die Quantenausbeute des einzigen vergleichbaren Systems (Publ. E) um einen Faktor von vier.

Um die Anwendbarkeit unseres vollständig „grünen“ Systems als Elektronenquelle für den reduktiven Abbau giftiger Substanzen zu testen, haben wir damit Zweipulsexperimente durchgeführt und die Lebenszeit der durch den zweiten Puls erzeugten $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ in Abhängigkeit der Schadstoffkonzentration untersucht. Als Schadstoff diente Chloracetat (ClAc^-), eine wohletablierte Modellsubstanz für derartige Assays^[1,8]. Abb. 3.21 veranschaulicht das Abklingen von $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ unter diesen Umständen. Das Erhöhen der Menge an ClAc^- beeinflusst die anfängliche $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ -Konzentration nicht, aber verringert zunehmend die $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ -Lebenszeit; demnach greift ClAc^- nicht in den komplexen Reaktionsmechanismus ein, sondern fängt lediglich wie gewünscht dessen Produkt $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ ab. Die Analyse der Geschwindigkeitskonstante des dissoziativen Elektronentransfers, welcher das ungiftige Chlorid-Ion freisetzt, wird im Einschub von Abb. 3.21 gezeigt. Das Resultat stimmt mit dem Literaturwert überein, wenn unsere höhere Ionenstärke berücksichtigt wird.

Die Tatsache, dass sich ClAc^- weder mit $\text{PyC}^{\bullet 2-}$ noch mit dessen angeregten Dublett unter unseren Bedingungen abbauen lässt, die Abbaueffizienz mit $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ jedoch bis zu 70% beträgt, verdeutlicht eindrucksvoll die thermodynamischen und kinetischen Vorteile von $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$. Darüber hinaus fällt der Vergleich von $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ — sowohl bezüglich Reduktionskraft als auch bezüglich Lebenszeit — mit den reagierenden Spezies der bislang verwendeten Zweiphotonenansätze in der reduktiven Photoredoxkatalyse (angeregte Radikalanionen^[54,57] oder angeregte Singulett-Zustände^[55,56] aus Triplett-Triplett-Annihilierungen) positiv aus.

Dieser Mechanismus, welcher in seiner Gesamteffizienz in weiterführenden Experimenten noch um eine Größenordnung verbessert werden konnte (vgl. Kapitel 4.1), nutzt die Photoredoxkatalyse mit sichtbarem Licht aus, um einen effizienten Zugang zum Superreduktionsmittel $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ zu liefern. Die Verbesserung gegenüber dem einzigen bestehenden Mechanismus zur vollständig „grünen“ Photoionisierung (Publ. E) konnte durch die Separation der Rollen von primären und sekundären Absorber sowie durch die Steuerung der gewünschten Reaktionsabfolge durch nicht-kovalente Wechselwirkungen realisiert werden.

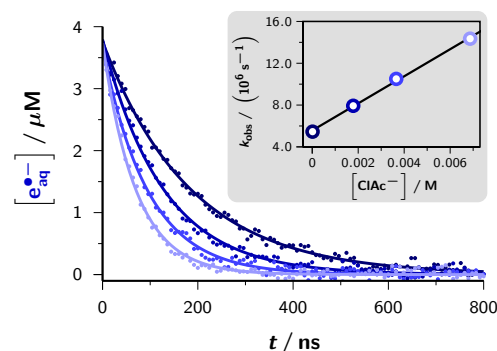


Abb. 3.21: Verwendung des in Abb. 3.19 gezeigten Mechanismus zum reduktiven Schadstoffabbau. Hauptabbildung: Abklingen der durch die Photoionisierung von $\text{PyC}^{\bullet 2-}$ erzeugten $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ in Gegenwart unterschiedlicher Chloracetatkonzentrationen. Einschub: Resultierender Stern-Volmer-Plot.

3.4 Photoionisierung als Werkzeug zur Untersuchung der Regeneration von Resveratrol aus seinem Radikal (vgl. Publ. C, D)

3.4.1 Einführung

Resveratrol (ResOH) ist das bekannteste Rotweinantioxidans, dessen zahlreiche gesundheitsfördernde Eigenschaften (Wirkung z.B. gegen Krebs, Arterienverkalkung, Entzündungen und „Alterungsprozesse“) [125,126,154,155] zu wachsendem Interesse an der Verwendung dieser Substanz für medizinische Behandlungen [156] und sogar als Nahrungsergänzungsmittel [157] gesorgt haben. Viele dieser positiven Eigenschaften werden mit der antioxidativen Wirkung des Polyphenols in Verbindung gebracht. Frühere Untersuchungen von ResOH als Antioxidans haben sich ausschließlich auf den primären Radikaleinfang konzentriert. [124,129,131,158–168] Im Gegensatz dazu ist praktisch nichts über die nachgelagerte Reparatur des resultierenden Phenoxyradikals ResO• durch Co-Antioxidantien bekannt, [C] obwohl solche Reparaturreaktionen von ähnlicher Bedeutung sind, da sie Schlüsselschritte von natürlichen Radikalabfangkaskaden darstellen [62–64] und die biologische Effizienz [169] von ResOH erhöhen.

Für kinetische und mechanistische Untersuchungen an phenolischen Antioxidantien AOH wie beispielsweise ResOH, Tocopherol oder Curcumin werden ihre Radikale AO• typischerweise durch die Reaktion mit oxidierenden Radikalen erzeugt. Zwei Herangehensweisen zur Realisierung dieser indirekten Methode haben sich etabliert. Einerseits kann ein in Abwesenheit von Antioxidantien persistentes Radikal [65,170–174] (oder in seltenen Fällen auch PbO₂ als chemisches Oxidationsmittel) [65,170] mit dem gewünschten Antioxidans vermischt werden (z.B. durch Strömungsmethoden), wobei in diesem Fall eine Stabilität von AO• im Millisekundenbereich oder länger Grundvoraussetzung ist. Andererseits kann das für die Erzeugung von AO• nötige oxidierende Radikal durch die Einwirkung externer Stimuli (z.B. ionisierende Strahlung, [62,124,128,129,175–178] Licht [65,131,167,168,177,179] oder Wärme [180]) *in situ* erzeugt werden (siehe Abb. 3.22). In Kombination mit schnellen kinetischen Verfahren wie Blitzlichtphotolyse [131,168] oder Pulsradiolyse [175] lassen sich durch letzteres Vorgehen auch instabile AO• untersuchen.

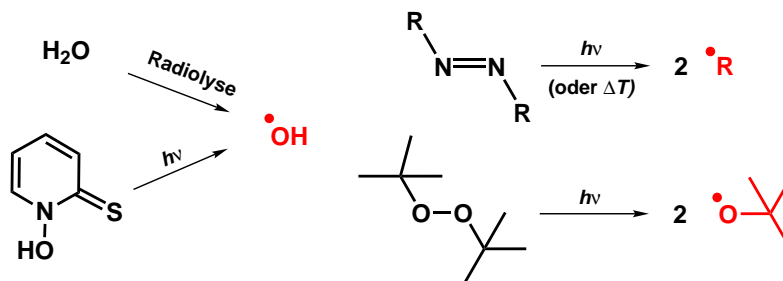


Abb. 3.22: Schematische Darstellung repräsentativer Erzeugungsmethoden (Wasser-Radiolyse, [62,124,128,129,175–178] photochemische OH-Bindungsspaltung, [131,181] Zersetzung von Azoverbindungen [65,177,179,180] bzw. Spaltung von Peroxiden [167,168,177]) oxidierend wirkender Radikale (rot hervorgehoben), die in kinetischen bzw. mechanistischen Untersuchungen zur Erzeugung der Radikale von Antioxidantien verwendet werden. Für Details wird auf den Text verwiesen.

In Hinblick auf die Untersuchung von Reparaturreaktionen haben alle indirekten Erzeugungsmethoden von AO^\bullet erhebliche Nachteile. Wie bereits in Kapitel 3.2.3 dargelegt, sind bei der Verwendung dieser auf bimolekulare Reaktionen angewiesene Methoden in mikroheterogenen Systemen Probleme vorprogrammiert. Darüber hinaus reagieren die oxidierenden Initiatorradikale aufgrund ihrer hohen Reaktivität meist vergleichbar schnell mit sowohl Antioxidans als auch Co-Antioxidans, sodass bei großem Überschuss des Co-Antioxidans das primär gewünschte Radikal AO^\bullet nicht zugänglich ist (vgl. Messbedingungen in Publ. C und D; Co-Antioxidans-Antioxidans-Verhältnis von 12,5 bis 5000) Dieses Hindernis wird entweder durch das konsekutive Mischen der Reaktionspartner,^[170-174] was nur bei recht stabilen AO^\bullet möglich ist, oder durch das zeitraubende Optimieren der Messbedingungen^[62,175-177] überwunden. Im Spezialfall von ResOH kann sich das System bei indirekter Erzeugung von ResO $^\bullet$ durch die Bildung von Ringaddukten, welche sich langsam umwandeln und über verschiedene Mechanismen abreagieren,^[124,129,131] weiter verkomplizieren. Eine direkte Radikalerzeugungsmethode umgeht alle genannten Schwierigkeiten, weil dabei das Radikal AO^\bullet in einer (schnellen) monomolekularen Reaktion genau am Ort seines Vorläufers entsteht.

Direkte AO^\bullet -Erzeugungen bei Studien zu Reparaturreaktionen konnten bereits mit dem häufig untersuchten α -Tocopherol^[29,67] und strukturell verwandten Antioxidantien^[29,65] realisiert werden. Dazu wurden Photoionisierungen von AOH mit Laserpulsen im UV-B (308 nm)^[29,67] oder UV-C (266 nm)^[65] verwendet. Eine noch deutlich günstigere Situation ergibt sich, wenn die Erzeugung des Phenoxyradikals AO^\bullet durch UV-A-Photoionisierung (355 nm) erfolgen kann. In diesem Fall kann nicht nur das Ascorbat-Monoanion als Co-Antioxidans verwendet werden,^[29,65,67] sondern die Anwendbarkeit der UV-A-Photoionisierung von AOH lässt sich auf Untersuchungen mit zusätzlichen Co-Antioxidantien erweitern, welche ihrerseits bei 355 nm photochemisch inaktiv sind, aber durch kürzerwellige UV-Strahlung photoionisiert werden würden.

In den nachstehenden Kapiteln wird verdeutlicht, wie mit Hilfe der 355 nm-Photoionisierung zur selektiven und direkten Erzeugung von ResO $^\bullet$ die Regeneration des Rotweinantioxidans ResOH durch Co-Antioxidantien untersucht werden kann. Verglichen mit der üblichen indirekten Herangehensweise reduziert die direkte Erzeugungsmethode des zu untersuchenden Radikals die Komplexität des Systems, wodurch auf einfache Weise in homogener Lösung (Kapitel 3.4.2) und sogar in mikroheterogenen Systemen (Kapitel 3.4.3) detaillierte Informationen zu den biologisch relevanten Reparaturreaktionen zugänglich sind.

3.4.2 Reparatur des Resveratrolradikals durch Co-Antioxidantien in homogener Lösung (Publ. C)

In Publikation C wird die Methode der UV-A-Photoionisierung (355 nm) von ResOH (Kapitel 3.2.3) ausgenutzt, um das Phenoxyradikal ResO• direkt und selektiv in Gegenwart von Co-Antioxidantien zu erzeugen. Dieser neue Zugang zu ResO• erlaubt aussagekräftige kinetische und mechanistische Untersuchungen zur Reparatur von ResO•. Nachfolgend wird zunächst am Beispiel des bedeutenden Co-Antioxidans Ascorbat (HAsc⁻) die Regeneration von ResOH detailliert beschrieben; anschließend wird die verwendete Methodik auf andere Co-Antioxidantien angewendet.

In Abb. 3.23 sind repräsentative experimentelle Ergebnisse zur Untersuchung der ResO•-Reparatur durch HAsc⁻ zusammengetragen. Während ResO• ohne Co-Antioxidans viele Mikrosekunden stabil ist (Abb. 3.23, rechts), nimmt die charakteristische Absorption von ResO• in Gegenwart von HAsc⁻ schnell ab, und es tritt eine neue Absorptionsbande um 360 nm auf (Abb. 3.23, links). Letztere ist die einzige weitere Absorption, was durch das Abziehen des skalierten Spektrums von reinem ResO• deutlich wird; der Restbetrag ist identisch mit dem bekannten Spektrum des äußerst langlebigen Radikals Asc•⁻[F]. Diese einfache Separation ist zu jedem Zeitpunkt nach dem Laserpuls möglich, da es keine konkurrierenden Absorptionen von Asc•⁻ (und auch von anderen typischen Co-Antioxidantien) im spektralen Bereich des Referenzpeaks von ResO• bei 650 oder 720 nm gibt.

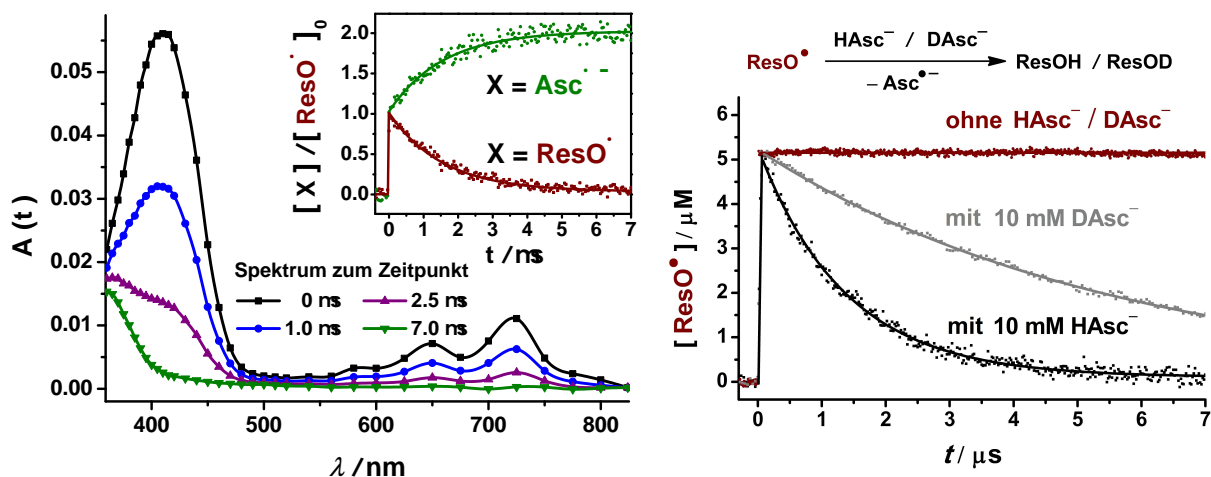


Abb. 3.23: Reparaturreaktionen von ResO• durch 10 mM Ascorbat bei pH 6,5 in N₂O-gesättigter Lösung. ResO• wurde selektiv durch die 355-nm-Photoionisierung aus ResOH erzeugt. Links: Transientes Absorptionsspektrum zu verschiedenen Zeiten nach dem Laserpuls (Hauptabbildung). Zeitabhängigkeit der Konzentrationen von ResO• und Asc•⁻ relativ zur anfänglichen Radikalkonzentration $[\text{ResO}^\bullet]_0$ (Einschub); die durchgezogenen Linien sind das Ergebnis eines simultanen Fits der Datenpunkte (Funktionen: $\exp(-kt)$ bzw. $2 - \exp(-kt)$) mit identischer Geschwindigkeitskonstante k . Rechts: Abklingen von ResO• ohne Ascorbat, mit protoniertem Ascorbat und mit deuteriertem Ascorbat; die Fitfunktionen der letzten beiden sind $[\text{ResO}^\bullet]_0 \times \exp(-kt)$.

Der Einschub von Abb. 3.23 (links) vergleicht die Zeitabhängigkeiten der Konzentrationen von ResO• und Asc•⁻, welche aus den separierten kinetischen Spektren extrahiert wurden. Die

Abnahme von ResO• und die Zunahme von Asc•⁻ folgen einer Kinetik erster Ordnung mit genau der gleichen Geschwindigkeit; demnach erfasst das Experiment offenkundig die in Abb. 3.23 (rechts) dargestellte Reparaturreaktion. Der allmähliche Anstieg der Konzentration von Asc•⁻ wird durch einen Sockelbetrag überlagert, der unmittelbar nach dem Laserpuls gebildet wird und der initialen ResO•-Konzentration gleicht. Der Ursprung dieses Sockelbetrags ist nicht die Photoionisierung von HAsc⁻, welche mit unserer Anregungswellenlänge unmöglich ist,^[F] sondern eine Abfolge von zwei praktisch instantanen Abfangreaktionen beginnend bei e_{aq}^{•-}, dem stöchiometrisch gebildeten begleitenden Produkt von ResO• (für Details wird auf die "Supporting Information" von Publ. C verwiesen). Nach der Korrektur um diesen Sockelbetrag sind nicht nur die Geschwindigkeitskonstanten, sondern auch die Amplituden der ResO•-Abnahme und der Asc•⁻-Zunahme identisch, was eindeutig zeigt, dass die Reparatur nicht von Nebenreaktionen begleitet ist.

Eine Variation der Konzentration von HAsc⁻ bestätigte, dass das Co-Antioxidans die reparierende Spezies ist. Die erhaltene Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung ($k = 7,1 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) hing weder von der HAsc⁻-Konzentration noch von der Laserintensität ab; diese Ergebnisse belegen, dass Radikalrekombinationen unter unseren Bedingungen nicht mit der Reparatur konkurrieren können. Die Bruttoreaktion ist eine Wasserstoffabstraktion, für die ein einstufiger Prozess (entweder durch eine direkte Abstraktion oder einen gekoppelten Elektronen-Protonen-Transfer^[29]) und ein zweistufiger Prozess (durch einen geschwindigkeitsbestimmenden Elektronentransfer, welcher ResO⁻ und HAsc• liefert, gefolgt von schnellen Protonentransferreaktionen mit dem Lösungsmittel) aus thermodynamischer Sicht gleichermaßen plausibel wären^[C]. Um diese mechanistische Mehrdeutigkeit aufzulösen, haben wir die Reparaturgeschwindigkeit in D₂O gemessen, wo alle hydroxylischen Protonen von Substrat und Co-Antioxidans durch Deuteronen ersetzt sind. Der große beobachtete kinetische Isotopeneffekt von 3,9, der direkt im rechten Teil von Abb. 3.23 erkennbar ist, kann nur mit einem einstufigen Prozess in Einklang gebracht werden. Aus einer Eyring-Auswertung der temperaturabhängigen Messungen, welche in dem Folgeprojekt dieser explorativen Studie durchgeführt wurden (vgl. Publ. D), resultierte eine stark negative Aktivierungsentropie der Reparatur des Resveratrolradikals durch HAsc⁻. Diese Befunde stimmen gut mit denen für die Reparatur des α-Tocopheroxy-Radikals durch HAsc⁻ überein, für die von einem konzertierten Elektronen-Protonen-Transfer ausgegangen wird^[29].

Diese umfangreichen Untersuchungen zur Reparatur von ResO• haben wir auf die Co-Antioxidantien Trolox (ein wasserlösliches Vitamin E-Analogon^[63]) und 4-Aminophenol erweitert. Letzteres ist zwar kein typisches Antioxidans, aber das einzige Reduktionsmittel, für welches eine Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion mit ResO• verfügbar ist^[128] (jedoch ohne Details über die Messung). Beide Co-Antioxidantien reagieren schneller als HAsc⁻; unsere direkt bestimmte Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion mit 4-Aminophenol ist sogar

um den Faktor 6 schneller als der Literaturwert^[128]. Unsere mechanistischen Studien deuten darauf hin, dass der Reparaturmechanismus auch bei diesen Co-Antioxidantien eine einstufige Wasserstoffabstraktion ist.

Abschließend haben wir uns auf Cystein konzentriert, da diese Aminosäure der redoxaktive Bestandteil von Glutathion ist, welches zu den bedeutendsten natürlichen Antioxidantien zählt. Selbst bei sehr hohen Cystein-Konzentrationen (bis zu 400 mM) konnte die Reparatur von ResO• nicht beobachtet werden; demnach schlussfolgern wir im Einklang mit thermodynamischen Abschätzungen^{[63][C]}, dass sowohl Cystein als auch Glutathion ResO• nicht direkt reparieren können.

Die Ergebnisse zur direkten und selektiven Erzeugung von ResO• in der Gegenwart von Co-Antioxidantien (Kapitel 3.2.3) führen zusammen mit der hier beschriebenen selektiven Beobachtung von ResO• durch die Absorptionsbande im Roten zu einer neuartigen Vorgehensweise, welche problemlos imstande ist, detaillierte kinetische und mechanistische Informationen über die fundamentale, aber bislang praktisch unbekannte Reparatur des Resveratrol-Phenoxyradikals zu liefern. Dieses experimentelle Vorgehen legt den Grundstein für komplexere Untersuchungen zur Resveratrolregeneration in supramolekularen Systemen (vgl. Publ. D und Kapitel 4.3).

3.4.3 Reparatur des cyclodextrinkomplexierten Resveratrolradikals durch Ascorbat über die Phasengrenze (Publ. D)

In Publikation D wird anhand des populären Rotweinpolyphenols ResOH das erste Beispiel einer Reparatur eines cyclodextrinkomplexierten Phenoxyradikals durch ein wasserlösliches Co-Antioxidans (Ascorbat, HAsc^-) präsentiert. Aufgrund der Tatsache, dass sowohl Antioxidantien als auch Cyclodextrine (CD) großtechnische Lebensmittelzusatzstoffe sind,^[182,183] ist diese Reaktionsart von praktischer Bedeutung. Im Folgenden werden die kinetischen und mechanistischen Ergebnisse zur Reparatur des Resveratrol-Phenoxyradikals ResO^\bullet an der Phasengrenze CD-Wasser vorgestellt, wobei der Einfluss von natürlichen und hydroxypropylsubstituierten α - und β -Cyclodextrinen untersucht wird. Für die Methode zur Erzeugung des CD-komplexierten Radikals ResO^\bullet (355 nm-Photoionisierung) wird auf Kapitel 3.2.3 verwiesen.

Abb. 3.24 illustriert schematisch die verwendeten Cyclodextrine (links) und das Reaktionsschema für sowohl ResO^\bullet -Erzeugung als auch -Reparatur (rechts). Bislang wurde der Photoionisierungsansatz zur Erzeugung CD-komplexierter Phenoxyradikale nur mit UV-C-Strahlung (266 nm) realisiert und die wenigen verfügbaren Studien haben sich lediglich mit der Radikalerzeugung^[184,185] oder der Reaktion des Radikals mit dem CD-Käfig beschäftigt^[186]. Direkteren Bezug zu unserem Vorgehen haben die Untersuchungen zur Wechselwirkung des Co-Antioxidans HAsc^- mit dem α -Tocopheroxy-Radikal,^[29,67] welches durch UV-B-Photoionisierung (308 nm) in Modellmembranen erzeugt wurde.

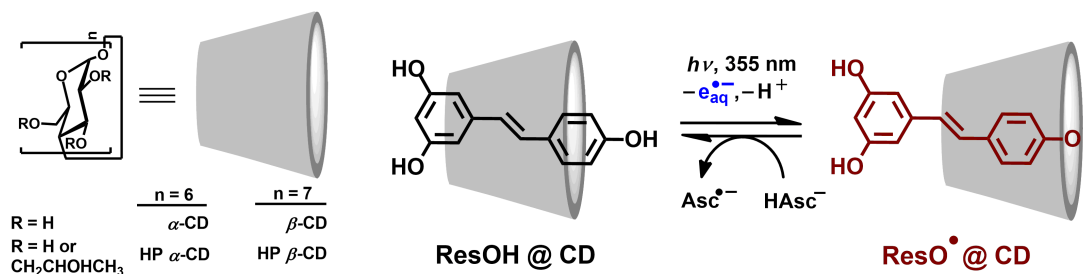


Abb. 3.24: Links: Schematische Strukturen und Abkürzungen der verwendeten Cyclodextrine. Rechts: Photoionisierung von cyclodextrinkomplexiertem Resveratrol ($\text{ResOH} @ \text{CD}$) und Reparatur des Phenoxyradikals ResO^\bullet durch das wasserlösliche Ascorbat-Monoanion (HAsc^-) über die CD-Wasser-Phasengrenze.

Für die Untersuchungen zur Reparatur von ResO^\bullet wurde das Phenoxyradikal selektiv durch seine Absorptionsbande im Roten beobachtet; dies ist unverändert möglich, da in unserem System auch in Gegenwart von Cyclodextrinen alle Folgeprodukte der $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ -Abfangreaktion sowie alle vom Ascorbat abgeleiteten Spezies in diesem Spektralbereich völlig transparent sind. Abb. 3.25 zeigt normierte experimentelle Konzentrationsverläufe von ResO^\bullet , sowohl in homogener wässriger Lösung als auch durch die verschiedenen Cyclodextrine komplexiert (die verwendeten CD-Konzentrationen stellen eine praktisch quantitative Komplexierung von ResO^\bullet sicher), bei identischer Ascorbatkonzentration (2000-facher Überschuss verglichen mit ResO^\bullet).

Unabhängig von der Komplexierung durch Cyclodextrine klingt ResO[•] in allen Fällen innerhalb von einigen Mikrosekunden vollständig ab und das Abklingen verhält sich perfekt monoexponentiell, was eine Kinetik (pseudo-) erster Ordnung anzeigt. Aus Abb. 3.25 geht klar hervor, dass die Reparatur von ResO[•] durch HAsc⁻ in Gegenwart von Cyclodextrinen stark verlangsamt wird; in Abhängigkeit vom CD wird die Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung um den Faktor zwei bis vier herabgesetzt. Eine Variation der Ascorbatkonzentration bestätigte für alle mikroheterogenen Systeme, dass die Reparatur ausschließlich an der CD–Wasser-Grenzfläche abläuft und somit der Austausch von ResO[•]

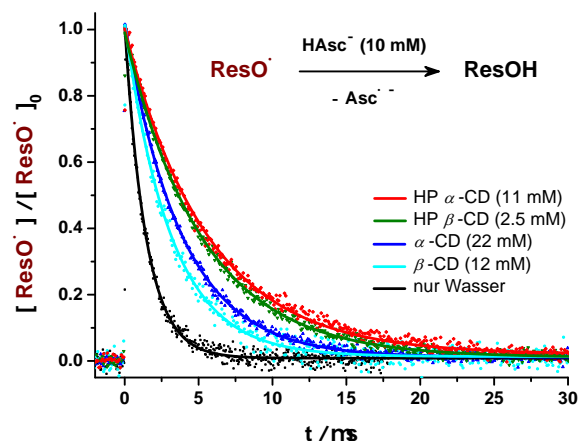


Abb. 3.25: Reparaturreaktionen von ResO[•] durch 10 mM Ascorbat bei pH 6,5 in homogener wässriger Lösung (schwarz) und an der Grenzfläche CD-Wasser (farbig). ResO[•] wurde selektiv durch UV-A-Photoionisierung (355 nm) aus ResOH erzeugt. Die experimentellen Daten wurden auf die anfängliche Radikalkonzentration [ResO[•]]₀ normiert und zusammen mit den besten Anpassungen der Funktionen $\exp(-k_{\text{obs}}t)$ dargestellt.

zwischen dem Inneren des CDs und dem Wasser keine Rolle unter unseren Bedingungen spielt.

Die kinetischen Messungen des vorherigen Absatzes, welche eine erhebliche Verlangsamung der ResO[•]-Reparatur in Gegenwart von Cyclodextrinen eindeutig nachweisen, stehen in deutlichem Kontrast zu den Resultaten zum Einfluss von Cyclodextrinen auf Radikalabfangreaktionen durch komplexiertes ResOH, ein Prozess der in starkem Zusammenhang mit der ResO[•]-Reparatur steht, weil er formal die Rückreaktion darstellt. Eine kritische Betrachtung^[D] aller experimentellen Untersuchungen^[179,187–190] zum Cyclodextrineinfluss auf das primäre Abfangen von Radikalen durch ResOH zeigte nämlich, dass die Cyclodextrineffekte für diese Reaktion verschwindend gering sind. Diese Diskrepanz veranlasste uns dazu zu überprüfen, ob sich der Mechanismus der Reparatur von ResO[•] durch HAsc⁻ ändert, wenn ResO[•] komplexiert vorliegt.

Untersuchungen zum kinetischen H/D-Isotopeneffekt (analog der Experimente in Abb. 3.23, rechts) und zu den Aktivierungsentropien (erhalten durch temperaturabhängige Messungen)^[D] kennzeichnen den Reparaturmechanismus an der Phasengrenze CD-Wasser als einen konzertierten Protonen-Elektronen-Transfer (CPET) — genau wie in homogener Lösung. Die Aktivierungsenthalpie der Reaktion hingegen verändert sich merklich durch die CD-Komplexierung; der beobachtete Anstieg deutet auf sterische Abstoßung^[172] zwischen dem Cyclodextrin und dem nicht-komplexierbaren HAsc⁻ hin.

Verschiedene Lokalisierungen von ResOH und seinem Phenoxyradikal ResO[•] innerhalb des Containers liefern eine logische Erklärung für die disparaten kinetischen Effekte. Für ResOH haben NMR-Experimente gezeigt, dass die zentrale Doppelbindung näherungsweise im Zentrum

der Cyclodextrine liegt.^[191] Als direkte Folge ragt die reaktive phenolische Gruppe ausreichend weit in die wässrige Phase hinein, um praktisch uneingeschränkt Radikale $\bullet\text{OR}$ abzufangen (Abb. 3.26, links). Wenn diese Gruppe jedoch in ein Phenoxyradikal umgewandelt wird, welches weniger hydrophil als $-\text{OH}$ ist, da es nicht in der Lage ist als Wasserstoffbrückendonator zu fungieren,^[192] dann wird der Gast tiefer in das hydrophobe Innere des Wirts gezogen, sodass der Zugang des Co-Antioxidans HAsc^- durch Wechselwirkungen mit dem Rand des Cyclodextrins erschwert wird (Abb. 3.26, rechts). Dieses Modell erklärt auch, warum ein β -CD mit seinem größeren Durchmesser nur eine geringfügig kleinere Verlangsamung der $\text{ResO}\bullet$ -Reparatur als das zugehörige α -CD bewirkt, wogegen eine Hydroxypropyl-Substitution, welche die Tiefe des Containers erhöht, wesentlich größere Effekte mit sich bringt.

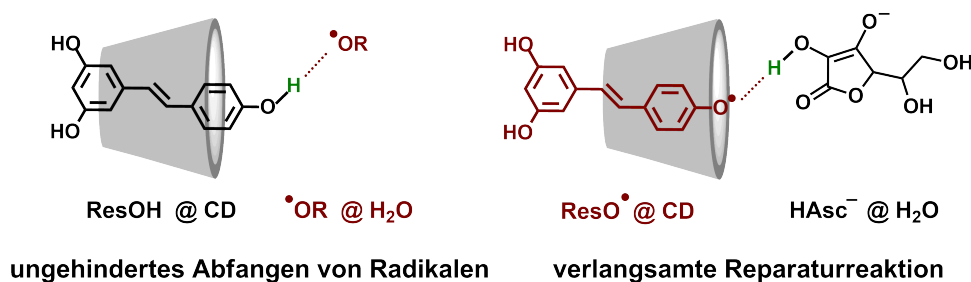


Abb. 3.26: Strukturen der komplexierten Spezies, die die beobachteten Effekte der Cyclodextrine auf den primären Radikalabfang durch ResOH (links) und auf die Reparatur von ResO \bullet (rechts) erklären. Links: Bekannte Struktur^[191] vom ResOH-Cyclodextrin-Komplex (ResOH@CD), welche das ungehinderte Abfangen von Radikalen ermöglicht. Rechts: Aufgrund der höheren Hydrophobie des Gastes ResO \bullet im Vergleich zu ResOH wahrscheinlichste Struktur von komplexiertem ResO \bullet (ResO \bullet @CD), in der die Phenoxygruppe abgeschirmt ist, sodass der Zugang zu HAsc $^-$ aus der wässrigen Phase erschwert ist.

Die Experimente dieses Kapitels haben veranschaulicht, dass eine Fülle an Informationen durch die selektive *in situ* Erzeugung des Resveratrol-Phenoxyradikals mittels UV-A-Photoionisierung am Ort seines Vorläufers, wie z.B. in einem Cyclodextrin, zugänglich ist. Da keine Hilfsreagenz an der Erzeugung von ResO \bullet beteiligt ist, kann die Reparaturreaktion durch das Co-Antioxidans Ascorbat isoliert beobachtet werden, was eindeutigen Aufschluss über die Einflussfaktoren der Reparatur liefert. Dieses Vorgehen ebnet den Weg für Untersuchungen zur Interaktion von anderen Antioxidantien über die Phasengrenzen mikroheterogener Systeme.

4 Unveröffentlichte Ergebnisse und Ausblick

4.1 Optimierung des pyrenbasierten Katalysesystems zur „grünen“ Erzeugung hydratisierter Elektronen (Erweiterung von Publ. G)

Um die beiden grünen Photonen, die den in Publ. G präsentierten neuartigen Katalysezyklus (siehe Abb. 2 in Publ. G) antreiben, noch effizienter zu nutzen, wurden zahlreiche Optimierungsexperimente durchgeführt. Zunächst wird ein Austausch des „Lichtsammelkomplexes“ thematisiert. Die drei wesentlichen Grundvoraussetzungen dieser Spezies sind, dass sie im grünen Spektralbereich absorbieren muss, fest an die Oberfläche einer negativ geladenen Mizelle (SDS) gebunden sein muss sowie eine höhere Triplett-Energie als der verwendete Energieakzeptor, ein Pyren-Derivat PyX^- , aufweisen muss.

Der weit verbreitete Sensibilisator $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ^[134] erfüllt alle diese Voraussetzungen, jedoch ist die Effizienz der Energieübertragung auf PyX^- bedingt durch die eher geringe Lebenszeit des Anregungszustands begrenzt (die naheliegende Lösung um die Energieübertragungseffizienz zu steigern, nämlich die Erhöhung der Konzentration des Energieakzeptors, ist nicht möglich, da die $\text{e}_{\text{aq}}^{\bullet-}$ Lebenszeit aufgrund der Reaktion $\text{e}_{\text{aq}}^{\bullet-} + \text{PyX}^- \rightarrow \text{PyX}^{\bullet 2-}$ zu klein für eine praktische Anwendung werden würde).^[G] Das um eine Größenordnung längerlebige komplexe Dikation Tris(4,7-diphenyl-1,10-phenanthrolin)-ruthenium(II)^[193] hat zwar sehr ähnliche Eigenschaften bezüglich der Redoxpotentiale und Anregungsenergien,^[194] ist jedoch zu hydrophob, d.h. im Inneren der Mizelle lokalisiert, um einen schnellen Energietransfer an der Phasengrenze Mizelle-Wasser ablaufen zu lassen^[G]. Wie wir bereits zeigen konnten, hat der Austausch des Stammkomplexes $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ gegen den entsprechenden 1,10-Phenanthrolin-Komplex ($^3[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$) bei sonst identischen Bedingungen eine Verdopplung der Ausbeute des gewünschten Radikalanions $\text{PyX}^{\bullet 2-}$ zur Folge. Als eine Ursache für die Effizienzsteigerung konnte bereits die wesentlich längere Lebenszeit von $^3[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$ identifiziert werden.^[G]

Da die Anregungsenergien der Triplett-Zustände von $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (Energiedonor, 2,12 eV^[17]) und vom Pyrenderivat PyX^- (Energieakzeptor, 2,09 eV^[17]); es wird davon ausgegangen, dass die Triplett-Energie des Pyren-Chromophors von den hier verwendeten Substituenten praktisch unbeeinflusst ist^[G]) sehr ähnlich sind, tritt insbesondere bei kleinen Akzeptorkonzentrationen oder sehr geringen Konzentrationen des Reduktionsmittels (Asc^{2-}) Rückenergie-transfer auf. Diese Nebenreaktion, welche zwar chemisch unproduktiv ist, setzt die Effizienz der Bildung des Schlüsselintermediats $\text{PyX}^{\bullet 2-}$ herab.

Während die Absorptions- und Redox Eigenschaften von $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ und $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$ sehr ähnlich sind,^[193,194] ist die Triplett-Energie von $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$ merklich höher als jene des Stammkomplexes^[194]. Um die relativen Energien der lumineszenten Triplett-Zustände der beiden Komplexe in dem verwendeten Reaktionsmedium (wässriges SDS) zu bestimmen, wurden Emissionsspektren aufgenommen (Abb. 4.1, links). Die Form der beiden Spektren ist identisch;

allerdings ist das Spektrum von $^3[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$ merklich gegenüber dem von $^3[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ blauverschoben. Die kurzwellige Emissionsbande bzw. -kante der hier formalen Phosphoreszenz repräsentiert die gesuchte Triplett-Energie. Da die Ermittlung der Lage des 0-0-Übergangs bei Spektren ohne Schwingungsfeinstruktur problematisch ist, wurden die Emissionswellenlängen in den Spektren auf eine direkt energieproportionale Einheit umgerechnet und der Energiebetrag bestimmt, welcher nötig ist, um die Spektren zur Deckung zu bringen. Durch diese Prozedur zeigte sich, dass die Triplett-Energie von $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$ in unserem Reaktionsmedium um 0,05 eV höher als die von $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ist.

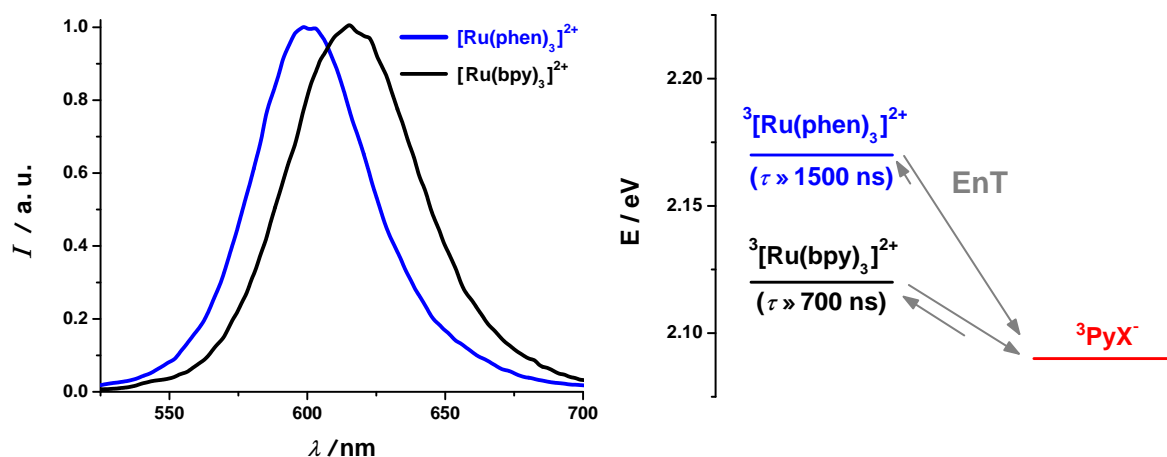


Abb. 4.1: Links: Normierte Lumineszenzspektren von $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ und $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$ in wässriger micellarer Lösung (30 mM SDS) bei pH 12,7. Rechts: Energiediagramm zur Veranschaulichung der relativen Energielagen der angeregten Rutheniumkomplexe, welche im vorliegenden Katalysesystem als Energiedonor fungieren, und des Triplettzustands des Pyrenderivats PyX^- (Energieakzeptor). Für weitere Erklärungen, insbesondere für die Diskussion eines möglichst effizienten Energietransfers (EnT), wird auf den Text verwiesen.

Die auf den ersten Blick kleine Energiedifferenz der Anregungszustände der beiden Komplexe hat weitreichende Konsequenzen für die Geschwindigkeit des Energierücktransfers, und damit auch Implikationen für die Verwertungseffizienz des ersten Photons im Katalysemechanismus. Im System $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}-\text{PyX}^-$, das eine Energiedifferenz der Triplett-Zustände von nur 0,03 eV aufweist, ist der Rückenergietransfer etwa dreimal langsamer als die thermodynamisch begünstigte Hinreaktion (experimentell und rechnerisch bestätigt)^[G]. Die entsprechende Energiedifferenz im System $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}-\text{PyX}^-$ hingegen beträgt 0,08 eV, womit sich eine Verlangsamung der Rückreaktion gegenüber der Hinreaktion um einen Faktor von 23 errechnen lässt. Der rechte Teil von Abb. 4.1 veranschaulicht die beiden Vorteile vom Wechsel des „Lichtsammelkomplexes“ von $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ zu $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$ — die doppelt so große Lebenszeit des Anregungszustands^[G] sowie der erheblich langsamere Energierücktransfer. Beide Komplexe interagieren gleichermaßen mit der Oberfläche der SDS-Mizellen,^[195] sodass auch bei der Verwendung von $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$ die gewünschte Abfolge der Reaktionsschritte und eine hohe Stabilität des Systems zu erwarten sind. Dies bestätigte sich auch in ersten Experimenten.

Die nachfolgenden Abschnitte behandeln den Austausch des Redoxkatalysators PyX^- im Kontext der Optimierung der Gesamteffizienz des Katalysesystems. In früheren Experimenten (Publ. G) konnte durch uns gezeigt werden, dass sich der Prototyp (Pyren-1-carboxylat, PyC^-) nicht durch ein erheblich hydrophoberes Pyrenderivat wie Pyren-1-butyrat (PyB^-) substituieren lässt.^[G] Die Ursache dafür liegt in der starken Bindung von PyB^- an die Mizelle ($K(\text{PyB}^-) \approx 25000 \text{ M}^{-1}$),^{[196][G]} welche auch dazu führt, dass der nur geringfügig polarere Triplett-Zustand $^3\text{PyB}^-$ zu langsam in die wässrige Phase austritt, um merklich durch moderate Asc^{2-} -Konzentrationen (millimolar) reduziert zu werden. Die Suche nach anderen in den Katalysezyklus integrierbaren Pyrenderivaten scheint jedoch äußerst vielversprechend, da die Grünlichtionisationsquantenausbeuten der untersuchten pyrenbasierten Radikalanionen stark schwankt und sich die des Prototyps $\text{PyC}^{\bullet 2-}$ nahe an der unteren Grenze befindet (siehe Tabelle 4.1 und zugehörige Textpassagen).

Erste Experimente mit Pyrenacetat (PyAc^-), das im Grundzustand zwar stärker mit der SDS-Mizelle wechselwirkt als PyC^- ($K(\text{PyAc}^-) = 6000 \text{ M}^{-1}$ bzw. $K(\text{PyC}^-) = 700 \text{ M}^{-1}$), zeigten unter den Standardbedingungen ($6 \times 10^{-5} \text{ M } [\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, $3 \times 10^{-4} \text{ M } \text{PyX}^-$, $1,5 \text{ mM } \text{Asc}^{2-}$, $30 \text{ mM } \text{SDS}$) nur eine um etwa 40 % weniger effiziente Radikalanionenerzeugung als mit PyC^- , was im Wesentlichen auf eine langsamere Reduktion des Triplett-Zustands von PyAc^- durch Asc^{2-} zurückzuführen ist. Durch die stärkere Bindung und die damit einhergehende größere Abschirmung von PyAc^- durch die SDS-Mizelle ist die Geschwindigkeitskonstante für den Elektroneneinfang ($\text{PyAc}^- + \text{e}_{\text{aq}}^{\bullet -}$, $k = 8 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) nur halb so groß wie beim Prototypen PyC^- . Dies erlaubt eine Verdopplung der Konzentration des Pyrenderivates bei gleichbleibender Lebenszeit von $\text{e}_{\text{aq}}^{\bullet -}$ (etwa 200 ns — lang genug um die Anwendbarkeit des Systems als nachhaltige $\text{e}_{\text{aq}}^{\bullet -}$ -Quelle zu gewährleisten^[G]), welche die geringere Radikalanionenbildungseffizienz überkompensiert.

Kombiniert man beide Optimierungsschritte, also den Wechsel von $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ zu $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$ und den Austausch des Redoxkatalysators, so lässt sich das erste grüne Photon um einen Faktor von nahezu drei effizienter zur Erzeugung des Schlüsselintermediates $\text{PyX}^{\bullet 2-}$ nutzen (Abb. 4.2, links). Die Quantenausbeute der Bildung von $\text{PyX}^{\bullet 2-}$ im optimierten System (grüner Konzentrationsverlauf in Abb. 4.2, links) beträgt 0,28. Für eine bessere Vergleichbarkeit der im linken Teil von Abb. 4.2 gezeigten Systeme zur $\text{PyX}^{\bullet 2-}$ -Erzeugung wurde beim Übergang von PyC^- auf PyAc^- die Konzentration des Reduktionsmittels Asc^{2-} von 1,5 auf 3 mM erhöht. Kontrollexperimente am System $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$ - PyAc^- zeigten, dass unter den optimierten Bedingungen ($6 \times 10^{-4} \text{ M } \text{PyAc}^-$, $3 \text{ mM } \text{Asc}^{2-}$) genau wie im Vorreitersystem^[G] eine hervorragende Selektivität zu Gunsten der Erzeugung von $\text{PyX}^{\bullet 2-}$ besteht; die direkte Photoreduktion des Sensibilisators bleibt also eine unbedeutende Nebenreaktion.

Der rechte Teil von Abb. 4.2 widmet sich dem zweiten lichtgetriebenen Schritt des Katalysemechanismus, welcher die Freisetzung von $\text{e}_{\text{aq}}^{\bullet -}$ initiiert. Wie wir durch Experimente mit

dem selektiven Elektronenfänger N_2O zeigen konnten, führt auch analog der Untersuchungen am Radikalanion des Prototyps $PyC^{\bullet 2-}$ ein grüner Laserpuls zur erheblichen Photoionisierung von $PyAc^{\bullet 2-}$. Zur Bestimmung der Photoionisierungsquantenausbeute wurde die Intensitätsabhängigkeit der Ionisierung von $PyAc^{\bullet 2-}$ mit jener der Anregung von $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ verglichen. Den Resultaten aus diesem Vorgehen wird eine sehr hohe Genauigkeit zugesprochen, da $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ eine hervorragende Aktinometersubstanz ist,^{[17,142][E,F]} die mit einer Quantenausbeute von 1,0 in den lumineszenten und damit leicht detektierbaren Triplett-Zustand übergeht,^[134] und selbst nach intensivster Laserbestrahlung mit grünem Licht keine Zersetzung auftritt^[117]. Des Weiteren werden durch die Verwendung der Fitparameter der Intensitätsabhängigkeit (vgl. Hauptplot der Abb. 4.2, rechts) potentielle Fehlerquellen wie Sättigungseffekte und Energieschwankungen minimiert. Zusammen mit den jeweiligen Extinktionskoeffizienten bei der Anregungswellenlänge, ϵ_{532} (siehe Abb. 4.2, rechts), resultiert aus den Fitparametern direkt die Photoionisierungsquantenausbeute von $PyAc^{\bullet 2-}$. Diese beträgt 0,22 und ist demzufolge viermal größer als die der Grünlichtionisierung von $PyC^{\bullet 2-}$.

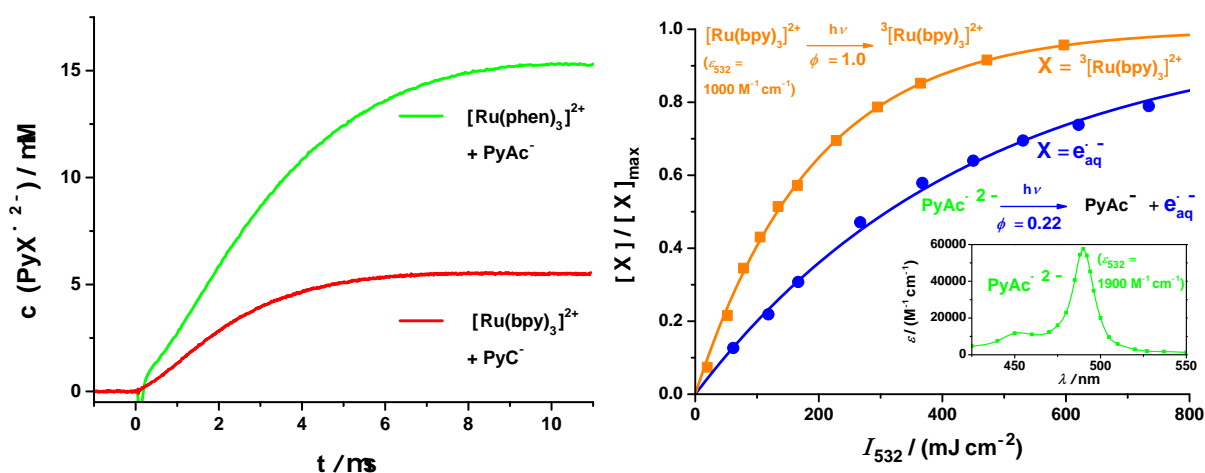


Abb. 4.2: Links: Vergleich der Erzeugung des Pyrenradikalanions $PyX^{\bullet 2-}$ mit dem Katalysesystem aus Publ. G ($[Ru(bpy)_3]^{2+}$ ($6 \times 10^{-5} \text{ M}$) als Sensibilisator; PyC^- ($3 \times 10^{-4} \text{ M}$) als Redoxkatalysator; Asc^{2-} ($1,5 \text{ mM}$) als Elektronendonator) und dem optimierten System ($[Ru(phen)_3]^{2+}$ ($6 \times 10^{-5} \text{ M}$) als Sensibilisator; $PyAc^-$ ($6 \times 10^{-4} \text{ M}$) als Redoxkatalysator; Asc^{2-} (3 mM) als Elektronendonator) in wässriger SDS-Lösung (30 mM) bei $\text{pH } 12,7$. Die Anregung erfolgte mit einem grünen Laserpuls (532 nm), wobei die Intensität so eingestellt wurde, dass jeweils 90 % der Sensibilisatormoleküle in den angeregten Zustand überführt wurden. Rechts: Bestimmung der Quantenausbeute der Grünlichtionisierung von $PyAc^{\bullet 2-}$ mittels relativer Aktinometrie unter Verwendung der Lumineszenz von ${}^3[Ru(bpy)_3]^{2+}$ als Referenz. Aus den Parametern a der monoexponentiellen Fitfunktionen ($1 - \exp[-I_{532}/(a)]$), 187 mJ cm^{-2} (${}^3[Ru(bpy)_3]^{2+}$) bzw. 448 mJ cm^{-2} ($e_{\text{aq}}^{\bullet -}$ aus $PyAc^{\bullet 2-}$), und den jeweiligen Extinktionskoeffizienten bei der Anregungswellenlänge (siehe Abb.) folgt direkt die Photoionisierungsquantenausbeute. Der Einschub zeigt das kalibrierte Absorptionsspektrum von $PyAc^{\bullet 2-}$. Detaillierte Erklärungen befinden sich im Text bzw. Details zur allgemeinen Methodik in Publ. G.

Neben der Quantenausbeutebestimmung ist im rechten Teil von Abb. 4.2 auch das Absorptionsspektrum des Schlüsselintermediats $PyAc^{\bullet 2-}$ gezeigt. Letzteres wurde in Abwesenheit eines Sensibilisators, d.h. durch direkte Anregung des Pyrens, mit Hilfe eines Zweipulsexperi-

ments vermessen, wobei der erste Puls (355 nm) zur Erzeugung des Radikalanions dient und der zweite (532 nm) ausschließlich auf $\text{PyAc}^{\bullet 2-}$ wirkt. Die durch den zweiten Laserpuls hervorgerufene sprunghafte Absorptionsänderung entspricht dem gesuchten Absorptionsspektrum (für die genaue Beschreibung der Methodik, sowohl bezüglich Aufnahme als auch bezüglich Kalibrierung des Spektrums, wird auf Publ. G verwiesen). Das auf diese Weise erhaltene Spektrum weist ein charakteristisches Maximum um 490 nm auf, was sich hervorragend mit den Resultaten einer pulsradiolytischen Untersuchung zum strukturell sehr ähnlichen Radikalanion des Pyren-1-butyrats deckt^[149].

Die hier beschriebene Optimierung des in Publ. G vorgestellten Katalysesystems zur „grünen“ Erzeugung von $\text{e}_{\text{aq}}^{\bullet -}$ führt zu einer um eine Größenordnung besseren Photonenökonomie. Zusammenfassend kann diese bemerkenswerte Verbesserung eines bereits auf dem Gebiet der Grünlichtionisierungen effizienten Systems durch die Verwendung eines längerlebigen „Lichtsammelkomplexes“ sowie eines reaktiveren Redoxkatalysators (nach Reoptimierung der Konzentrationsverhältnisse der aktiven Bestandteile des Katalysezyklus) realisiert werden.

Für weiterführende Studien zur Photoionisierung von $\text{PyX}^{\bullet 2-}$ erscheinen Experimente, bei denen der Katalysezyklus in Gegenwart kationischer Mizellen realisiert wird, besonders aussichtsreich; kationische Mizellen stabilisieren $\text{PyX}^{\bullet 2-}$ erheblich gegenüber der Protonierung durch das Lösungsmittel und der Termination mit anderen Radikalen, was eine $\text{PyX}^{\bullet 2-}$ -Halbwertszeit im Millisekundenbereich ermöglicht^[197]. Eine derartige Stabilität des Intermediats bei einer zweistufigen Ionisierung sollte es in Kombination mit einer hohen Grünlichtphotoionisierungsquantenausbeute ermöglichen, dass sich der Katalysezyklus mit nicht-gepulsten Lichtquellen oder sogar Sonnenlicht betreiben lässt.

Die hohe Quantenausbeute der Grünlichtionisierung von $\text{PyAc}^{\bullet 2-}$ im Vergleich zu jener von $\text{PyC}^{\bullet 2-}$ ist zunächst schwer nachvollziehbar, da die Thermodynamik des Ionisierungsschrittes, welche maßgeblich durch das Reduktionspotential des Pyren-Derivats bestimmt wird, bei beiden Verbindungen nahezu identisch sein muss. Obwohl die genauen Reduktionspotentiale nicht bekannt sind, begründet sich diese Argumentation mit der ausgezeichneten Vergleichbarkeit der Absorptionsspektren aller vermessenen Formen der Derivate (Grundzustand, Triplett-Zustand und Radikalanion) und mit den kleinen Hammett-Parametern^[17] der jeweiligen Substituenten. Da die Überschussenergie der Grünlichtionisierung mit etwa 1,4 eV^[6] so groß ist, dass sich kleine Veränderungen der Energetik dieser Photoreaktion nur marginal auf deren Effizienz auswirken sollten, muss die Ursache für die Abweichungen der Ionisierungsquantenausbeuten beider Derivate eine andere sein.

Ein Blick auf die Photophysik könnte eine Erklärung liefern. Zunächst wird die Dynamik der angeregten Singulett-Zustände der Pyren-Derivate betrachtet, weil dafür experimentelle Daten leichter zugänglich sind als für die jeweiligen Radikalanionen und sich die beiden Intermediate einer Stammverbindung nur in der Besetzung eines Orbitals unterscheiden. Grundsätzlich

deaktivieren angeregte Pyrene über Fluoreszenz, ISC und strahlungslose Desaktivierung,^[198] wobei die strahlungslose Desaktivierung eine untergeordnete Rolle einnimmt. Aus den in Tabelle 4.1 zusammengefassten Daten geht hervor, dass sich die untersuchten Pyren-Derivate PyX^- in zwei Gruppen einteilen lassen. Die Verbindungen mit direkter Anbindung der anionischen Gruppe, welche gute Wasserlöslichkeit ermöglicht, weisen kurze Lebensdauern (τ_{S1}) und hohe Fluoreszenzgeschwindigkeiten (k_F) auf; die Derivate bei denen mindestens ein CH_2 -Spacer zwischen aromatischem Ring und Carboxylat-Gruppe ist, zeigen hingegen eine wesentlich längere Lebensdauer des angeregten Zustands und eine langsame Fluoreszenz. Spektrale Lage und Form der Absorptions- und Fluoreszenzspektren aller vier Pyren-Derivate sind nahezu identisch; auch die molaren Absorptionskoeffizienten der langeschwelligen Absorptionsbande sind praktisch unverändert. Demnach scheint es weder nennenswerte Effekte einer direkten Konjugtion mit Mehrfachbindungen der Substituenten zu geben, noch lassen sich die drastische Veränderung der Photophysik (Tabelle 4.1) durch eine Strickler–Berg-Analyse^[199,200] rationalisieren.

Für ein vollständiges Verständnis der Photophysik der Derivate müsste man neben der Fluoreszenzquantenausbeute (ϕ_F) auch die Quantenausbeute des ISC bestimmen und aus diesen beiden Messgrößen Rückschlüsse auf die strahlungslose Desaktivierung, die bei Pyrenen bedingt durch die Starrheit des Aromatengerüsts außerordentlich langsam ist, ziehen. Diesem Vorgehen wird jedoch kein großes Potential zugesprochen, da bei Pyrenen bereits die Summe der (fehlerbehafteten) Quantenausbeuten von Fluoreszenz und ISC praktisch eins ergibt,^[17,198] sodass weder die Quantenausbeuten noch die Geschwindigkeitskonstanten der strahlungslosen Desaktivierung genau zugänglich sein sollten. Hetero- oder Schweratomeffekte, die sich häufig positiv auf das ISC auswirken, scheinen keine bedeutende Rolle zu spielen. Dies wird anhand der ähnlichen Quantenausbeuten des ISC ($\phi_{ISC} \approx 1 - \phi_F$)^[198] aller Derivate deutlich sowie an der kontraintuitiven Verringerung von ϕ_{ISC} beim Übergang von PyC^- zu PyS^- . Obwohl die Untersuchung der Photophysik noch nicht abgeschlossen ist, wird bereits durch die Daten in Tabelle 4.1 der starke Einfluss der zwei Gruppen von Substituenten auf die Dynamik des angeregten Singulett-Zustands der Pyrene deutlich.

Tabelle 4.1: Photophysik der pyrenbasierten Photoredoxkatalysatoren und Grünlichtionisierungsquantenausbeuten ihrer Radikalanionen.

| Pyrenderivat (PyX^-) | $\tau_{S1} / \text{ns}^{[a]}$ | $\phi_F^{[c]}$ | $k_F / \text{s}^{-1[e]}$ | $\phi_{\text{ion}} (\text{PyX}^{\bullet 2-})^{[f]}$ |
|---------------------------------------|-------------------------------|-----------------------|--------------------------|---|
| Pyren-1-carboxylat (PyC^-) | 40 ^[201] | 0,51 ^[d] | $1,3 \times 10^7$ | 0,05 ^[g] |
| Pyren-1-sulfonat (PyS^-) | 64 ^[198] | 0,71 ^[198] | $1,1 \times 10^7$ | 0,04 |
| Pyren-1-acetat (PyAc^-) | 125 ^[b] | 0,50 ^[d] | $4,0 \times 10^6$ | 0,22 |
| Pyren-1-butytrat (PyB^-) | 124 ^[202] | 0,57 ^[d] | $4,6 \times 10^6$ | 0,21 |

^[a] Lebenszeit des angeregten Singulett-Zustands. ^[b] Vermessen mit Nanosekundenlaserblitzlichtphotolyse und stark abgeschwächtem Laserpuls der Wellenlänge 355 nm. ^[c] Fluoreszenzquantenausbeute in Ar-gesättigter wässriger Lösung. ^[d] Mit PyS^- als Referenz vermessen. ^[e] Ermittelt aus τ_{S1} und ϕ_F . ^[f] Mit den Lumineszenzsignalen von $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ als Referenz ermittelt (vgl. Publ. G).

Die Faktoren, welche die Lebenszeiten von angeregten Radikalanionen in Lösung bestimmen, sind sehr schlecht verstanden.^[46] Trotzdem müsste die grundlegende Photophysik der angeregten Dublett-Zustände einfacher sein als jene der angeregten Singulets. Dies lässt sich damit begründen, dass ausgehend von angeregten Radikalanionen im D_1 -Zustand üblicherweise keine Fluoreszenz auftritt^[203] und ein ISC in die Quartett-Mannigfaltigkeit nur von hoch angeregten Radikalanionen ausgehen kann^[23]. Demnach sollte die strahlungslose Desaktivierung — im erheblichen Kontrast zum angeregten Singulett — beim angeregten Pyrenradikalanion den maßgeblichen Deaktivierungsweg darstellen, welcher, wie in dieser Arbeit gezeigt werden konnte, mit der Photoionisierung (Tabelle 4.1) konkurriert.

Nach dem im vorangehenden Absatz angedeuteten Modell setzt sich die Lebenszeit angeregter Pyrenradikalanionen, welche zu kurz für eine Messung mit der verwendeten Nanosekundenlaserblitzlichtphotolyseapparatur ist, lediglich aus den Geschwindigkeitskonstanten für die strahlungslose Desaktivierung und die Autoionisierung zusammen. Die Ursache für die stark divergierenden Grünlichtionisierungsquantenausbeuten (Tabelle 4.1) könnte also in einem starken Einfluss der untersuchten Substituenten auf die strahlungslose Desaktivierung liegen. Auf den ersten Blick würde man vermuten, dass die Einbindung von CH_2 -Spacern zwischen aromatischem Ring und Carboxylat-Gruppe die Fähigkeit des Moleküls zu schwingen und damit die strahlungslose Desaktivierung verbessert. Das hat aber nur eine untergeordnete Bedeutung, wie die fast identische Photophysik von $PyAc^-$ und PyB^- nahelegt. Vermutlich könnte die Nähe der ionischen Gruppe zum Pyren-Chromophor in PyC^- und PyS^- die Solvatation des hydrophoben Aromatengerüsts so stark verbessern, dass Schwingungen mit dem Lösungsmittel die strahlungslose Desaktivierung erheblich begünstigen.

Aufschluss darüber könnten Lebenszeitmessungen der angeregten Pyrenradikalanionen $*PyX^{\bullet 2-}$ liefern. Da direkte Messungen dieser Größe mit einem Nanosekundensystem nicht möglich sind (Lebenszeiten < 5 ns), wird nachfolgend eine indirekte Methode vorgestellt, die ein außerordentlich schnelles Photolysesystem überflüssig macht. Vielversprechend erscheinen Abfangexperimente mit einem Löscher, der ausschließlich mit $*PyX^{\bullet 2-}$ reagiert, aber nicht mit dem Radikalanion im Grundzustand. Analoge Experimente wurden bereits erfolgreich zur Lebensdauerbestimmung höher angeregter Triplett-Zustände^[204] und angeregter Radikalanionen^[203] in organischen Lösemitteln eingesetzt. Dazu bietet sich insbesondere ein dissoziativer Elektronentransfer an, da bei diesem die nettoquantenausbeuteverringende thermische Rückreaktion^[133] zwischen reduziertem Scavenger und in diesem Fall Grundzustand von PyX^- vollständig unterdrückt wird. Ein geeignetes Abfangreagenz muss außerdem eine hohe Wasserlöslichkeit aufweisen, denn es muss in hohen Konzentrationen einsetzbar sein, um bei den kurzen Lebenszeiten von $*PyX^{\bullet 2-}$ eine merkliche Löschung zu bewirken.

Alle diese Voraussetzungen erfüllt das Benzyltrimethylammonium-Ion, welches nach Elektronenaufnahme instantan fragmentiert^[205] und, wie in ersten selbst durchgeführten Expe-

rimenten mit PyS^- gezeigt werden konnte, in unserem System ausschließlich mit $^*\text{PyX}^{\bullet 2-}$ reagiert. Dazu wurde ein Zweipulsexperiment durchgeführt, bei dem der erste Puls (355 nm) das Radikalanion erzeugt und der zweite (532 nm) es selektiv anregt, sodass dann die Reaktion mit dem Löscher ermöglicht und eine sprunghafte Abnahme von $\text{PyX}^{\bullet 2-}$ detektiert werden kann. Die Ausweitung der Experimente auf alle untersuchten Derivate zusammen mit je einer Konzentrationsvariation des Löschers sollte nach einer Auswertung wie bei einem Stern-Volmer-Experiment aussagekräftige Resultate über die auf direktem Wege schwer zugänglichen Lebenszeiten liefern und damit maßgeblich zum Verständnis der Photoionisierungsquantenausbeuten von Radikalanionen beitragen.

4.2 Potential des mit grünem Licht zugänglichen Pyrenradikalanions für die präparative Photoredoxkatalyse (aus Publ. G resultierendes Projekt)

Neben der Möglichkeit zur vollständig „grünen“ Erzeugung des Superreduktionsmittels $\text{e}_{\text{aq}}^{\bullet -}$ über den in Publ. G bzw. in Kapitel 4.1 vorgestellten Katalysezyklus hat bereits der erste lichtgetriebenen Schritt des Mechanismus erhebliches Anwendungspotential. Durch die Absorption eines grünen Photons (532 nm, 2,33 eV) kann nämlich das Pyrenradikalanion — eine stark reduzierende Spezies mit einem Reduktionspotential von $-1,85\text{ V}$ gegen NHE^[17] — mit bemerkenswerter Energieökonomie verfügbar gemacht werden: Trotz mehrerer Zwischenschritte werden etwa 80 % der anfänglichen Photonenenergie in Reduktionskraft umgewandelt.

Kommerzielle Photoredoxkatalysatoren mit vergleichbarer Reaktivität für reduktive Applikationen (z.B. $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ ^[50] oder *N*-Phenylphenothiazin^[51]) absorbieren sichtbares Licht wesentlich schlechter als der hier verwendete „Lichtsammelkomplex“ $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ und erfordern die Verwendung von energiereicherem blauem Licht, welches zu wesentlich geringeren Teilen im terrestrischen Sonnenspektrum vorliegt als grünes Licht.

Interessanterweise ist $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ zugleich die wohl am häufigsten verwendete Substanz für die reduktive Photoredoxkatalyse,^[47–50,206–208] welche auch mit grünem Licht durchführbar ist. Das dabei reaktive Intermediat, die einelektronenreduzierte Form $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^+$, hat ein Reduktionspotential von lediglich $-1,04\text{ V}$ gegen NHE^[134]. Der erhebliche Vorteil bei der Verwendung von $\text{PyX}^{\bullet 2-}$ an Stelle von $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^+$ als Intermediat liegt auf der Hand: Durch die Erhöhung der Reduktionskraft um über 0,8 eV sollten sich sogar sehr reaktionsträge Substrate umsetzen lassen, sodass beispielsweise die Aktivierung von Halogenalkanen oder Doppelbindungssystemen durch stark elektronenziehende Gruppen^[47–50,206,207] überflüssig werden könnte.

Als erstes Testsystem zur Veranschaulichung des Vorteils von $\text{PyX}^{\bullet 2-}$ gegenüber bestehenden Katalysesystemen wurde die Reduktion von Benzaldehyd gewählt. Betrachtet man das Reduktionspotential des Radikalanions von etwa $-1,5\text{ V}$ gegen NHE (die Literaturwerte reichen von $-1,37\text{ V}$ ^[209] bis $-1,69\text{ V}$ ^[17]) so wird klar, dass $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^+$ aus thermodynamischer Sicht

nicht in der Lage ist, Benzaldehyd zu reduzieren. Dies wird auch durch eine experimentelle Studie belegt.^[209] Bisherige photokatalytische Verfahren zur Benzaldehyd-Reduktion mussten auf Halbleiter^[209–211] oder ein komplexes homogenes Katalysesystem^[212] zurückgreifen und konnten nur mit blauem Licht (≤ 455 nm) verwirklicht werden.

Mit Hilfe kinetischer Messungen zur Lebensdauer des Pyrenradikalanions konnten gezeigt werden, dass $\text{PyC}^{\bullet 2-}$ tatsächlich mit Benzaldehyd reagiert. Die selbst ermittelte Geschwindigkeitskonstante beträgt $3 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und ist damit etwa halb so groß wie die der Reduktion von Benzaldehyd mit dem CO_2 -Radikalanion,^[213] einem Reduktionsmittel mit etwas höherer Reaktivität ($-1,9 \text{ V}$ gegen NHE)^[214]; diese Resultate zeigen, dass sich das mikroheterogene Reaktionssystem nur geringfügig auf die Kinetik der Benzaldehyd-Reduktion durch das sich ausschließlich in wässriger Phase befindliche $\text{PyC}^{\bullet 2-}$ auswirkt.

Die lange Lebenszeit von $\text{PyC}^{\bullet 2-}$ von fast $70 \mu\text{s}$ gewährleistet selbst bei Benzaldehydkonzentrationen von nur $0,45 \text{ mM}$ 90% Löscheffizienz. Diese Abschätzung lässt Bestrahlungsexperimente zur photokatalytischen Reduktion von Benzaldehyd im Labormaßstab vielversprechend erscheinen. In einem ersten Experiment mit einer grünen LED als Lichtquelle konnten 5 mM Benzaldehyd (50 mL Lösung) praktisch vollständig umgesetzt werden. Das Experiment wurde in deuteriertem Wasser durchgeführt, damit auf einfache Weise mittels NMR-Spektroskopie eine Aussage über den Ablauf der Reaktion getroffen werden kann. Besonders charakteristisch ist in dem komplexen Reaktionsgemisch das Signal des Aldehydprotons der Ausgangssubstanz, da dort keine Überlagerungen mit anderen Signalen zu beobachten sind (siehe Abb. 4.3, rechts).

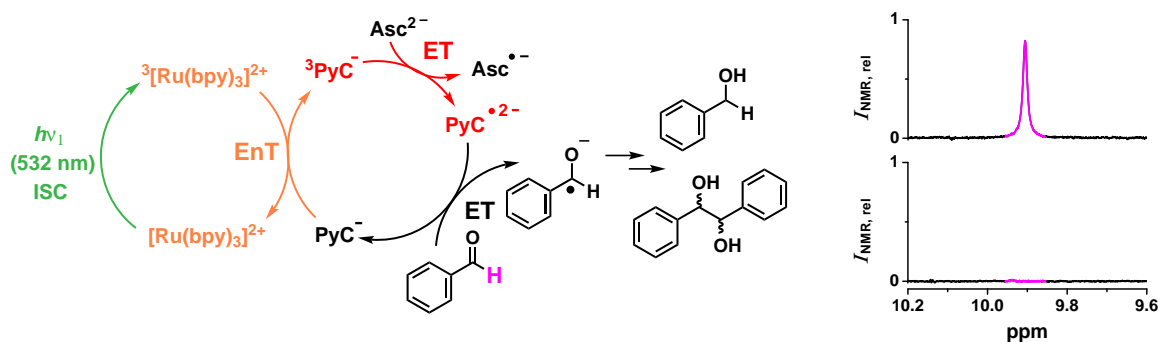


Abb. 4.3: Links: Mechanismus der Reduktion von Benzaldehyd durch das Pyrenradikalanion $\text{PyC}^{\bullet 2-}$ unter Verwendung von grünem Licht. Rechts: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches ($0,2 \text{ mM}$ $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, 1 mM PyC^- , 6 mM Ascorbat, 5 mM Benzaldehyd, 60 mM NaOH und 30 mM SDS in D_2O) ohne Bestrahlung (oben) bzw. mit Bestrahlung durch eine grüne LED (LIU525A, Thorlabs) für 20 Stunden (unten). Vor dem Vermessen der NMR-Spektren wurde mit konzentrierter Schwefelsäure auf $\text{pH} \approx 1,5$ angesäuert. Das Aldehydproton des Benzaldehyds (pink hervorgehoben) kann nach der Bestrahlung nicht mehr detektiert werden. Weitere Details und Diskussionen zum Katalysemechanismus sind im Text zu finden.

Nach der durch $\text{PyC}^{\bullet 2-}$ initiierten Überführung des Benzaldehyds in das zugehörige Radikalanion sind mehrere weitere Reaktionswege denkbar: Die zum Hydrobenzoin führende Dimerisierung^[209] sowie die Bildung von Benzylalkohol^[211] (jeweils nach Protonierung; siehe Abb.

4.3, links) über Disproportionierung oder durch eine Wasserstoffabstraktion von dem Ascorbat-Monoanion, welches unter den stark basischen Reaktionsbedingungen in etwa zehnmals geringerer Konzentration als das Dianion vorliegt. Die nach der Bestrahlung im NMR-Spektrum neu hinzugekommenen Signale im Aromatenbereich (7,2 bis 7,0 ppm) sind im Bezug auf die des Benzaldehyds (7,8 bis 7,4 ppm) hochfeldverschoben und im Einklang mit der Bildung von Benzylalkohol und Hydrobenzoin. Da letzteres erschwerend in zwei Diastereomeren vorkommt, sind die Produktverhältnisse in der komplexen Matrix, welche auch signalbeeinflussende Partitionierungseffekte (Wasser/Mizelle) mit sich bringt,^[215] nicht problemlos mittels NMR-Spektroskopie zugänglich. Das NMR-Spektrum des Produktgemisches weist keine neuen Signale oberhalb von 7,2 ppm auf; demnach kann die thermische Zersetzung von Benzaldehyd in alkalischer Lösung durch die Cannizzaro-Reaktion,^[216] welche neben Benzylalkohol auch Benzoesäure (Signale aromatischer Protonen im Bereich von 8,1 bis 7,4 ppm) liefern würde, ausgeschlossen werden. Die Zuordnung der charakteristischen Aromatenprotonen aller benannten Verbindungen (Benzaldehyd, Benzylalkohol, Hydrobenzoin und Benzoesäure) erfolgte durch separat ermittelte Spektren von Referenzsubstanzen.

Obwohl die Reaktionsprodukte nicht abschließend quantifiziert wurden, konnte gezeigt werden, dass der hier beschriebene Katalysezyklus mit dem Pyrenradikalanion als Schlüsselpezies in der Lage ist, mit grünem Licht Benzaldehyd zu reduzieren. Der einzige Photoredoxkatalysator, der aufgrund seiner Reaktivität und Absorptionseigenschaften auch zu diesem Zweck geeignet sein sollte,^[58] ist nicht — wie alle Komponenten des hier vorgestellten Systems — kommerziell verfügbar und dessen aufwendige Synthese erfordert sieben Schritte.

Wie der praktisch quantitative Umsatz des Benzaldehyds in Abb. 4.3 (rechts) nahelegt, ist die Menge des Katalysators PyC^- (hier: 20 mol%) noch erheblich herabsetzbar. Außerdem sollte in weiterführenden Untersuchungen die Detektierung bzw. Quantifizierung der Produkte mit Hilfe einer chromatographischen Separationsmethode wie GC (mit Massenspektrometrie gekoppelt) oder HPLC (z.B. mit Absorptionsspektroskopie gekoppelt) vorgenommen werden. Da das Schlüsselintermediat des Katalysezyklus thermodynamisch in der Lage ist, auch noch weniger reaktive Substrate umzusetzen, könnten weitere Experimente mit donorsubstituierten Carbonylverbindungen (z.B. *p*-Anisaldehyd) oder nicht-aktivierten Bromalkanen^[217] die Überlegenheit gegenüber bestehenden Photoredoxkatalysesystemen eindrucksvoll nachweisen.

4.3 Kinetische Untersuchungen zur Reparatur des Resveratrolradikals an Modellmembranen (Erweiterung von Publ. C, D)

Kinetische Untersuchungen von Reparaturreaktionen von Antioxidantien durch Co-Antioxidantien an Modellmembranen sind von großer Bedeutung,^[29,65,67,171,172,180] da sie detaillierte Erkenntnisse zur Interaktion von fett- und wasserlöslichen Radikalfängern liefern. Durch solche Recyclingschritte wird das ungepaarte Elektron nicht nur in einer immer weniger reaktiven Spezies gespeichert,^[63] sondern die Effizienz eines einzelnen Antioxidans wird auch maßgeblich gesteigert, da seine Konzentration limitiert ist^[169]. Berücksichtigt man ferner, dass ein natürlich vorkommendes Antioxidans allein bedingt durch seine bevorzugte Lokalisierung in biologischen Systemen nicht alle Radikale gleichermaßen unschädlich machen kann, so wird die Bedeutung derartiger Reaktionen an Phasengrenzen sofort klar: Sie gewährleisten effizienten Schutz vor den durch Radikale verursachten Schäden, selbst wenn ein gewisser Mangel an der primär reagierenden Komponente vorliegt. Das Paradebeispiel für dieses ausgeklügelte „Synergiekonzept“ ist die Reparatur des α -Tocopheroxy-Radikals durch Ascorbat.^[62] Obwohl der eindeutige *in vivo* Nachweis noch nicht erbracht wurde, geht man sogar davon aus, dass die Regeneration des membraneingeschlossenen α -Tocopherols (Vitamin E) zu den Hauptaufgaben des wasserlöslichen Ascorbats (Vitamin C) gehört.^[64]

In diesem Kapitel wurden Mizellen gewählt, da sie leicht handhabbare Modellsysteme für Biomembranen sind. Im scharfen Kontrast zum Vitamin E^[29,65,67,171,172,180] wurden für das prominente Rotweinantioxidans Resveratrol (ResOH) keine ausführlichen Untersuchungen zur Reparatur des hydrophoben Phenoxy-Radikals an Modellmembranen durchgeführt. Wie in dieser Arbeit bereits deutlich wurde, erlaubt die Methodik der Photoionisierung mit naher UV-Strahlung (355 nm) die direkte Erzeugung des Resveratrolradikals (ResO \bullet) am Ort seines Vorläufers^[D] (ResOH) in Gegenwart diverser Co-Antioxidantien^[C] und ist demnach für Untersuchungen an solubilisiertem ResOH geeignet.

Die hier beschriebenen Experimente wurden mit dem anionischen Mizellbildner Natriumdodecylsulfat (SDS) sowie mit dem kationischen Analogon Dodecyltrimethylammoniumchlorid (DTAC) durchgeführt. Beide bilden in wässriger Lösung sphärische Mizellen, die aufgrund ihrer vergleichbaren Aggregationszahlen ($N \approx 60$)^[218–221] und der identischen Länge des Alkylrestes von ähnlicher Größe sein müssen. Durch vergleichende Experimente mit beiden Mizellbildnern lassen sich demnach Erkenntnisse zum Einfluss der Ladung der Grenzfläche Mizelle-Wasser auf die zu untersuchende Reaktion gewinnen. DTAC sollte für derartige gegenüberstellende Studien besser geeignet sein als die häufig verwendeten Cetyltrimethylammonium-Salze (CTAX)^[67,180,222], da CTAX-Mizellen erheblich größer^[219–221] und dadurch nicht mehr mit SDS-Mizellen vergleichbar sind.

Um aussagekräftige Bedingungen für die kinetischen Messungen zur ResO \bullet -Reparatur sicherzustellen, wurden zunächst Absorptionsspektren des Vorläufers ResOH mit den jeweili-

gen Mizellbildnern vermessen. Dabei zeigte sich, dass bereits bei Detergenz-Konzentrationen, die nur geringfügig über der kritischen Mizellbildungskonzentration (CMC) liegen, eine Rotverschiebung des Absorptionsspektrums zusammen mit einer Intensitätsverringering auftritt. Das Absorptionsspektrum verändert sich bei weiterer Erhöhung der Mizellkonzentration nur noch unwesentlich, was zwar eine Bestimmung der Komplexierungskonstante mit der Benesi-Hildebrand-Methode^[132,223] unmöglich macht, jedoch das schnelle Erreichen des gewünschten Zustands, d.h. den quantitativen Einbau des Polyphenols in die Mizelle, anzeigt. Basierend auf diesen Resultaten wurde die Konzentration der Mizellbildner so gewählt, dass die Anzahl der Mehrfachbelegungen mit ResOH gering gehalten wird, da diese eine beschleunigte Abnahme des mittels Laserpuls erzeugten ResO• durch Dimerisierung bewirken könnte, aber auch nicht unnötig große Mengen der kostspieligen, hochreinen Detergenzien verschwendet werden. Vom anionischen Mizellbildner SDS wurden nachfolgend immer 30 mM (CMC \approx 8 mM)^[220,221] bzw. vom kationischen DTAC 50 mM (CMC \approx 22 mM)^[220,221] eingesetzt. Die Resveratrolkonzentration betrug bei allen kinetischen Messungen 6×10^{-5} M.

Für die Untersuchungen zur Reparatur von ResO• wurde das Ascorbat-Monoanion (HAsc⁻) — der wohl bedeutendste wasserlösliche Radikalfänger in biologischen Systemen — als Co-Antioxidans verwendet. Unsere kürzlich durchgeführte Untersuchung zur Solvatochromie von HAsc⁻ zeigte, dass sich das Absorptionsspektrum von HAsc⁻ beim Wechsel des Lösungsmittels von Wasser zu Wasser/Methanol-Mischungen merklich verändert.^[D] Eine ähnlich starke Verringerung der Umgebungspolarität würde man beim Einbau von HAsc⁻ in die verwendeten Mizellen erwarten; jedoch bleibt das Spektrum von HAsc⁻ selbst in Gegenwart von 100 mM SDS bzw. DTAC völlig unverändert. Bei kinetischen Messungen nahe dem Neutralpunkt (pH = 6,5; für die Diskussion zur Wahl des pH-Wertes wird auf Publ. C verwiesen), wo über 99 % der eingesetzten Ascorbinsäure als Monoanion vorliegen, herrscht also eine eindeutige Ausgangssituation vor der Reparatur von ResO• durch HAsc⁻: ResO• ist quantitativ in die Mizelle eingebaut und HAsc⁻ ausschließlich in der wässrigen Phase. Die Richtigkeit dieser Überlegungen wurde bereits in einem ersten Experiment in Gegenwart von SDS-Mizellen bestätigt.^[C]

Da das zu reparierende ResO• in ionischen Mizellen (SDS oder DTAC) erzeugt und das geladene Co-Antioxidans HAsc⁻ eingesetzt wird, ist bei der Reparaturreaktion von einem erheblichen Einfluss von Coulomb-Wechselwirkungen auszugehen. Bei der Verwendung von protoniertem Ascorbat, H₂Asc, als Co-Antioxidans würde sich dieser starke Einflussfaktor^[67] ausblenden lassen, wodurch möglicherweise der Beitrag von schwächeren nicht-kovalenten Wechselwirkungen zur Beeinflussung der untersuchten Reaktion aufgedeckt werden kann. Zur Realisierung dieser Untersuchungen müssen zwei Dinge sichergestellt werden: Die Anwendbarkeit der Photoionisierungsmethode in stark saurer Messlösung sowie die zur Reparatur des Ionisierungsprodukts ResO• ausreichende Reaktivität von H₂Asc, welches thermodynamisch wesentlich weniger reaktiv als HAsc⁻ ist^[109,224].

Der pK -Wert für die Deprotonierung von H_2Asc beträgt 4,1;^[109] für ein quantitatives ($> 99,9\%$) Vorliegen der protonierten Form ist also ein pH -Wert von etwa 1 erforderlich. Das bei der Photoionisierung von $ResOH$ primär entstehende Radikalkation $ResOH^{\bullet+}$ ^[127] ist, wie wir zeigen konnten, eine so starke Säure, dass seine Deprotonierung in wässriger Lösung selbst bei pH 1 praktisch instantan und quantitativ verläuft, der Photoionisierungsansatz also auch in stark saurer Lösung praktikabel ist. Diese Schlussfolgerung wurde auf der Basis von vergleichenden Absorptionsmessungen an $ResOH$ -Lösungen bei pH 6,5 und pH 1 nach Laserpulsen (355 nm) hoher Intensität gezogen. Die transienten Absorptionen bei den drei Maxima des neutralen Radikals (410, 650 und 720 nm)^[C] sowie beim vermuteten Maximum des Radikalkations (≈ 500 nm, in trockenem Acetonitril beobachtet)^[127] sind direkt nach dem Laserpuls völlig identisch.

Die zweite mögliche Hürde für die Untersuchungen im Säuren, die geringe Reaktivität von H_2Asc , kann mit einer thermodynamischen Betrachtung entkräftet werden. Ein maßgeblicher Parameter zur Abschätzung, ob eine Reparatur von Phenoxy-Radikalen durch Co-Antioxidantien, die typischerweise über einen konzertierten Protonen-Elektronen-Transfer (CPET) abläuft,^[109,225] stattfinden kann, ist die Bindungsdissoziationsenthalpie.^[109] Die O–H-Bindungsdissoziationsenthalpie wurde für $ResOH$ mit 350 kJ mol^{-1} abgeschätzt,^[226] jene von H_2Asc beträgt 327 kJ mol^{-1} ^[109]; demgemäß ist mit der Reparatur von $ResO^{\bullet}$ durch H_2Asc ein Energiegewinn von 23 kJ mol^{-1} verbunden, was knapp 50 % der Triebkraft der Reparatur durch das reaktivere $HAsc^-$ (O–H-Bindungsdissoziationsenthalpie: 301 kJ mol^{-1})^[109] entspricht.

Aus den Resultaten des linken Teils von Abb. 4.4 geht hervor, dass sich H_2Asc tatsächlich zur Reparatur von $ResO^{\bullet}$ eignet. Das in Abwesenheit von Co-Antioxidantien recht persistente $ResO^{\bullet}$ ^[C] klingt in Gegenwart von überschüssigem H_2Asc mit einer Kinetik pseudo-erster Ordnung auf einer Mikrosekundenzeitskala vollständig ab. Die perfekte Linearität der Auftragung der beobachteten Geschwindigkeitskonstante k_{obs} als Funktion der H_2Asc -Konzentration (Einschub in Abb. 4.4, links) bestätigt eindeutig, dass H_2Asc die reagierende Spezies ist. Aus der Steigung der Geraden resultiert unmittelbar die Geschwindigkeitskonstante der bimolekularen Reaktion. Als Folge der geringeren Reaktivität ist die Reparatur von $ResO^{\bullet}$ durch H_2Asc in homogener Lösung etwa 25-mal langsamer als die durch $HAsc^-$ (alle für die Reparatur von $ResO^{\bullet}$ ermittelten Geschwindigkeitskonstanten sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst).

Bei den kinetischen Messungen in stark saurer Lösung wurde vom in neutraler Lösung etablierten experimentellen Vorgehen^[C,D] abgewichen. Während in neutraler Lösung N_2O zum Maskieren von $e_{aq}^{\bullet-}$ eingesetzt wurde ($N_2O + e_{aq}^{\bullet-}$, $k = 9,1 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$; Konzentration bei gesättigter Lösung $\approx 27 \text{ mM}$)^[1], ist die Verwendung dieses Elektronenfängers bei pH 1 (eingestellt mit konzentrierter Schwefelsäure) überflüssig, da $e_{aq}^{\bullet-}$ unter diesen Bedingungen um eine Größenordnung schneller von Protonen abgefangen wird ($H^+ + e_{aq}^{\bullet-}$, $k = 2,3 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$)^[1]. Das Produkt letzterer Reaktion, das Wasserstoffatom,^[1] reagiert

wiederum unter den experimentellen Bedingungen ($[\text{H}_2\text{Asc}] \geq 50 \text{ mM}$) innerhalb von wenigen hundert Nanosekunden mit überschüssigem H_2Asc ($k = 1,3 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$)^[1]. Wie aus den Ergebnissen in Abb. 4.4 (links) hervorgeht, hat diese Abfolge von Abfangreaktionen keinen negativen Einfluss auf die Bestimmung der gesuchten Geschwindigkeitskonstante.

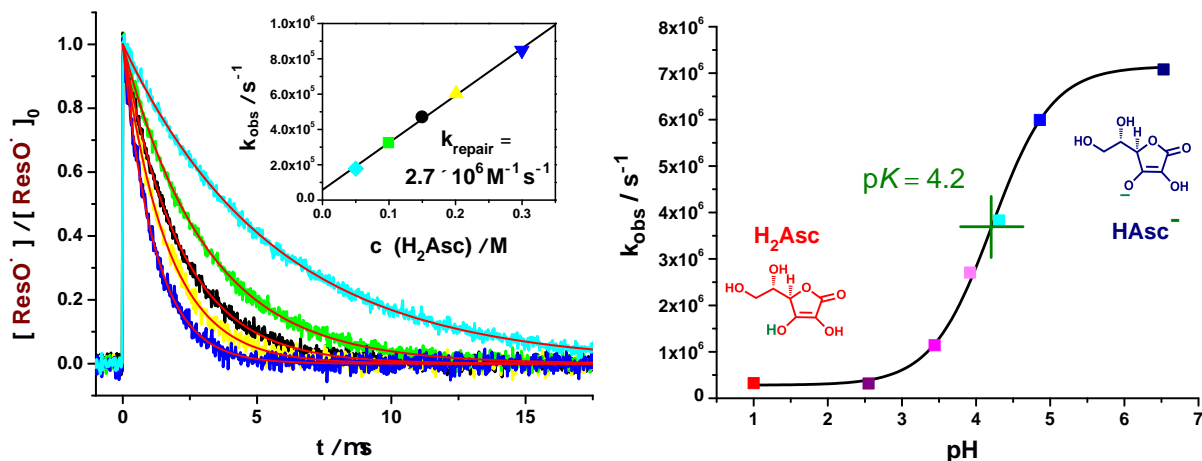


Abb. 4.4: Reparatur von ResO^\bullet durch H_2Asc (links und rechts) und HAsc^- (rechts) in sauerstofffreier homogener wässriger Lösung mit $6 \times 10^{-5} \text{ M}$ ResOH . ResO^\bullet wurde durch 355 nm-Photoionisierung (Laserenergie etwa 350 mJ cm^{-2}) selektiv aus dem Vorläufer (ResOH) erzeugt. Links: Abklingen von ResO^\bullet durch die Reaktion mit verschiedenen Konzentrationen von H_2Asc bei pH 1. Die experimentellen Daten wurden normiert und mit den Funktionen $\exp(-k_{\text{obs}}t)$ angepasst. Der Einschub zeigt die Abhängigkeit der in der Hauptabbildung ermittelten Geschwindigkeitskonstanten k_{obs} von der H_2Asc -Konzentration (gleiche Farbkodierung bei Hauptabbildung und Einschub). Rechts: Abhängigkeit der beobachteten Geschwindigkeitskonstante der Reparatur vom pH-Wert der Lösung unter Verwendung einer konstanten Konzentration der reparierenden Spezies (100 mM; es wurde entweder H_2Asc oder das zugehörige Mononatriumsalz eingesetzt und anschließend der gewünschte pH-Wert eingestellt). Der Wendepunkt des sigmoidalen Fits (schwarze Kurve), $\text{pH} = 4,2$, entspricht dem pK -Wert der Deprotonierung von H_2Asc .

Der rechte Teil von Abb. 4.4 zeigt den Einfluss des pH-Wertes auf die Geschwindigkeit der ResO^\bullet -Reparatur durch eine konstante Konzentration des verwendeten Co-Antioxidans. Der sigmoidale Verlauf der gezeigten Auftragung ist typisch für das Vorliegen eines Protolysegleichgewichts.^[29,224] Der aus dem Wendepunkt zugängliche pK -Wert von 4,2 ist in ausgezeichneter Übereinstimmung mit Literaturwerten für den ersten pK -Wert von H_2Asc ,^[109,111] insbesondere wenn man berücksichtigt, wie komplex diese Art der pK -Bestimmung im Vergleich zu anderen Methoden ist. Weiterhin wird aus der pH-Abhängigkeit deutlich, dass die Messungen zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten bei $\text{pH} = 1$ (Abb. 4.4, links) bzw. $\text{pH} = 6,5$ ^[C] nicht von der jeweiligen anderen Protolyseform beeinflusst sind.

Nachdem deutlich wurde, dass sich die Photoionisierungsmethode eignet um die Geschwindigkeit der Reparatur von ResO^\bullet durch HAsc^- und H_2Asc zu vergleichen, wird diese Methodik nachfolgend auf mikroheterogene Systeme angewendet. An der Phasengrenze SDS-Mizelle-Wasser haben wir bereits in einer explorativen Studie von der Kinetik der Reaktion zwischen solubilisiertem ResO^\bullet und in der wässrigen Phase befindlichen HAsc^- berichtet.^[C] Die kinetischen Daten für das Gegenstück im Kontext dieses Projekts, die Reparatur durch H_2Asc , sind in Abb. 4.5 zusammengetragen.

Erneut ist wie bereits in Abb. 4.4 (links) von einer Reparatur durch Kinetik pseudo-erster Ordnung auszugehen, was anhand der sehr guten Übereinstimmung der experimentellen Daten mit einer monoexponentiellen Fitfunktion sowie der Linearität der Auftragung im Einschub klar wird. Obwohl wir sowohl in Gegenwart von DTAC- als auch von SDS-Mizellen eine Veränderung des Absorptionsspektrums von H_2Asc beobachtet haben und es auch in der Literatur Hinweise auf die Komplexbildung von H_2Asc durch Mizellen gibt,^[224,227] lässt sich die Kinetik des in Abb. 4.5 präsentierten Systems offenbar vollständig durch dynamische Löschung und eine einzige Geschwindigkeitskonstante beschreiben. Die Größe dieser Geschwindigkeitskonstante ist jedoch von unerwartetem Ausmaß; sie ist — obwohl eine Phasengrenze zugegen ist — mehr als dreimal so groß wie jene in homogener wässriger Lösung (vgl. Tabelle 4.2). Während die Beobachtung, dass das weniger reaktive H_2Asc an SDS-Mizellen schneller reagiert als HAsc^- (Tabelle 4.2) auch bei der Untersuchung ähnlicher Systeme berichtet wurde^[222,224] und sich mit starken Coulomb-Abstoßungskräften zwischen negativ geladener Mizelloberfläche und dem Ascorbat-Ion begründen lässt, wurde eine derartige Reaktivitätssteigerung von H_2Asc durch eine Phasengrenze offenbar noch nicht beobachtet.

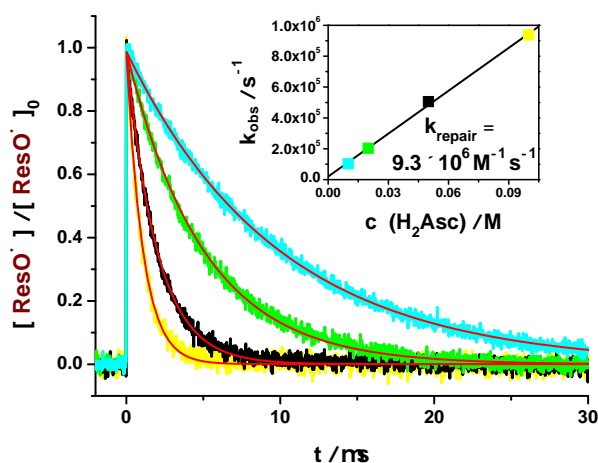


Abb. 4.5: Reparatur von ResO^\bullet durch H_2Asc in mizellarer Lösung (30 mM SDS) bei pH 1. Abgesehen von der Beimischung von SDS ist das experimentelle Vorgehen mit dem von Abb. 4.4 (links) identisch. Der Hauptplot zeigt analog Abb. 4.4 (links) experimentelle Verläufe der Abklingkinetik von ResO^\bullet bei verschiedenen H_2Asc -Konzentrationen und der Einschub verdeutlicht die Konzentrationsabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante.

Um der paradoxen Reaktivitätssteigerung von H_2Asc an SDS-Mizellen auf den Grund zu gehen, wurden die kinetischen Untersuchungen auf kationische DTAC-Mizellen ausgeweitet. Die Messungen in neutraler Lösung, welche die Reparatur von ResO^\bullet durch HAsc^- erfassen, lieferten eine Geschwindigkeitskonstante von $2,4 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$; das ist mehr als dreimal schneller als in homogener Lösung. Diese Beschleunigung der Reaktion lässt sich mit attraktiven Coulomb-Wechselwirkung zwischen Mizelloberfläche und Co-Antioxidans^[67] erklären. Völlig unerwartet hingegen ist das Resultat der Experimente in saurer Lösung; die beobachtete Geschwindigkeitskonstante bei pH 1 ist um fast eine Größenordnung langsamer als in homogener

Lösung und um einen Faktor von 25 langsamer als in Gegenwart von SDS-Mizellen (vgl. Tabelle 4.2), obwohl bei kationischen Mizellen ($K(\text{H}_2\text{Asc}) = 30 \text{ M}^{-1}$) eine stärkere Bindung von H_2Asc an die Mizelloberfläche als bei anionischen Mizelle ($K(\text{H}_2\text{Asc}) = 6 \text{ M}^{-1}$) vorliegt,^[227] was eine höhere lokale Konzentration des Co-Antioxidans an der Phasengrenze^[224] bei der Verwendung von DTAC-Mizellen zur Folge haben sollte. Die beobachteten Effekte zum Einfluss der Mizellen auf die Reparatur von ResO^\bullet durch H_2Asc (bei pH 1) und HAsc^- (bei pH 6,5) können nicht mit einer pH-abhängigen Lokalisierungsänderung von ResO^\bullet in den Mizellen zusammenhängen, da nicht nur das Spektrum von ResOH , sondern auch jenes von ResO^\bullet in den jeweiligen Mizellen völlig unabhängig vom pH-Wert ist, und für beide Spezies von einer ausgeprägten Solvatochromie berichtet wurde^[127,228]. Das vorstellbare Szenario, dass neben der vermuteten Reaktion an der Phasengrenze zusätzlich eine intramizellare Reparatur von ResO^\bullet durch solubilisiertes H_2Asc stattfindet, kann die starke Abhängigkeit der Resveratrolreparatur von der Art der Mizelle keinesfalls erklären, da die Mikroviskositäten von SDS- und DTAC-Mizellen sehr ähnlich sind^[229].

Weil sich kationische im Gegensatz zu anionischen Mizellen erheblich auf den ersten pK -Wert der Ascorbinsäure auswirken (bei CTAX-Mizellen wurde eine Absenkung des pK -Wert um 0,5 auf 3,65 beobachtet)^[230] und die Geschwindigkeitsunterschiede der Reparatur durch HAsc^- und H_2Asc an DTAC-Mizellen sehr groß sind, wird der experimentell ermittelte Wert bei pH 1 von HAsc^- beeinflusst und ist damit nicht so aussagekräftig wie jener in homogener Lösung bzw. wässriger SDS-Lösung. Tatsächlich ließe sich der ermittelte Wert von $3,8 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Tabelle 4.2) völlig durch verbleibendes HAsc^- im Protolysegleichgewicht erklären, wenn man von einem pK -Wert von 3,82 ausgeht; folglich ist H_2Asc in diesem System noch viel weniger reaktiv als zunächst vermutet. Diese Abschätzung veranschaulicht abschließend die stark divergierende Kinetik der Reparatur von ResO^\bullet durch H_2Asc an den Modellmembranen, welche sich nicht wie bei der komplementären Reaktion mit HAsc^- durch starke Ladungseinflüsse realisieren lässt.

Tabelle 4.2: Kinetische Untersuchungen zur ResO^\bullet -Reparatur durch HAsc^- und H_2Asc .

| Medium | $k(\text{ResO}^\bullet + \text{HAsc}^-)^{[a]}$ / $(\text{M}^{-1} \text{ s}^{-1})$ | $k(\text{ResO}^\bullet + \text{H}_2\text{Asc})^{[b]}$ / $(\text{M}^{-1} \text{ s}^{-1})$ |
|--------------|--|---|
| Wasser | $7,1 \times 10^7^{[c]}$ | $2,7 \times 10^6$ |
| SDS (30 mM) | $1,1 \times 10^6^{[c]}$ | $9,3 \times 10^6$ |
| DTAC (50 mM) | $2,4 \times 10^8$ | $3,8 \times 10^5^{[c]}$ |

^[a] Ermittelt durch kinetische Analyse bei pH 6,5. ^[b] Ermittelt bei pH 1 wie in Abb. 4.4 (links) und Abb. 4.5 gezeigt. ^[c] Aufgrund einer pK -Veränderung^[230] vom Beitrag des Monoanions HAsc^- beeinflusst und tatsächlich wesentlich kleiner. Für Details wird auf den Text verwiesen.

Ein genauerer Blick auf die Struktur der Ascorbinsäure sollte einen Erklärungsansatz für die beobachteten Effekte liefern. Da DFT-Berechnungen bereits erfolgreich für die Deutung

experimenteller Befunde über H_2Asc eingesetzt wurden,^[231,232] haben wir auch vergleichbare Berechnungen durchgeführt. Dazu wurden, zum Teil unter Verwendung der optimierten Strukturen aus Ref.^[231] als Startgeometrie, nach der Energieminimierung mehrere stabile Strukturen erhalten, welche sich insbesondere in der Anordnung der Seitenkette oder der intramolekularen Wasserstoffbrücken unterscheiden. Letztere spielen aufgrund der konkurrierenden Wasserstoffbrücken mit den Lösungsmittelmolekülen, welche durch die Berechnungen nicht erfasst werden, nur eine untergeordnete Rolle. Wie die exemplarischen Strukturen in Abb. 4.6 verdeutlichen, ist die Ausrichtung des Dipolvektors bei allen berechneten Strukturen sehr ähnlich, nämlich immer näherungsweise entlang der Carbonylgruppe mit dem positiven Ende Richtung Ring zeigend. Lediglich der Betrag des Dipolmoments schwankt bei den Berechnungen im Bereich von 3 bis 8 Debye. Ein ähnlich hohes Dipolmoment (etwa 4 Debye) wurde auch durch experimentelle Untersuchungen bestätigt.^[233]

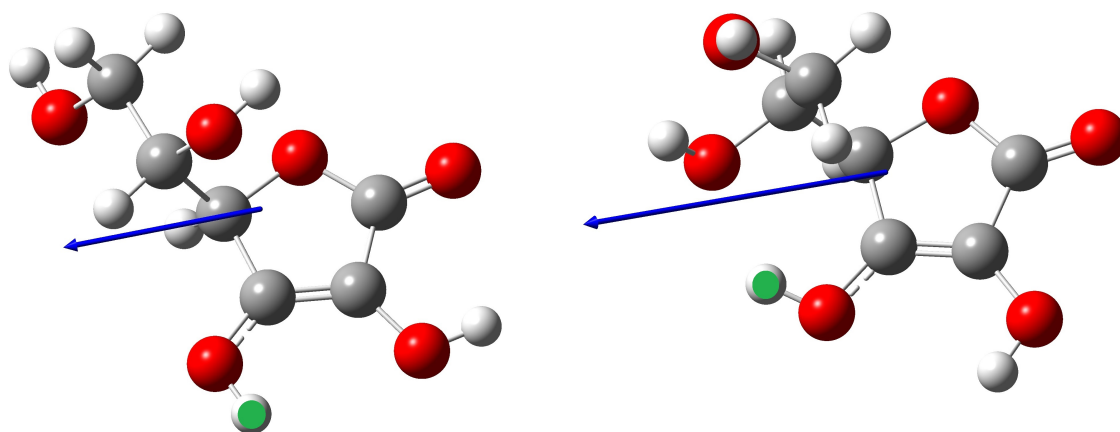


Abb. 4.6: Optimierte Strukturen und Orientierung des Dipolvektors von H_2Asc erhalten nach Energieoptimierung mittels DFT-Berechnungen (B3LYP/6-31+G(d,p); Solvationsmodell IEFPCM, Lösungsmittel: Wasser). Die linke Struktur wurde in Anlehnung an die stabilste Struktur der Literatur (Struktur A in Ref.^[231]) berechnet; die neu ermittelte Struktur (rechts) ist sogar geringfügig stabiler ($2,2 \text{ kJ mol}^{-1}$) als die links gezeigte. Das Wasserstoffatom, welches an der für die Reparatur eines Radikals reaktivsten O–H-Bindung lokalisiert ist,^[109] wurde grün hervorgehoben.

Genau wie bei der Reparatur von ResO^\bullet durch $\text{HAsc}^{-[\text{D}]}$ muss auch die analoge Reaktion des Radikals mit H_2Asc über einen CPET-Mechanismus erfolgen, da aus thermodynamischen Gründen ein sequentieller Mechanismus mit anfänglichem Elektronentransfer im vorliegenden System unmöglich ist, denn das Oxidationspotential von $\text{ResOH}^{[234]}$ ist bereits kleiner als jenes von $\text{HAsc}^{-[109]}$ und die neutrale Ascorbinsäure H_2Asc ist noch weniger reaktiv als $\text{HAsc}^{-[109,224]}$. Führt man sich ferner vor Augen, dass das solubilisierte Phenoxylradikal des Resveratrols nur repariert werden kann, wenn es mit dem radikalischen Zentrum in Richtung der wässrigen Phase zeigt^[C] und zugleich mit dem wasserlöslichen Co-Antioxidans ein wasserstoffbrückengebundener Komplex über das $\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$ -Fragment mit zusätzlicher π -Orbital-Überlappung vorliegen muss,^[109,225] so liefern Ion-Dipol-Wechselwirkungen eine Rationalisie-

zung des sehr schnellen Recyclings von ResOH durch H₂Asc an SDS-Mizellen im Vergleich zu DTAC-Mizellen.

Aufgrund der negativen Ladung der Oberfläche der SDS-Mizelle und des substantiellen Dipolmoments von H₂Asc ist von starken Ion-Dipol-Wechselwirkungen auszugehen,^[223] welche die für das Ablaufen der Reparaturreaktion nötige Geometrie erheblich begünstigt (Abb. 4.7). Diese starken und im Gegensatz zu Ion-Ion-Wechselwirkungen von der Molekülorientierung abhängigen intermolekularen Kräfte verursachen an der Oberfläche der kationischen DTAC-Mizelle genau das umgekehrte Szenario; die reaktive O–H-Bindung von H₂Asc (siehe Abb. 4.6) zeigt in diesem Fall vom zu reparierenden ResO• weg. Diese Argumentation wird weiter untermauert, wenn man die Möglichkeit der Bildung von Wasserstoffbrücken in beiden Systemen betrachtet. Das bei der Reparatur von ResO• übertragene Proton von H₂Asc ist gleichzeitig genau das, welches die höchste Acidität unter den Protonen in H₂Asc aufweist, und kann demnach die stärksten Wasserstoffbrücken mit einem geeigneten Akzeptor ausbilden. Während DTAC bedingt durch seine Struktur nicht als Wasserstoffbrückenakzeptor fungieren kann, besitzt SDS diese Fähigkeit^[235]. Diese Wasserstoffbrücke zwischen SDS und H₂Asc würde eine günstige Orientierung der Ascorbinsäure hervorrufen (ähnlich wie im linken Teil der Abb. 4.7 gezeigt), da davon ausgehend der für die Reparatur nötige wasserstoffbrückengebundene Komplex leicht gebildet werden kann.

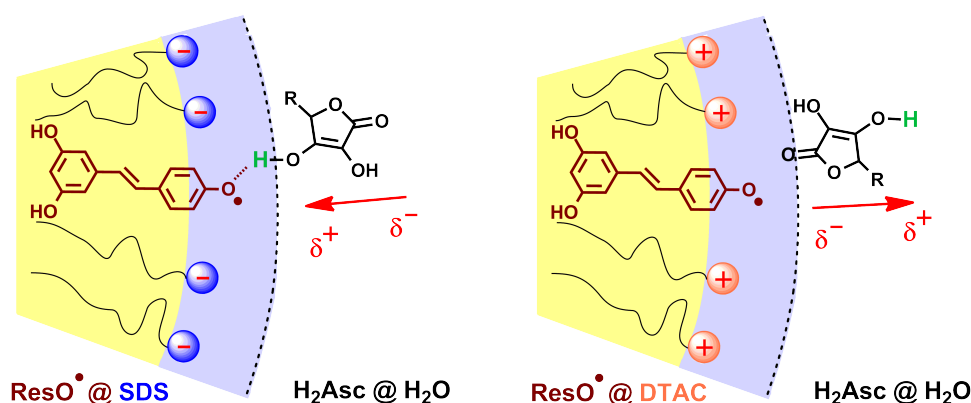


Abb. 4.7: Schematische Illustration zur Erklärung der beschleunigten Reparatur von ResO• durch H₂Asc an SDS-Mizellen (links) im Vergleich zu DTAC-Mizellen (rechts). Ion-Dipol-Wechselwirkungen begünstigen die für die Reparatur erforderlich Anordnung der Reaktionspartner ausschließlich an der negativ geladenen Grenzfläche. Das Wasserstoffatom, welches bei der Reparaturreaktion von H₂Asc auf ResO• übertragen wird, wurde grün hervorgehoben. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde die Seitenkette der Ascorbinsäure weggelassen. Detaillierte Erläuterungen befinden sich im Text.

Ergänzende Experimente zur Reparatur von ResO• an der Grenzfläche von nichtionischen Mizellen, wie sie beispielsweise von TritonTM-X-100 ausgebildet werden,^[220,221] sowie die Verwendung eines lipophilen Derivats der Ascorbinsäure, z.B. Palmitoylascorbinsäure, als Co-Antioxidans sollten unsere Theorie zur Bedeutung der durch Ion-Dipol-Wechselwirkungen beeinflussten Orientierung der Reaktanten weiter belegen. Letzterer Ansatz ist dabei beson-

ders aussichtsreich, da sich Palmitoylascorbinsäure in Mizellen einbaut^[120,222] und sich der Ascorbinsäureteil, genau wie beim strukturell vergleichbaren Fluorazaphore-L,^[224,236] in der Grenzschicht Mizelle-Wasser aufhalten muss. Durch diese „Verankerung“ können keine Erklärungsunschärfen aufgrund verschieden starker Bindung des Co-Antioxidans an die Mizelloberfläche resultieren.

Zusammenfassend konnte in diesem Kapitel gezeigt werden, dass durch die Methodik der ResOH-Photoionisierung zur direkten Erzeugung von ResO• und der vergleichenden Untersuchung von Ascorbinsäure und dem Ascorbat-Monoanion als Co-Antioxidans weitreichende Informationen zur Regeneration von Antioxidantien durch Co-Antioxidantien an Phasengrenzen zugänglich sind. ResOH ist als Modellsubstanz für diese Untersuchungen besonders gut geeignet, da das zugehörige Phenoxyradikal, im Gegensatz zum häufig untersuchten α -Tocopheroxy-Radikal,^[29] reaktiv genug ist, um sowohl mit HAsc⁻ als auch mit dem weniger reaktiven H₂Asc hinreichend schnell zu reagieren.

5 Zusammenfassung der Dissertation

Photoionisierungen haben weitreichende Implikationen für chemische Anwendungen, da sie nicht nur das hydratisierte Elektron $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$, welches zu den stärksten Reduktionsmitteln gehört, kontrolliert freisetzen, sondern auch zur Untersuchung von Reaktionen biologisch bedeutender Radikale von Antioxidantien eingesetzt werden können.

Diese Arbeit wurde dadurch stimuliert, dass trotz des erheblichen Interesses an Photoionisierungen die Anzahl nachhaltiger Mechanismen zur effizienten Erzeugung von $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ sehr begrenzt ist. Nachhaltigkeit resultiert bei allen hier untersuchten Mechanismen aus den verwendeten Ionisierungswellenlängen, die im Gegensatz zu denen der häufig verwendeten UV-C-Photoionisierungen alle im terrestrischen Sonnenspektrum enthalten sind, sowie aus der Möglichkeit, alle Mechanismen lediglich unter Verbrauch des günstigen, bioverfügbaren Elektronendonors Ascorbat ablaufen zu lassen. Die Untersuchungen dieser Mechanismen mit Hilfe der Ein- und Zweipulslaserblitzlichtphotolyse, verbunden mit optischer Detektion der Intermediate, bilden den ersten Schwerpunkt (I.) der Arbeit.

Ein in dieser Dissertation untersuchter Photoionisierungsmechanismus, die zyklische Ionisierung eines Elektronendonors, entpuppte sich als potente Methode, um erstmalig die Wechselwirkungen diverser Co-Antioxidantien mit dem prominenten Rotweiantioxidans Resveratrol umfangreich zu studieren. Diese Vorgehensweise wurde eingesetzt, um sowohl in homogener Lösung als auch in mikroheterogenen Systemen mittels Laserblitzlichtphotolyse detaillierte kinetische und mechanistische Informationen zur Reparatur des Resveratrol-Phenoxyradikals zu erhalten. Diese Untersuchungen stellen den zweiten Schwerpunkt (II.) der vorliegenden Arbeit dar. Alle zentralen Ergebnisse lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

I. Untersuchte Photoionisierungen

In Abb.5.1 sind die vier grundlegenden Photoionisierungsmechanismen (a–d) und alle im Rahmen dieser Dissertation studierten Beispiele zusammengetragen.

I. (a) Lineare Ionisierungen

Lineare Ionisierungen laufen mit Wellenlängen oberhalb von 300 nm typischerweise über die konsekutive Absorption von zwei Photonen ab und verbrauchen den verwendeten Elektronendonator bei der Freisetzung von $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ stöchiometrisch. Dieser Mechanismus (Abb. 5.1) ist nur dann besonders vielversprechend, wenn ein ausgesprochen günstiger Elektronenvorläufer wie beispielsweise die Massenchemikalie Ascorbinsäure verwendet werden kann.

- Das Ascorbat-Dianion Asc^{2-} , welches in stark alkalischen Lösungen die dominierende Protolyseform der Ascorbinsäure ist, lässt sich durch UV-B-Laserpulse (308 nm) merklich ionisieren. Diese Photoionisierung liefert neben $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ das Ascorbatradikal anion $\text{Asc}^{\bullet-}$. Letzteres ist ein biologisch bedeutsames Radikal und konnte in diesem Teilprojekt weiter untersucht

werden. $\text{Asc}^{\bullet-}$ hat eine Absorptionsbande im nahen UV ($\epsilon_{360} = 4500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), ist über viele Mikrosekunden stabil und geht bei Anregung im nahen UV keine Photoreaktionen ein.

- Auch durch UV-A-Strahlung (355 nm) kann Asc^{2-} photoionisiert werden. Obwohl Asc^{2-} bei der verwendeten Anregungswellenlänge sehr schwach absorbiert und zwei Photonen zur $\text{e}_{\text{aq}}^{\bullet-}$ -Freisetzung nötig sind, kann diese Ionisierung hohe Konzentrationen von $\text{e}_{\text{aq}}^{\bullet-}$ erzeugen. Diese Eigenschaft des bioverfügbaren Elektronenvorläufers wurde ausgenutzt, um eine Modellschubstanz für chlorierte organische Schadstoffe, Chloracetat, im Labormaßstab reaktiv abzubauen. Da zahlreiche Akzeptoren von $\text{e}_{\text{aq}}^{\bullet-}$ nicht im UV-A absorbieren und das Photoionisierungsprodukt $\text{Asc}^{\bullet-}$ keine störenden Absorptionen im Sichtbaren mit sich bringt, konnte außerdem mit der 355 nm-Photoionisierung ein Routineverfahren („Ascorbatmethode“) entwickelt werden, um Eigenschaften von Radikalanionen (z.B. Absorptionsspektrum oder Grünlichtphotoionisierbarkeit) zu untersuchen.

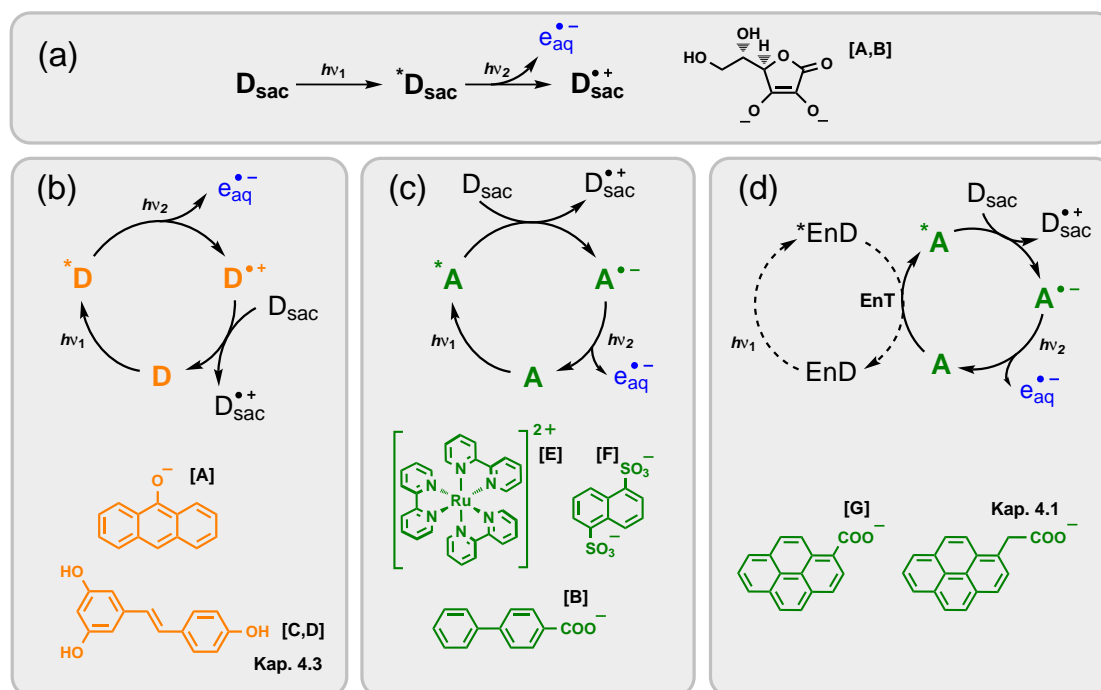


Abb. 5.1: Schematische Darstellung der in dieser Arbeit untersuchten nachhaltigen Photoionisierungsmechanismen zusammen mit den Strukturen der jeweiligen Substrate. Lineare Photoionisierung eines bioverfügbaren Elektronendonors (a), zyklische Photoionisierung eines Elektronendonors (b), zyklische Photoionisierung eines Elektronenakzeptors ohne (c) und mit vorgelagertem Energietransferzyklus (d). Neben den Strukturen befinden sich die Verweise auf die zugehörigen Veröffentlichungen bzw. bei unveröffentlichten Projekten auf das jeweilige Kapitel der Arbeit.

Neben den linearen Photoionisierungen lassen sich — je nachdem, ob das Substrat ein Elektronendonator (b) oder Elektronenakzeptor (c,d) ist — auch zyklische Photoionisierungen realisieren, wobei neben Photonen nur ein (günstiger) Opferdonor D_{sac} verbraucht wird. Diese bereits früher im Arbeitskreis Goetz untersuchten Mechanismen wurden in der vorliegenden Arbeit durch neue Beispiele und Abwandlungen bzw. Erweiterungen erheblich optimiert.

I. (b) Zyklische Ionisierungen von Elektronendonoren

- Das 9-Anthrolat-Ion (AOL^-) lässt sich im UV-A (355 nm) biphotonisch ionisieren. Für eine unzweifelhafte Aufklärung der Photonizität des Ionisierungsmechanismus erfolgte die parallele Beobachtung von Intermediat (S_1 -Zustand von AOL^-) und Reaktionsprodukten. Bei hohen Laserintensitäten kann AOL^- praktisch quantitativ in $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ und das Anthroxylradikal ($\text{AOL}^{\bullet-}$) umgewandelt werden. Durch das Hinzufügen des Elektronendonors Asc^{2-} verwandelt sich diese lineare Photoionisierung in einen Katalysezyklus (Abb. 5.1), da Asc^{2-} in der Lage ist, $\text{AOL}^{\bullet-}$ zu reduzieren und dadurch bei geeigneten Bedingungen AOL^- quantitativ zu regenerieren. Dieser Katalysezyklus ist das erste Beispiel einer zyklischen Elektronendorphotoionisierung mit thermischem Reduktionsschritt.
- Genau wie AOL^- lässt sich auch Resveratrol (ResOH) mit UV-A-Strahlung biphotonisch ionisieren. Zur Regeneration von ResOH aus dem durch Ionisierung gebildeten Phenoxylradikal ResO^\bullet eignen sich schwächere Donoren als im Fall von $\text{AOL}^{\bullet-}$ wie beispielsweise das Ascorbat-Monoanion (HAsc^-) oder 4-Aminophenol. Bei dieser Photoionisierung wurde auch der Einfluss einer Komplexbildung von ResOH durch verschiedene Mizellen und Cyclodextrine auf Photoionisierung untersucht. Die supramolekulare Umgebung führt in jedem Fall zu einer Erhöhung der $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ -Ausbeuten. Für die Photoionisierungen von cyclodextrin-eingeschlossenem ResOH konnten die Elektronenausbauteerhöhungen vollständig durch die Beeinflussung der S_1 -Lebenszeiten sowie die Verschiebungen des Grundzustandsspektrums erklärt werden. Die Bruttoeffizienz der $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ -Erzeugung ist für die ResOH -Systeme zwar geringer als für AOL^- , allerdings können durch den Mechanismus der zyklischen ResOH -Photoionisierung Regenerationsmechanismen des Rotweiantioxidans ResOH umfangreich studiert werden (vgl. Punkt II.).

I. (c) Zyklische Ionisierungen von Elektronenakzeptoren

- Durch die reduktive Löschung des mit grünem Licht (532 nm) erzeugten angeregten Zustands des populären Übergangsmetallkomplexes Tris(2,2'-bipyridin)-ruthenium(II) ($[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$) lässt sich die Photonenenergie im reduzierten Komplex $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^+$, welcher formal ein 2,2'-Bipyridin-Radikalanion enthält, speichern. Die Anregung dieses in SDS-Mizellen sehr stabilen (Millisekunden) reduzierten Komplexes durch ein weiteres grünes Photon führt zur Ionisierung, welche ein $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ erzeugt und den Grundzustand des Komplexes ($[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$) zurückliefert. Diese zyklische Akzeptorionisierung (Abb. 5.1) ist das erste Beispiel einer vollständig „grünen“ Photoionisierung. Die Verwendung des Schlagwortes „grün“ rechtfertigt sich durch die Farbe des verwendeten Lichts, da im Grünen die solare Strahlungsintensität am größten ist, sowie dadurch, dass bei der $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ -Erzeugung nur ein bioverfügbarer Opferdonor (z.B. Asc^{2-}) verbraucht wird. Der einzige Nachteil dieses Systems ist die niedrige Quantenausbeute des Ionisierungsschrittes (0,013).

- Am Beispiel des 1,5-Naphthalindisulfonats (NDS^{2-}) konnte erstmalig ein lichtgetriebener Akzeptorkatalysezyklus mit einem Arylradikalanion ($\text{NDS}^{\bullet 3-}$) als photoionisierbarem Intermediat nachgewiesen werden. Obwohl in diesem System UV-Strahlung für die Erzeugung von $\text{NDS}^{\bullet 3-}$ erforderlich ist, lieferten die Untersuchungen am NDS^{2-} zwei eindrucksvolle Resultate: Erstens ist die Quantenausbeute der monophotonischen Grünlichtionisierung von $\text{NDS}^{\bullet 3-}$ mit 0,27 die höchste jemals für eine Grünlichtphotoionisierung bestimmte, was auf ein hohes Potential von Arylradikalanion für Photoionisierungen hindeutet; zweitens zeigten direkte Vergleiche der Photoionisierungen dieses Radikalanions und des Naphthalindisulfonatripletts, dass die elektronische Konfiguration des autoionisierenden Zustands, d.h. des direkten $\text{e}_{\text{aq}}^{\bullet -}$ -Vorläufers, die Photoionisierungsquantenausbeute maßgeblich bestimmt.
- In einem weiteren Teilprojekt wurde die Photoionisierbarkeit des Radikalanions ($\text{Bpc}^{\bullet 2-}$) von Biphenyl-4-carboxylat untersucht. Für die Erzeugung von $\text{Bpc}^{\bullet 2-}$ wurde, abweichend von den zwei Vorkontexten, das Substrat nicht direkt angeregt, sondern die Bildung des Radikalanions erfolgt mit Hilfe der 355 nm-Ionisierung von Asc^{2-} (I. (a)) und anschließendem $\text{e}_{\text{aq}}^{\bullet -}$ -Einfang durch Bpc^- . Diese Methodik erlaubte sowohl die Aufnahme des kalibrierten Absorptionsspektrums von $\text{Bpc}^{\bullet 2-}$ als auch die Untersuchung der Grünlichtphotoionisierung dieser Spezies. Die auf diese Weise erhaltene Grünlichtquantenausbeute von 0,15 stützt die Vermutung, dass Arylradikalanionen hochreaktive Intermediate für Grünlichtionisierungen sind.

I. (d) Zyklische Ionisierungen von Elektronenakzeptoren mit vorgelagerten Energietransferzyklen

- Aufbauend auf den Resultaten von I. (c) zur vollständig grünlichtgetriebenen Photoionisierung über $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^+$ (Nachteil: sehr kleine Ionisierungsquantenausbeute) sowie zur höchst effizienten Grünlichtionisierung von Arylradikalanionen (Nachteil: Intermediaterzeugung erforderte UV-Strahlung) wurde ein Katalysesystem entwickelt, welches nur die Vorteile beider Ansätze kombiniert. Dazu wurde $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ als „Lichtsammelkomplex“ und Energiedonor zur indirekten Erzeugung des Triplets des Redoxkatalysators (Pyren-1-carboxylat PyC^-) verwendet. Die resultierende komplexe Reaktionsfolge, bestehend aus Energie- und Elektronentransferzyklus (Abb. 5.1), und die Unterdrückung von Nebenreaktionen werden durch die supramolekulare Umgebung einer SDS-Mizelle sichergestellt. Dieses neuartige Katalysesystem mit dem Pyrenradikalanion $\text{PyC}^{\bullet 2-}$ als Schlüsselspezies hat eine viermal größere Grünlichtionisierungsquantenausbeute als das zuvor entdeckte, erste „grüne“ System (über $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^+$). Darüber hinaus wurde die Anwendbarkeit des pyrenbasierten Katalysezyklus zum reduktiven Schadstoffabbau (Chloracetat) nachgewiesen.
- Im Mechanismus des vorangegangenen Unterpunktes werden die beiden Absorptionsschritte auf zwei Stammverbindungen aufgeteilt (Grundzustand eines „Lichtsammelkomplexes“ bzw.

Radikalanion eines Redoxkatalysators), sodass erhebliches Potential für Optimierungen besteht. Durch die Wahl eines „Lichtsammelkomplexes“ mit langlebigerem Anregungszustand und höherer Triplett-Energie (Tris(1,10-phenantrolin)-ruthenium(II)), sowie eines Redoxkatalysators mit höherer Grünlichtionisierungsquantenausbeute des Radikalanions (Pyren-1-acetat) konnte die Gesamteffizienz des Katalysezyklus um eine Größenordnung verbessert werden. Als Hauptursache für die in dieser Arbeit gefundenen durchweg hohen Grünlicht-photoionisierungsquantenausbeuten von Arylradikalanionen wird die Starrheit ihrer Molekülgerüste angesehen, welche die mit der Autoionisierung konkurrierende strahlungslose Desaktivierung verlangsamen sollte.

Diese Erkenntnisse zur effizienten Erzeugung hydratisierter Elektronen über nachhaltige Photoionisierungen sollten den Weg für eine breitere Anwendung des Superreduktionsmittels $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ ebnen. Obwohl die Ionisierungen mit gepulsten Lasern untersucht wurden, stellen insbesondere die in I. (c) und I. (d) präsentierten Mechanismen einen Schritt in Richtung einer solaren Erzeugung von $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ dar.

II. Untersuchungen zur Reparatur des Resveratrol-Phenoxyradikals durch Co-Antioxidantien

Abb. 5.2 veranschaulicht die durchgeführten Studien zur Regeneration des Rotweinantioxidans Resveratrol (ResOH) aus seinem Radikal (a–c). Trotz der Bedeutung von Reparaturreaktionen für Radikalabfangkaskaden, wie sie in der Natur ablaufen, und der enormen Fülle an Publikationen zum „Wundermolekül“ ResOH, existierten zu diesen Regenerationen bisher so gut wie keine Untersuchungen.

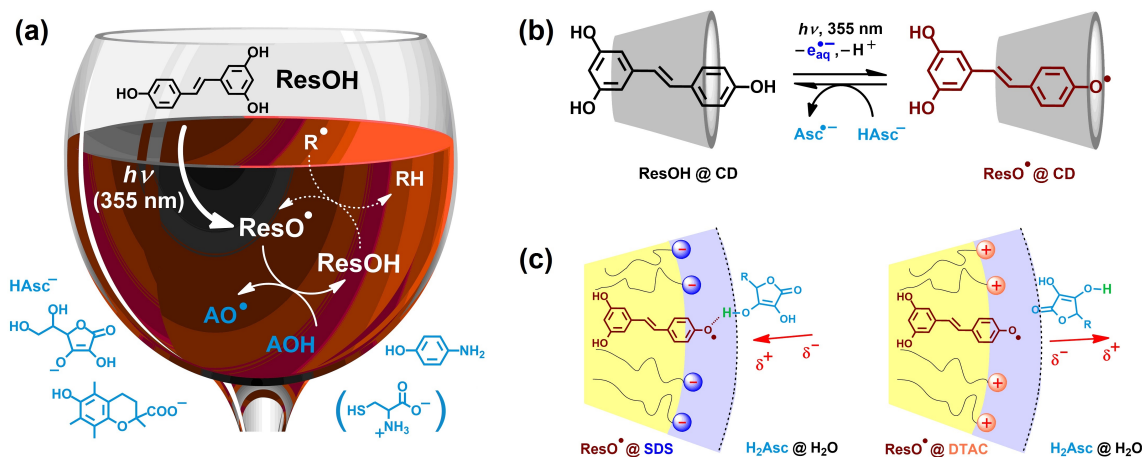


Abb. 5.2: Schematische Darstellung der in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zur Reparatur des Resveratrol-Phenoxyradikals ResO^\bullet . Explorative Untersuchungen zur Reparatur durch verschiedene Co-Antioxidantien AOH in homogener Lösung (a),^[C] Studien zur Reparatur des cyclodextrin-komplexierten ResO^\bullet durch das wasserlösliche Ascorbat-Monoanion HAsc^- (b),^[D] und Untersuchungen zur Reparatur an Modellmembranen (c)^[Kapitel 4.3].

II. (a) Untersuchungen in homogener Lösung

Wie bereits vorstehend angedeutet wurde, lässt sich ResOH durch 355 nm-Photoionisierung in ResO• umwandeln. Da typische Radikalfänger bei der genutzten Laserwellenlänge transparent sind, liefert diese Photoionisierung auch in Gegenwart diverser Co-Antioxidantien selektiv ResO•. Im Vergleich zu den üblicherweise verwendeten indirekten Radikalerzeugungsmethoden reduziert die direkte Ionisierungsmethode die chemische Komplexität der Untersuchungssysteme erheblich. Die neue Vorgehensweise wird durch ein verbessertes Detektionsverfahren von ResO• abgerundet: ResO• kann nämlich durch die bislang unbekannte Absorptionsbande im Roten isoliert beobachtet werden, da dort keine andere Spezies in den untersuchten Systemen absorbiert.

Mit dieser neu entwickelten Methodik wurde die Reparatur von ResO• durch das Ascorbat-Monoanion HAsc⁻ ausführlich untersucht. Diese Reaktion läuft mit einer Geschwindigkeitskonstante von $k = 7,1 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ab und der Reparaturmechanismus ist ein konzertierter Protonen-Elektronen-Transfer (CPET), wie aus Messungen zum kinetischen H/D-Isotopeneffekt und den Aktivierungsparametern hervorgeht. Die Ausweitung der Untersuchungen auf das wasserlösliche Vitamin E-Analogon Trolox und auf 4-Aminophenol zeigt, dass auch diese beiden Substanzen ResO• bereitwillig reparieren. Im Gegensatz dazu sind Cystein und Glutathion nicht für diesen Zweck geeignet.

II. (b) Studien zur Reparatur des cyclodextrinkomplexierten Resveratrolradikals

Da bei der Photoionisierungsmethode ResO• innerhalb weniger Nanosekunden genau an der Stelle des Vorläufers ResOH ohne bimolekularen Schritt entsteht, ist sie auch in komplexen supramolekularen Systemen problemlos anwendbar. Dies wurde ausgenutzt, um am Beispiel von ResOH erstmalig die Reparatur eines cyclodextrinkomplexierten Phenoxyradikals durch das wasserlösliche HAsc⁻ über die Phasengrenze Cyclodextrin–Wasser hinweg zu reparieren. Obwohl die Kinetik dieser Reparatur an den untersuchten Cyclodextrinen deutlich langsamer als in homogener Lösung ist, zeigten mechanistische Untersuchungen, dass die Reparatur auch an der Phasengrenze über einen CPET abläuft. Der beobachtete Anstieg der Aktivierungsenthalpie der Reaktion an der Cyclodextrin–Wasser-Phasengrenze deutet, in Kombination mit der Verlangsamung der Reparaturkinetik, auf eine ungleiche Lokalisierung von ResOH und ResO• in den Cyclodextrinen hin. Offenbar wird der Phenoxyteil in ResO• stark von Cyclodextrinen abgeschirmt, wogegen bekanntermaßen die reaktive phenolische OH-Gruppe von ResOH aus den Cyclodextrinen herausragt (siehe Abb. 5.2).

II. (c) Untersuchungen zur Reparatur an Modellmembranen

Für dieses Teilprojekt wurden anionische (SDS) und kationische (DTAC) Mizellen vergleichbarer Größe als leicht handhabbare Modellmembranen gewählt und ResO• durch UV-A-Photoionisierung (355 nm) von solubilisiertem ResOH direkt in ihnen erzeugt. Dieser

Zugang zu ResO• funktioniert gleichermaßen in nahezu neutraler sowie in stark saurer mizellarer Lösung. Dies ermöglicht es, die Reparatur an der Phasengrenze Mizelle–Wasser nicht nur mit HAsc[−] (bei pH 6,5), sondern auch mit der vollständig protonierten Ascorbinsäure H₂Asc (bei pH 1) zu studieren. Während gemäß der Erwartungen die Reparatur von solubilisiertem ResO• durch HAsc[−] an den geladenen Grenzflächen maßgeblich durch Coulomb-Wechselwirkungen bestimmt wird, traten völlig unvorhergesehene Effekte bei der Reparatur durch H₂Asc auf, wo Ladungseinflüsse keine starke Rolle spielen können. Die ResO•-Reparatur durch H₂Asc ist an SDS-Mizellen — trotz Phasengrenze — mehr als dreimal schneller als in homogener Lösung und mindestens 25-mal schneller als an DTAC-Mizellen, obwohl an letzterer Phasengrenze eine höhere lokale H₂Asc-Konzentration vorliegen sollte. Eine plausible Erklärung dieser Beobachtungen konnte durch Ion-Dipol-Wechselwirkungen gegeben werden, welche die Orientierung des Co-Antioxidans H₂Asc an der Phasengrenze maßgeblich beeinflussen.

Einerseits gewähren die Resultate dieses Teils der Arbeit tiefe Einblicke in die Einflussfaktoren auf die Reparaturen des Resveratrol-Phenoxyradikals. Andererseits sollte die verwendete Methodik, insbesondere bei den Untersuchungen an den Phasengrenzen, auf andere phenolische Radikalfänger übertragbar sein und damit neue Studien auf dem bedeutenden Gebiet der Interaktionen von Antioxidantien initiieren.

6 Literaturverzeichnis

- [1] G. V. Buxton, C. L. Greenstock, W. P. Helman, A. B. Ross, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1988**, *17*, 513–886.
- [2] U. Schindewolf, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1968**, *7*, 190–203.
- [3] L. Huang, W. Dong, H. Hou, *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *436*, 124–128.
- [4] H. Park, C. D. Vecitis, J. Cheng, W. Choi, B. T. Mader, M. R. Hoffmann, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 690–696.
- [5] Z. Song, H. Tang, N. Wang, L. Zhu, *J. Hazard. Mater.* **2013**, *262*, 332–338.
- [6] H. Tian, J. Gao, H. Li, S. A. Boyd, C. Gu, *Sci. Rep.* **2016**, *6*, doi:10.1038/srep32949.
- [7] Y. Gu, W. Dong, C. Luo, T. Liu, *Environ. Sci. Technol.* **2016**, *50*, 10554–10561.
- [8] X. Li, J. Ma, G. Liu, J. Fang, S. Yue, Y. Guan, L. Chen, X. Liu, *Environ. Sci. Technol.* **2012**, *46*, 7342–7349.
- [9] J. Gu, J. Ma, J. Jiang, L. Yang, J. Yang, J. Zhang, H. Chi, Y. Song, S. Sun, W. Q. Tian, *Appl. Catal. B* **2017**, *200*, 585–593.
- [10] X. Liu, S. Yoon, B. Batchelor, A. Abdel-Wahab, *Sci. Total Environ.* **2013**, *454–455*, 578–583.
- [11] L. Zhang, D. Zhu, G. M. Nathanson, R. J. Hamers, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 9746–9750.
- [12] D. Zhu, L. Zhang, R. E. Ruther, R. J. Hamers, *Nat. Mater.* **2013**, *12*, 836–841.
- [13] R. J. Hamers, J. A. Bandy, D. Zhu, L. Zhang, *Faraday Discuss.* **2014**, *172*, 397–411.
- [14] J. R. Christianson, D. Zhu, R. J. Hamers, J. R. Schmidt, *J. Phys. Chem. B* **2014**, *118*, 195–203.
- [15] J. A. Bandy, D. Zhu, R. J. Hamers, *Diamond Relat. Mater.* **2016**, *64*, 34–41.
- [16] URL: <http://www.pveducation.org/pvcdrom/appendices/standard-solar-spectra> , (Abgerufen am 02.11.2016).
- [17] M. Montalti, A. Credi, L. Prodi, M. T. Gandolfi, *Handbook of Photochemistry*, 3. Aufl., Taylor and Francis, Boca Raton **2006**.
- [18] V. Zubarev, M. Goez, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 2664–2666.
- [19] M. Goez, V. Zubarev, G. Eckert, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5347–5348.
- [20] M. Goez, V. Zubarev, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 9605–9613.
- [21] M. Goez, V. Zubarev, *Chem. Phys.* **2000**, *256*, 107–116.
- [22] M. Goez, V. Zubarev, *Chem. Phys.* **2004**, *307*, 15–26.
- [23] M. Goez, B. H. M. Hussein, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 5490–5497.

- [24] L. I. Grossweiner, G. W. Swenson, E. F. Zwicker, *Science* **1963**, *141*, 805–806.
- [25] M. S. Matheson, W. A. Mulac, J. Rabani, *J. Phys. Chem.* **1963**, *67*, 2613–2617.
- [26] J. Jortner, M. Ottolenghi, G. Stein, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 247–255.
- [27] G. Dobson, L. I. Grossweiner, *Trans. Faraday Soc.* **1965**, *61*, 708–714.
- [28] H.-I. Joschek, L. I. Grossweiner, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 3261–3268.
- [29] R. H. Bisby, A. W. Parker, *Arch. Biochem. Biophys.* **1995**, *317*, 170–178.
- [30] J. Säuberlich, O. Brede, D. Beckert, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 18101–18107.
- [31] F. Saito, S. Tobita, H. Shizuka, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1997**, *106*, 119–126.
- [32] R. Katoh, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2007**, *189*, 211–217.
- [33] I. P. Pozdnyakov, Y. A. Sosedova, V. F. Plyusnin, V. P. Grivin, N. M. Bazhin, *Russ. Chem. Bull.* **2007**, *56*, 1318–1324.
- [34] S. C. Wallace, M. Grätzel, J. K. Thomas, *Chem. Phys. Lett.* **1973**, *23*, 359–362.
- [35] U. Lachish, M. Ottolenghi, G. Stein, *Chem. Phys. Lett.* **1977**, *48*, 402–406.
- [36] A. Kellmann, F. Tfibel, *Chem. Phys. Lett.* **1980**, *69*, 61–65.
- [37] B. Czochralska, L. Lindqvist, *Chem. Phys. Lett.* **1983**, *101*, 297–299.
- [38] H. N. Ghosh, A. V. Sapre, D. K. Palit, J. P. Mittal, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 2315–2320.
- [39] P. D. Wood, L. J. Johnston, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 5585–5591.
- [40] Y. Mori, H. Shimoda, T. Nakano, T. Kitagawa, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 11743–11749.
- [41] I. P. Pozdnyakov, V. F. Plyusnin, V. P. Grivin, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 14109–14114.
- [42] N. Dhenadhayalan, C. Selvaraju, *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 4908–4920.
- [43] G. Westphal, Bachelorarbeit, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, **2013**.
- [44] M. Goez, V. Zubarev, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2135–2138.
- [45] M. Goez, V. Zubarev, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2867–2869.
- [46] M. Goez, C. Kerzig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 12606–12608.
- [47] K. Zeitler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9785–9789.
- [48] J. M. R. Narayanam, C. R. J. Stephenson, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 102–113.
- [49] J. Xuan, W.-J. Xiao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6828–6838.
- [50] C. K. Prier, D. A. Rankic, D. W. C. MacMillan, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5322–5363.
- [51] N. A. Romero, D. A. Nicewicz, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 10075–10166.
- [52] M. Majek, A. Jacobi von Wangelin, *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 2316–2327.
-

- [53] I. Ghosh, L. Marzo, A. Das, R. Shaikh, B. König, *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 1566–1577.
- [54] I. Ghosh, T. Ghosh, J. I. Bardagi, B. König, *Science* **2014**, *346*, 725–728.
- [55] M. Majek, U. Faltermeier, B. Dick, R. Pérez-Ruiz, A. Jacobi von Wangelin, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 15496–15501.
- [56] M. Häring, R. Pérez-Ruiz, A. Jacobi von Wangelin, D. D. Díaz, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 16848–16851.
- [57] I. Ghosh, B. König, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 7676–7679.
- [58] L. A. Büldt, X. Guo, A. Prescimone, O. S. Wenger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 11247–11250.
- [59] M. Goez, M. Schiewek, M. H. O. Musa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1535–1538.
- [60] M. Goez, B. H. M. Hussein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1659–1661.
- [61] M. J. Davies, L. G. Forni, R. L. Willson, *Biochem. J.* **1988**, *255*, 513–522.
- [62] J. E. Packer, T. F. Slater, R. L. Wilson, *Nature* **1979**, *278*, 737–738.
- [63] G. R. Buettner, *Arch. Biochem. Biophys.* **1993**, *300*, 535–543.
- [64] I. N. Acworth, D. R. McCabe, T. J. Maher, *Oxidants, Antioxidants, and Free Radicals*, S. I. Baskin, H. Salem (Hrsg.), Taylor & Francis, Bristol, Kapitel: The Analysis of Free Radicals, Their Reaction Products, and Antioxidants **1997**.
- [65] W. Gregor, G. Grabner, C. Adelwöhrer, T. Rosenau, L. Gille, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 3472–3483.
- [66] J.-C. Mialocq, J. Sutton, P. Goujon, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 6338–6345.
- [67] R. H. Bisby, A. W. Parker, *FEBS Lett.* **1991**, *290*, 205–208.
- [68] P. J. Rossky, J. Schnitker, *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 4277–4285.
- [69] X. Liu, T. Zhang, L. Wang, Y. Shao, L. Fang, *Chem. Eng. J.* **2015**, *260*, 740–748.
- [70] H. Yu, E. Nie, J. Xu, S. Yan, W. J. Cooper, W. Song, *Water Res.* **2013**, *47*, 1909–1918.
- [71] A. Bojanowska-Czajka, G. Kciuk, M. Gumieła, S. Borowiecka, G. Nałęcz-Jawecki, A. Koc, J. F. Garcia-Reyes, D. Solpan Ozbay, M. Trojanowicz, *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2015**, *22*, 20255–20270.
- [72] M. Sánchez-Polo, J. López-Peñalver, G. Prados-Joya, M. A. Ferro-García, J. Rivera-Utrilla, *Water Res.* **2009**, *43*, 4028–4036.
- [73] S. P. Mezyk, T. J. Neubauer, W. J. Cooper, J. R. Peller, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 9019–9024.
- [74] Y. Peng, S. He, J. Wang, W. Gong, *Radiat. Phys. Chem.* **2012**, *81*, 1629–1633.
- [75] B. Abel, U. Buck, A. L. Sobolewski, W. Domcke, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 22–34.
-

- [76] E. J. Hart, J. W. Boag, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 4090–4095.
- [77] M. Tanaka, K. Ohkubo, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12372–12373.
- [78] C.-R. Wang, J. Nguyen, Q.-B. Lu, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11320–11322.
- [79] J. Nguyen, Y. Ma, T. Luo, R. G. Bristow, D. A. Jaffray, Q.-B. Lu, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2011**, *108*, 11778–11783.
- [80] E. J. Hart, M. Anbar, *The Hydrated Electron*, Wiley-Interscience, New York **1970**.
- [81] S. Gordon, E. J. Hart, M. S. Matheson, J. Rabani, J. K. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 1375–1377.
- [82] E. J. Hart, S. Gordon, J. K. Thomas, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 1271–1274.
- [83] J. K. Thomas, S. Gordon, E. J. Hart, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 1524–1527.
- [84] P. M. Hare, E. A. Price, D. M. Bartels, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 6800–6802.
- [85] J. W. T. Spinks, R. J. Woods, *An Introduction to Radiation Chemistry*, 2. Aufl., Wiley, New York **1976**.
- [86] E. Janata, R. H. Schuler, *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 2078–2084.
- [87] N. Vieno, M. Sillanpää, *Environ. Int.* **2014**, *69*, 28–39.
- [88] L. Ebersson, *Acta Chem. Scand.* **1999**, *53*, 751–764.
- [89] Y. Muroya, M. Lin, G. Wu, H. Iijima, K. Yoshii, T. Ueda, H. Kudo, Y. Katsumura, *Radiat. Phys. Chem.* **2005**, *72*, 169–172.
- [90] K. R. Siefertmann, B. Abel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 5264–5272.
- [91] M. E. Elkins, H. L. Williams, A. T. Shreve, D. M. Neumark, *Science* **2013**, *342*, 1496–1499.
- [92] C.-R. Wang, T. Luo, Q.-B. Lu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 4463–4470.
- [93] A. Kumar, J. A. Walker, D. M. Bartels, M. D. Sevilla, *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 9148–9159.
- [94] W. J. Glover, B. J. Schwartz, *J. Chem. Theory Comput.* **2016**, *12*, 5117–5131.
- [95] S. Wang, P. Zhao, C. Zhang, Y. Bu, *J. Phys. Chem. B* **2016**, *120*, 2649–2657.
- [96] M. P. Coons, Z.-Q. You, J. M. Herbert, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 10879–10886.
- [97] M. Hara, S. Samori, X. Cai, M. Fujitsuka, T. Majima, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 9831–9835.
- [98] Z. Wang, W. G. McGimpsey, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 9668–9672.
- [99] L. J. Johnston, R. W. Redmond, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 4660–4665.
- [100] R. W. Redmond, J. C. Scaiano, L. J. Johnston, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 398–402.
- [101] M. Sakamoto, X. Cai, S. S. Kim, M. Fujitsuka, T. Majima, *J. Phys. Chem.* **2007**, *111*, 223–229.
-

- [102] J. L. Faria, S. Steenken, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1277–1279.
- [103] P. Natarajan, R. W. Fessenden, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 6095–6100.
- [104] T. Majima, M. Fukui, A. Ishida, S. Takamuku, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 8913–8919.
- [105] H. B. Steen, M. K. Bowman, L. Kevan, *J. Phys. Chem.* **1976**, *80*, 482–486.
- [106] H. Iglev, A. Trifonov, A. Thaller, I. Buchvarov, T. Fiebig, A. Laubereau, *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *403*, 198–204.
- [107] P. P. Levin, O. N. Brzhevskaya, O. S. Nedelina, *Russ. Chem. Bull.* **2007**, *56*, 1325–1328.
- [108] K.-P. Stahmann, H.-P. Hohmann, *Industrielle Mikrobiologie*, H. Sahn, G. Antranikian, K.-P. Stahmann, R. Takors (Hrsg.), Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, Kapitel: Vitamine, Nukleotide und Carotinoide **2013**.
- [109] J. J. Warren, T. A. Tronic, J. M. Mayer, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6961–7001.
- [110] N. Getoff, *In Vivo* **2013**, *27*, 565–570.
- [111] M. B. Davies, J. Austin, D. A. Partridge, *Vitamin C: Its Chemistry and Biochemistry*, 1. Aufl., The Royal Society of Chemistry, Cambridge **1991**.
- [112] B. H. J. Bielski, H. W. Richter, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1975**, *258*, 231–237.
- [113] N. Mathivanan, L. J. Johnston, D. D. M. Wayner, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 8190–8195.
- [114] C. L. Thomsen, D. Madsen, S. R. Keiding, J. Thøgersen, O. Christiansen, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 3453–3462.
- [115] U. Lachish, A. Shafferman, G. Stein, *J. Chem. Phys.* **1976**, *64*, 4205–4211.
- [116] A. Houmam, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2180–2237.
- [117] M. Goetz, D. von Ramin-Marro, M. H. O. Musa, M. Schiewek, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 1090–1100.
- [118] M. Goetz, D. von Ramin-Marro, *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *447*, 352–357.
- [119] A. Aspée, E. Alarcon, E. Pino, S. I. Gorelsky, J. C. Scaiano, *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 199–206.
- [120] R. H. Bisby, A. W. Parker, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5664–5670.
- [121] R. Hermann, G. R. Mahalaxmi, T. Jochum, S. Naumov, O. Brede, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 2379–2389.
- [122] X. Chen, D. S. Larsen, S. E. Bradforth, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 3807–3819.
- [123] T. Kohlmann, R. Naumann, C. Kerzig, M. Goetz, unveröffentlichte Ergebnisse **2016**.
- [124] S. Stojanović, O. Brede, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 757–764.
- [125] L. Frémont, *Life Sciences* **2000**, *66*, 663–673.
- [126] S. Quideau, D. Deffieux, L. Pouységu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6824–6826.
- [127] I. Džeba, T. Pedzinski, B. Mihaljević, *J. Photochem. Photobiol. A* **2015**, *299*, 118–124.
-

- [128] H. S. Mahal, T. Mukherjee, *Res. Chem. Intermed.* **2006**, *32*, 59–71.
- [129] S. Stojanović, H. Sprinz, O. Brede, *Arch. Biochem. Biophys.* **2001**, *391*, 79–89.
- [130] G. Galati, O. Sabzevari, J. X. Wilson, P. J. O'Brien, *Toxicology* **2002**, *177*, 91–104.
- [131] D.-D. Li, R.-M. Han, R. Liang, C.-H. Chen, W. Lai, J.-P. Zhang, L. H. Skibsted, *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 7154–7161.
- [132] H. A. Benesi, J. H. Hildebrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 2703–2707.
- [133] G. J. Kavarnos, N. J. Turro, *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 401–449.
- [134] S. Campagna, F. Puntoriero, F. Nastasi, G. Bergamini, V. Balzani, *Top. Curr. Chem.* **2007**, *280*, 117–214.
- [135] K. Miedlar, P. K. Das, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 7462–7469.
- [136] P. S. Braterman, A. Harriman, G. A. Heath, L. J. Yellowless, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1983**, 1801–1803.
- [137] Q. G. Mulazzani, S. Emmi, P. G. Fuochi, M. Z. Hoffman, M. Venturi, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 981–983.
- [138] Q. G. Mulazzani, S. Emmi, P. G. Fuochi, M. Venturi, M. Z. Hoffman, M. G. Simic, *J. Phys. Chem.* **1979**, *83*, 1582–1590.
- [139] B. Shan, T. Baine, X. A. N. Ma, X. Zhao, R. H. Schmehl, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 4853–4859.
- [140] A. P. Shestov, N. A. Osipova, *Sb. Statei, Nauchn.-Issled. Inst. Organ. Poluprod. i Kra-sitelei* **1961**, *2*, 13–45.
- [141] M. Nemoto, H. Kokubun, M. Koizumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1969**, *42*, 2464–2470.
- [142] P. Müller, K. Brettel, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2012**, *11*, 632–636.
- [143] T.-K. Ha, U. P. Wild, *J. Comput. Chem.* **1982**, *3*, 1–5.
- [144] T. Bally, C. Carra, M. P. Fülcher, Z. Zhu, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1998**, 1759–1765.
- [145] Y. Honda, T. Shida, H. Nakatsuji, *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 11833–11845.
- [146] H. Chakraborty, A. Shukla, *ArXiv e-prints* **2014**, arXiv:1406.6954.
- [147] A. Treinin, E. Hayon, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 3884–3891.
- [148] Y. Yamamoto, S. Shiraki, Y. Kawamura, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1992**, *12*, 2241–2245.
- [149] Y. Yamamoto, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1994**, 1555–1559.
- [150] D. Meisel, M. S. Matheson, J. Rabani, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 117–122.
- [151] N. V. Nucci, B. Zelent, J. M. Vanderkooi, *J. Fluoresc.* **2008**, *18*, 41–49.
- [152] I. V. Soboleva, J. von Stamm, G. B. Dutt, M. G. Kuzmin, F. C. De Schryver, *Langmuir*
-

- 1999**, 15, 6201–6207.
- [153] N. J. Turro, I. V. Khudyakov, K. R. Gopidas, *Chem. Phys.* **1992**, 162, 131–143.
- [154] B. B. Aggarwal, S. Shishodia, *Resveratrol in health and disease*, 1. Aufl., CRC Press, Boca Raton **2005**.
- [155] J. A. Baur, D. A. Sinclair, *Nat. Rev. Drug Discov.* **2006**, 5, 493–506.
- [156] P. Farris, J. Krutmann, Y.-H. Li, D. McDaniel, Y. Krol, *J. Drugs Dermatol.* **2013**, 12, 1389–1394.
- [157] B.-Y. Chen, C.-H. Kuo, Y.-C. Liu, L.-Y. Ye, J.-H. Chen, C.-J. Shieh, *J. Nat. Prod.* **2012**, 75, 1810–1813.
- [158] C. Sánchez-Moreno, J. A Larrauri, F. Saura-Calixto, *J. Sci. Food Agric.* **1998**, 76, 270–276.
- [159] B. Fauconneau, P. Waffo-Teguo, F. Huguet, L. Barrier, A. Decendit, J.-M. Merillon, *Life Sciences* **1997**, 61, 2103–2110.
- [160] D. G. Soares, A. C. Andrezza, M. Salvador, *J. Agric. Food Chem.* **2003**, 51, 1077–1080.
- [161] S. S. Leonard, C. Xia, B.-H. Jiang, B. Stinefelt, H. Klandorf, G. K. Harris, X. Shi, *Biochem. Bioph. Res. Co.* **2003**, 309, 1017–1026.
- [162] L. A. Stivala, M. Savio, F. Carafoli, P. Perucca, L. Bianchi, G. Maga, L. Forti, U. M. Pagnoni, A. Albin, E. Prospero, V. Vannini, *J. Biol. Chem.* **2001**, 276, 22586–22594.
- [163] R. Pulido, L. Bravo, F. Saura-Calixto, *J. Agric. Food Chem.* **2000**, 48, 3396–3402.
- [164] J. S. Wright, E. R. Johnson, G. A. DiLabio, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 1173–1183.
- [165] D. Mikulski, R. Górniak, M. Molski, *Eur. J. Med. Chem.* **2010**, 45, 1015–1027.
- [166] R. Amorati, M. Lucarini, V. Mugnaini, G. F. Pedulli, *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 7101–7107.
- [167] S. Petralia, C. Spatafora, C. Tringali, M. C. Foti, S. Sortino, *New J. Chem.* **2004**, 28, 1484–1487.
- [168] I. Džeba, T. Pedzinski, B. Mihaljević, *Rad. Phys. Chem.* **2012**, 81, 1294–1296.
- [169] J. Chaudière, R. Ferrari-Iliou, *Food Chem. Toxicol.* **1999**, 37, 949–962.
- [170] K. Mukai, S. Kikuchi, S. Urano, *Biochim. Biophys. Acta* **1990**, 1035, 77–82.
- [171] K. Mukai, S. Mitani, K. Ohara, S. Nagaoka, *Free Radical Bio. Med.* **2005**, 38, 1243–1256.
- [172] S. Nagaoka, T. Kakiuchi, K. Ohara, K. Mukai, *Chem. Phys. Lipids* **2007**, 146, 26–32.
- [173] K. Mukai, A. Ouchi, S. Nakaya, S. Nagaoka, *J. Phys. Chem. B* **2013**, 117, 8378–8391.
- [174] K. Mukai, K. Nagai, Y. Egawa, A. Ouchi, S. Nagaoka, *J. Phys. Chem. B* **2016**, 120,
-

- 7088–7097.
- [175] R. H. Bisby, S. Ahmed, R. B. Cundall, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **1984**, *119*, 245–251.
- [176] A. A. Gorman, I. Hamblett, V. S. Srinivasan, P. D. Wood, *Photochem. Photobiol.* **1994**, *59*, 389–398.
- [177] S. V. Jovanovic, C. W. Boone, S. Steenken, M. Trinoga, R. B. Kaskey, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3064–3068.
- [178] P. Filipe, L. K. Patterson, D. M. Bartels, G. L. Hug, J. P. Freitas, J.-C. Mazière, R. Santus, P. Morlière, *Biochemistry* **2007**, *46*, 14305–14315.
- [179] M. Ishikawa, Y. Sueishi, N. Endo, S. Oowada, M. Shimmei, H. Fujii, K. Y., *Int. J. Chem. Kinet.* **2012**, *44*, 598–603.
- [180] J.-G. Fang, M. Lu, Z.-H. Chen, H.-H. Zhu, Y. Li, L. Yang, L.-M. Wu, Z.-L. Liu, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 4191–4198.
- [181] B. M. Aveline, I. E. Kochevar, R. W. Redmond, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 289–290.
- [182] S. Rohn, *Moderne Lebensmittelchemie*, 1. Aufl., M. Fischer, M. A. Glomb (Hrsg.), Behr's Verlag, Hamburg, Kapitel: Lebensmittelzusatzstoffe **2015**.
- [183] G. Astray, C. Gonzales-Barreiro, J. C. Mejuto, R. Rial-Otero, J. Simal-Gándara, *Food Hydrocolloids* **2009**, *23*, 1631–1640.
- [184] I. P. Pozdnyakov, L. Guo, E. M. Glebov, F. Wu, V. F. Plyusnin, V. P. Grivin, N. Deng, *High Energy Chem.* **2011**, *45*, 214–221.
- [185] V. A. Salomatova, I. P. Pozdnyakov, V. V. Yanshole, F. Wu, V. P. Grivin, N. M. Bazhin, V. F. Plyusnin, *J. Photochem. Photobiol. A* **2014**, *274*, 27–32.
- [186] S. Monti, S. Sortino, *Chem. Soc. Rev.* **2002**, *31*, 287–300.
- [187] C. Lucas-Abellán, M. T. Mercader-Ros, M. P. Zafrilla, M. I. Fortea, J. A. Gabaldón, E. Núñez-Delicado, *J. Agric. Food Chem.* **2008**, *56*, 2254–2259.
- [188] Z. Lu, B. Cheng, Y. Hu, Y. Zhang, G. Zou, *Food Chem.* **2009**, *113*, 17–20.
- [189] S. Sapino, M. E. Carlotti, G. Caron, E. Ugazio, R. Cavalli, *J. Incl. Phenom. Macro.* **2009**, *63*, 171–180.
- [190] C. Lucas-Abellán, M. T. Mercader-Ros, M. P. Zafrilla, J. A. Gabaldón, E. Núñez-Delicado, *Food Chem. Toxicol.* **2011**, *49*, 1255–1260.
- [191] V. Bertacche, N. Lorenzi, D. Nava, E. Pini, C. Sinico, *J. Incl. Phenom. Macro.* **2006**, *55*, 279–287.
- [192] R. C. Guedes, K. Coutinho, B. J. Costa Cabral, S. Canuto, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 4304–4310.
- [193] A. Juris, V. Balzani, F. Barigelletti, S. Campagna, P. Belser, A. von Zelewsky, *Coord.*
-

- Chem. Rev.* **1988**, *84*, 85–277.
- [194] A. A. Vlcek, E. S. Dodsworth, W. J. Pietro, A. B. P. Lever, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 1906–1913.
- [195] S. W. Snyder, S. L. Buell, J. N. Demas, B. A. DeGraff, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 5265–5271.
- [196] F. H. Quina, V. G. Toscano, *J. Phys. Chem.* **1977**, *81*, 1750–1754.
- [197] B. Katušin-Ražem, M. Wong, J. K. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 1679–1686.
- [198] C. Bohne, E. B. Abuin, J. C. Scaiano, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4226–4231.
- [199] S. J. Strickler, R. A. Berg, *J. Chem. Phys.* **1962**, *37*, 814–822.
- [200] J. Mohanty, W. M. Nau, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2004**, *3*, 1026–1031.
- [201] J. J. Tulock, G. J. Blanchard, *J. Phys. Chem. B.* **1998**, *102*, 7148–7155.
- [202] W. G. Herkstroeter, P. A. Martic, T. R. Evans, S. Farid, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3275–3280.
- [203] M. Fujita, A. Ishida, T. Majima, S. Takamuku, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 5382–5387.
- [204] X. Cai, M. Sakamoto, M. Hara, A. Sugimoto, S. Tojo, K. Kawai, M. Endo, M. Fujitsuka, T. Majima, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2003**, *2*, 1209–1214.
- [205] K. Bobrowski, *J. Phys. Chem.* **1981**, *85*, 382–388.
- [206] J. W. Tucker, C. R. J. Stephenson, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 1617–1622.
- [207] T. Koike, M. Akita, *Inorg. Chem. Front.* **2014**, *1*, 562–576.
- [208] S. P. Pitre, C. D. McTiernan, W. Vine, R. DiPucchio, M. Grenier, J. C. Scaiano, *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 16397–16406.
- [209] W. D. Rouch, M. Zhang, R. D. McCulla, *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 4942–4945.
- [210] T. Shibata, A. Kabumoto, T. Shiragami, O. Ishitani, C. Pac, S. Yanagida, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 2068–2076.
- [211] M. Zhang, W. D. Rouch, R. D. McCulla, *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, *31*, 6187–6196.
- [212] T. Ghosh, T. Slanina, B. König, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 2027–2034.
- [213] S. Solar, N. Getoff, J. Holcman, K. Sehested, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 9425–9429.
- [214] P. Wardman, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1989**, *18*, 1637–1755.
- [215] H. Fujiwara, K. Kanzaki, T. Kano, A. Kimura, K. Tanaka, Y.-Z. Da, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 736–737.
- [216] K. B. Wiberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 5371–5375.
- [217] J. A. Murphy, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 3731–3746.
- [218] N. J. Turro, M. Grätzel, A. M. Braum, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1980**, *19*, 675–696.
- [219] J. B. Hayter, J. Penfold, *Colloid. Polym. Sci.* **1983**, *261*, 1022–1030.
-

- [220] A. Malliaris, J. Le Moigne, J. Sturm, R. Zana, *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 2709–2713.
- [221] R. G. Alargova, I. I. Kochijashky, M. L. Sierra, R. Zana, *Langmuir* **1998**, *14*, 5412–5418.
- [222] K. Ohara, R. Watanabe, Y. Mizuta, S. Nagaoka, K. Mukai, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 11527–11533.
- [223] E. V. Anslyn, D. A. Dougherty, *Modern Physical Organic Chemistry*, University Science Books, Herndon **2006**.
- [224] G. Gramlich, J. Zhang, W. M. Nau, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11252–11253.
- [225] J. M. Mayer, D. A. Hrovat, J. L. Thomas, W. T. Borden, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11142–11147.
- [226] R. Amorati, F. Ferroni, P. G. F. L. Valgimigli, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 9654–9658.
- [227] U. Costas-Costas, C. Bravo-Diaz, E. Gonzalez-Romero, *Langmuir* **2005**, *21*, 10983–10991.
- [228] M. Hoffmann, Bachelorarbeit, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, **2016**.
- [229] B. L. Bales, R. Zana, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 1926–1939.
- [230] P. V. Jaiswal, V. S. Ijeri, A. K. Srivastava, *Colloids Surf. B Biointerfaces* **2005**, *46*, 45–51.
- [231] L. C. Bichara, H. E. Lanús, C. G. Nieto, S. A. Brandán, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 4997–5004.
- [232] L. C. Bichara, S. A. Brandán, *J. Mol. Liq.* **2013**, *181*, 34–43.
- [233] I. F. Halverstadt, W. D. Kumler, *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, *64*, 2988–2992.
- [234] O. Corduneanu, P. Janeiro, A. M. O. Brett, *Electroanal.* **2006**, *18*, 757–762.
- [235] C. D. Bruce, S. Senapati, M. L. Berkowitz, L. Perera, M. D. E. Forbes, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 10902–10907.
- [236] G. Gramlich, J. Zhang, W. M. Nau, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5482–5492.
-

7 Abkürzungsverzeichnis

| | | | |
|-------------------------------|--|--|---|
| A | Elektronenakzeptor bzw. Absorption | HAsc ⁻ | Ascorbat-Monoanion |
| | | $h\nu$ | Bestrahlung |
| Aa | Essigsäure | I | Intensität |
| AOH | Antioxidans bzw. Co-Antioxidans | IR | infrarot |
| | | ISC | “intersystem crossing“ |
| AOL ⁻ | 9-Anthrolat-Ion | k | Geschwindigkeitskonstante |
| Asc ²⁻ | Ascorbat-Dianion | K | Komplexbildungskonstante |
| Asc ^{•-} | Ascorbat-Radikalanion | λ | Wellenlänge |
| Bpc ⁻ | Biphenyl-4-carboxylat | LED | Leuchtdiode |
| c_X bzw. $[X]$ | Konzentration der Spezies X | MLCT | “metal-to-ligand charge-transfer“ |
| CD | Cyclodextrin | N | Aggregationszahl |
| ClAc ⁻ | Chloracetat | NDS ²⁻ | 1,5-Naphthalindisulfonat |
| CMC | kritische Mizellbildungs- konzentration | NHE | Normalwasserstoffelektrode |
| | | NMR | Kernspinresonanz |
| CPET | konzertierter Protonen- Elektronen-Transfer | OER | einelektronenreduzierte Form |
| | | ϕ | Quantenausbeute |
| CTAX | Cetyltrimethylammonium-Salz | PyAc ⁻ | Pyren-1-acetat |
| CTTS | “charge-transfer-to-solvent“ | PyB ⁻ | Pyren-1-butyrat |
| D | Elektronendonor bzw. Dublett-Zustand | PyC ⁻ | Pyren-1-carboxylat |
| | | PyS ⁻ | Pyren-1-sulfonat |
| D _{sac} | Opferdonor | PyX ⁻ | anionisches Pyren-Derivat |
| DFT | Dichtefunktionaltheorie | ResOH | Resveratrol |
| DNA | Desoxyribonukleinsäure | ResO [•] | Resveratrol-Phenoxyradikal |
| DTAC | Dodecyltrimethylammonium- chlorid | [Ru(bpy) ₃] ²⁺ | Tris(2,2'-bipyridin)-ruthenium(II) |
| | | [Ru(phen) ₃] ²⁺ | Tris(1,10-phenantrolin)- ruthenium(II) |
| e _{aq} ^{•-} | hydratisiertes Elektron | | |
| E | Energie | S _n | n-ter angeregter Singulett-Zustand |
| EnD | Energiedonor | Sa | Bernsteinsäure |
| EnT | Energietransfer | SDS | Natriumdodecylsulfat |
| ϵ | molarer Absorptionskoeffizient | SOMO | einfach besetztes Molekülorbital |
| ET | Elektronentransfer | t | Zeit |
| η | Effizienz | τ | Lebenszeit |
| GS | “ground state“ | TON | “turnover number“ |
| HP | hydroxypropyl | UV | ultraviolett |
| H ₂ Asc | Ascorbinsäure | | |

Hochstellungen:

| | | | | | |
|------------------|---------|-------------------|--------------------|----------------------------------|-------------------------|
| (⁻) | Anion | (^{•-}) | Radikalanion | ([*] , ^{•-}) | angeregtes Radikalanion |
| (⁺) | Kation | (^{•+}) | Radikalkation | (³) | Triplett-Zustand |
| ([•]) | Radikal | ([*]) | angeregter Zustand | | |

8 Anhang

Die dieser Arbeit zu Grunde liegenden Publikationen (Publ. A – G) sind im Folgenden aufgelistet und der Dissertation beigelegt. Abgesehen von Publ. E, von der aus Gründen des Copyrights nur die Kurzzusammenfassung gezeigt wird, haben alle anderen Veröffentlichungen den Status "Open Access" und sind in der Endfassung der jeweiligen Zeitschrift eingebunden.

- 8.1 "Generating hydrated electrons through photoredox catalysis with 9-anthrolate" (Publ. A)
- 8.2 "Sustainable, inexpensive and easy-to-use access to the super-reductant $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ through 355 nm photoionization of the ascorbate dianion – an alternative to radiolysis or UV-C photochemistry" (Publ. B)
- 8.3 "A new approach to elucidating repair reactions of resveratrol" (Publ. C)
- 8.4 "Photoionization access to cyclodextrin-encapsulated resveratrol phenoxy radicals and their repair by ascorbate across the phase boundary" (Publ. D)
- 8.5 "An All-Green Catalytic Cycle of Aqueous Photoionization" (Publ. E)
- 8.6 "Highly efficient green-light ionization of an aryl radical anion: key step in a catalytic cycle of electron formation" (Publ. F)
- 8.7 "Combining energy and electron transfer in a supramolecular environment for the "green" generation and utilization of hydrated electrons through photoredox catalysis" (Publ. G)

8.1 Publikation A



PCCP

PAPER

View Article Online
View Journal | View IssueCite this: *Phys. Chem. Chem. Phys.*,
2015, 17, 13829Received 24th March 2015,
Accepted 20th April 2015

DOI: 10.1039/c5cp01711d

www.rsc.org/pccp

Generating hydrated electrons through photoredox catalysis with 9-anthrolate†

Christoph Kerzig and Martin Goez*

Hydrated electrons are among the strongest reductants known. Adding the ascorbate dianion as a sacrificial donor turns the photoionization of 9-anthrolate in water into a catalytic cycle for their *in situ* production with near-UV light (355 nm). The photoionization step is exclusively biphotonic and occurs via the first excited singlet state of the catalyst. Neither triplet formation nor any photochemical side reactions interfere. The ionization by-product, the anthroxy radical, is inert towards the ascorbate monoanion but is rapidly reduced by the dianion, thereby recovering the starting catalyst. A sufficient amount of the sacrificial donor makes that reduction quantitative and leads to a sustainable generation of hydrated electrons, as is evidenced by electron yields greatly surpassing the catalyst concentration. Control experiments established that the superincrease is indeed due to the catalyst regeneration and not to an ionization of other species involved in the reaction.

1 Introduction

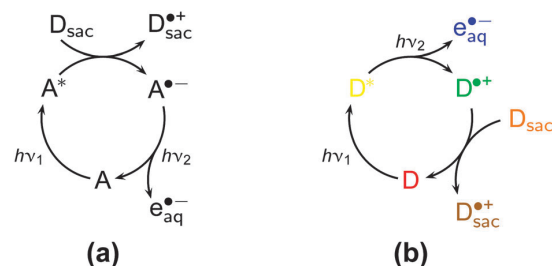
The interest in photoredox catalysis as a synthetic tool has been growing exponentially during the last few years.^{1–11} This method exploits that an excited state is both a better electron acceptor and a better electron donor than the ground state; it thus takes advantage of the photon energy to prepare a stronger oxidant or a reductant as an intermediate that activates a substrate through a (direct or mediated) photoinduced electron transfer; sacrificial donors or acceptors, although less favourable from the point of view of atom economy,^{8,9} provide a very flexible way of regenerating the photocatalyst.

It seems to be natural to extend this idea to less reactive substrates by utilizing two photons to afford a “super oxidant” or a “super reductant” *in situ*. The archetypal example of the latter is the solvated or hydrated electron $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ ($E^\circ = 2.77$ V vs. normal hydrogen electrode NHE, comparable to activated alkali metals),¹² which has already been shown to be capable of reductively detoxifying chloro-^{13,14} and fluoroorganics¹⁵ as well as directly reducing molecular nitrogen¹⁶ and carbon dioxide.¹⁷ Generating $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ with a single photon necessitates energy-rich light (UV-C in all the cited examples), which is strongly absorbed by many substrates. However, the two-photon approach to $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ elegantly circumvents that potential problem by shifting the required wavelengths to the UV-A¹⁸ or even the visible.¹⁹ As a photoreleased “super reductant”, $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ should have one intrinsic

advantage over an excited radical anion, which was successfully employed for that purpose recently,²⁰ namely a much longer natural life, microseconds (compare, Fig. 4 and 5) against nanoseconds or shorter.

Depending on whether the photocatalyst is an electron acceptor or an electron donor, two basic catalytic cycles that produce $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ by consuming two photons and a sacrificial donor are conceivable. As opposed to the numerous examples we have reported for the former (Scheme 1a),^{18,19,21–25} none are known for the latter. In this work, we present a detailed mechanistic investigation of the first photocatalytic system according to Scheme 1b, where the catalyst is recovered by a thermal reaction with a sacrificial donor after the photoionization.

The anions of hydroxy-substituted aromatic compounds appear to be particularly well suited for the purpose because they are very good electron donors, their ionic nature increases



Scheme 1 Turning the photoionization of (a) an electron acceptor A and (b) an electron donor D into a catalytic cycle by a sacrificial donor D_{sac} . The colour code for all the species in (b) is used throughout this study. For further explanation, see the text.

Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Institut für Chemie, Kurt-Mothes-Str. 2,
D-06120 Halle (Saale), Germany. E-mail: martin.goez@chemie.uni-halle.de

† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: 10.1039/c5cp01711d



the solubility in the aqueous medium, and—as the main advantage over their protonated parent compounds—they cannot undergo homolytic cleavage to give hydrogen atoms as a competing reaction to photoionization.²⁶ Increasing the size of the conjugated system brings a twofold benefit, namely, a shift of the absorption towards the red and a reduction of the ionization energy: phenolate can only be ionized in the UV-C owing to its absorption properties,^{26,27} whereas 2-naphtholate is already (biphotonically) ionizable at 337 nm,²⁸ *via* its first excited singlet state S_1 . For the present work, we have selected the higher homologue 9-anthrolate, which we excite into S_2 with 355 nm; the 1,8-dihydroxy derivative of that anion is thought to be the active form of a popular antipsoriasis agent.²⁹

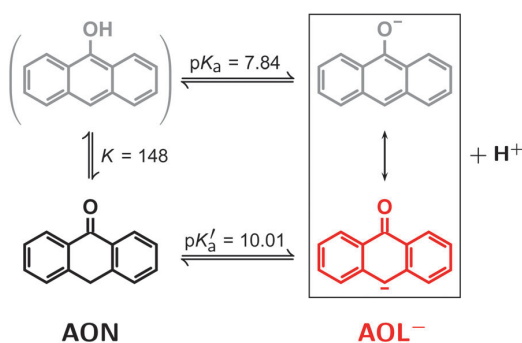
Our experimental method is two-pulse-two-colour laser flash photolysis. To minimize interpretational uncertainties, we monitor all species occurring in the reaction mechanism, Scheme 1b.

2 Results and discussion

2.1 Relevant ground- and excited-state properties of the photocatalyst

In aqueous medium, the enol 9-anthrol enjoys merely a fleeting existence owing to two fast equilibria, one for its deprotonation to give the anthrolate AOL^- ($\text{p}K_a \approx 7.8$), the other for its tautomerization to give the ketone 10*H*-anthr-9-one **AON** ($K \approx 150$).³⁰ As summarized in Scheme 2, this results in an apparent single equilibrium between the last two species with a $\text{p}K'_a$ value of 10, which facilitated choosing conditions such as to allow the photoionization of AOL^- to be studied without interference from other forms of that compound, namely, sufficiently high pH (mostly above 12) combined with laser excitation at 355 nm, where the molar absorption coefficient of AOL^- dwarfs that of **AON** by almost two orders of magnitude. Quantum-mechanical calculations indicate (compare, Section S1 of the ESI†) that our photocatalyst AOL^- is best described as a carbanion.

As opposed to **AON**, AOL^- is extremely susceptible to oxidation by molecular oxygen, the end product being 9,10-anthraquinone.³¹ To circumvent this in preparing our solutions, we exploited the



Scheme 2 Different forms of the photocatalyst in its ground state. Owing to the displayed fast equilibria³⁰ only the ketone **AON** and the anthrolate AOL^- are relevant. For further information, see the text.

above-mentioned fast equilibria by adding the required amount (typically, one percent of the final volume) of a freshly made and deoxygenated millimolar solution of **AON** in iso-propanol to a deoxygenated aqueous solution at the desired pH using syringe techniques. Even though iso-propanol is a very good hydrogen donor, its presence does not interfere with the reactions of Scheme 1b, as evidenced by control experiments (see below). Spectrophotometry on the final solutions before and after each series of experiments served to determine the actual AOL^- concentration and stability, and in particular to ascertain the absence of quinone.

Fig. 1 contains the absorption and luminescence spectra of AOL^- .

In the pH range ($10.5 \leq \text{pH} \leq 13$) and concentration range ($5 \mu\text{M} \leq [\text{AOL}^-] \leq 40 \mu\text{M}$) used in this work, we did not detect any deviations from the Beer-Lambert law nor changes in the spectral shape. The S_1 and S_2 excited states of AOL^- correspond to the featureless 1L_a and to the vibrationally structured 1L_b band,³² at 433 nm and 359/376 nm in our medium. The higher-energy vibrational feature of the latter transition almost perfectly matches our excitation wavelength (355 nm), and the lower-energy subpeak ($\epsilon_{376} = 9900 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) allows a convenient monitoring of the AOL^- ground-state concentration. A contamination by oxidation can be detected with good sensitivity in the region of low absorbance at around 330 nm, where anthraquinone absorbs strongly (spectrum not shown).

The fluorescence spectrum of AOL^- (maximum at 525 nm) exhibits a mirror-image relationship with the 1L_a absorption band. The curve crossing at 487 nm puts the energy of the 0–0 transition at 2.55 eV. Because this is considerably less than the formation energy of $\text{e}_{\text{aq}}^{\bullet-}$, the S_1 state obviously cannot auto-ionize. Neither S_1 nor S_2 are quenched by iso-propanol, as experiments with different alcohol concentrations showed.

We determined the fluorescence quantum yield ϕ_{lum} against fluorescein as the standard, and at low absorbance ($A \leq 0.1$) to

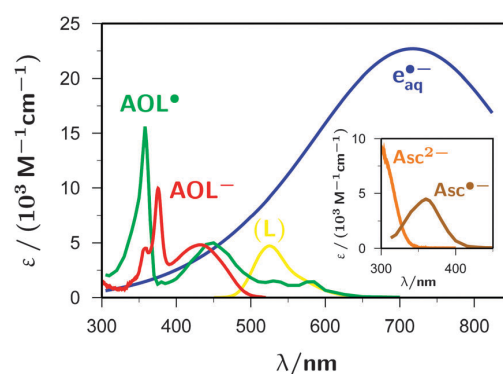


Fig. 1 Calibrated absorption spectra—except for the curve labelled L, which is the uncalibrated luminescence spectrum of the anthrolate S_1 —of all species relevant for this work, with the same colour coding as in Scheme 1b; the assignment is given by the labels at the curves. The inset has exactly the same horizontal and vertical scale as the main plot, and merely serves to avoid overcrowding in the region below 450 nm. For further explanation, see the text.



avoid inner filter effects. These measurements gave a wavelength-independent value of $0.073 \pm 5\%$ between 355 and 420 nm, which indicates that the 1L_b state (S_2) also does not autoionize to a significant degree. As a corollary, $e_{aq}^{\bullet-}$ formation should not have a pronounced monophotonic component.

To estimate the excited-state life, we carried out quenching experiments with I^- . We found no evidence for the formation of ground-state complexes, and we obtained a linear Stern–Volmer plot with a Stern–Volmer constant of $15.8 M^{-1}$. Modifying the accepted value for a diffusion controlled reaction between uncharged species in water ($6.5 \times 10^9 M^{-1} s^{-1}$)³³ by the Debye formula³⁴ with an encounter distance of 5.6 \AA (the sum of the van-der-Waals radius of I^- and the geometric mean of the molecular radii of AOL^- in the direction of the three principal axes; for the latter, we added the van-der-Waals radii of the terminal atoms to the quantum-mechanically computed distances O–H₁₀ and H₂–H₇, and took the separation of adjacent layers in graphite as the third component),³⁵ we obtained a quenching rate constant of $3.2 \times 10^9 M^{-1} s^{-1}$, so a singlet lifetime τ_s of 4.9 ns. The latter value is practically identical to the duration τ_L of our laser pulses (5.0 ns).

A sensitization experiment served as the test for a potential participation of the triplet state in the photochemistry of AOL^- at 355 nm. The sensitizer naphthalene possesses a long-lived (17 μs as measured in our medium) and efficiently formed T_1 , which lies even slightly above the S_1 of AOL^- , so is expected to undergo rapid triplet–triplet energy transfer to the AOL^- ground state;³³ its generation is feasible with 308 nm, *i.e.*, a wavelength within the low-absorptivity window of AOL^- in the UV. By employing a naphthalene concentration of 400 μM , which necessitated increasing the iso-propanol admixture to 10% to overcome the limited solubility of the arene in water, an AOL^- concentration of 10 μM , similar to that in most experiments of this work, and a very low energy of the 308 nm laser pulse we were able to suppress the photoionizations of naphthalene and AOL^- such as to be nondetectable while still producing a sufficient amount of the naphthalene T_1 and an observable degree of quenching. This resulted in two new bands centered at 330 and 475 nm, the rise time of which was equal to the decay time (15 μs in the two-component system) of the naphthalene triplet at 390 nm.³⁶ Absent were the absorptions of the anthroxy radical AOL^\bullet (Fig. 1) and, in particular, those of the naphthalene radical anion around 700 nm,¹⁸ so an electron transfer from the naphthalene triplet is ruled out, and the quenching mechanism can only be energy transfer. On these grounds, we must assign these bands to the T_1 state of AOL^- or to a secondary product of that state formed through rapid quenching, *e.g.*, by the iso-propanol; in any case, their occurrence is indicative of an involvement of the AOL^- triplet. Because these signals—which fall into spectral regions free from other peaks (compare, Fig. 1) and would thus be difficult to overlook—did not arise in all other experiments of this work, we conclude that the triplet state of AOL^- does not play any role in our system.

2.2 Photoionization step

Irradiation of AOL^- with a sufficiently intense 355 nm pulse leads to photoionization, as is evidenced by the typical signature of the

hydrated electron $e_{aq}^{\bullet-}$, a very intense and broad band centered slightly above 700 nm.¹² For the calibrated spectrum of Fig. 1, we prepared $e_{aq}^{\bullet-}$ independently, *i.e.*, directly in our reaction medium but without AOL^- , by two-photon ionization of water with 266 nm,³⁷ and set the molar absorption coefficient at maximum (718 nm under our conditions) to the recently redetermined value of $22\,700 M^{-1} cm^{-1}$.³⁸ Our iso-propanol admixture does not react with $e_{aq}^{\bullet-}$.¹² The signals of $e_{aq}^{\bullet-}$ and the other transients are conveniently separated by exploiting that only $e_{aq}^{\bullet-}$ absorbs above 700 nm in our system; hence, we simply weighted an absorption trace in that region with the appropriate ratio of molar absorption coefficients and subtracted it from the trace at a shorter wavelength of interest.

In this way, we obtained the spectrum (Fig. 1) of the anthroxy radical AOL^\bullet , the necessary by-product of the photoionization of AOL^- . The primary separation result is an uncalibrated difference spectrum of AOL^\bullet and AOL^- , which is characterized by a positive maximum at 360 nm and a negative minimum of almost equal magnitude at 375 nm. The former indicates a strong absorption of AOL^\bullet at our excitation wavelength, so the question arises whether AOL^\bullet might itself be photoionizable (to give a nonradical cation). This issue—which is crucial not only for a unique spectral decomposition but also for a correct analysis of the intensity dependences—can be resolved by an absorbance-difference diagram,³⁹ with the modification of varying the reaction progress by varying the laser intensity: the absorbance changes at these two key wavelengths and at, *e.g.*, 824 nm (a wavelength that allows a very sensitive monitoring of $e_{aq}^{\bullet-}$, for instrumental reasons explained in the Experimental section) are found to be strictly proportional to one another over the accessible turnover range; hence, AOL^- , AOL^\bullet , and $e_{aq}^{\bullet-}$ are connected by a single reaction step, and there is no possibility of a photoreaction consuming AOL^\bullet .

Fig. 2 reproduces this absorbance-difference diagram in a slightly modified form, using concentrations instead of absorptions. This recalculation is based on our observation (see below) that the addition of a sufficiently high amount of the ascorbate dianion completely restores the starting concentration of AOL^- in the dark period after the laser flash, which establishes that the photoionization is not accompanied by any other photochemical reaction, so not only affords identical amounts of AOL^\bullet and $e_{aq}^{\bullet-}$ but also consumes the very same amount of AOL^- . This stoichiometric relationship allows a precise calibration of the molar absorption coefficient of AOL^\bullet against that of $e_{aq}^{\bullet-}$; the obtained value for $\epsilon(AOL^\bullet)$ at the 358 nm maximum is $15\,600 M^{-1} cm^{-1}$. Because both the signal to be calibrated and the reference absorption is derived from the same experiment, all uncertainties of the optical path length are eliminated.

As is explained above, our preparation method necessitated an iso-propanol content of the solutions of typically 1%, *i.e.*, 0.13 M. To test whether a reaction of AOL^\bullet with this good hydrogen donor needs to be taken into account, we increased the iso-propanol concentration by a factor of twenty in a control experiment. This should accelerate a hydrogen abstraction by the same factor, so should shorten the life of AOL^\bullet if that



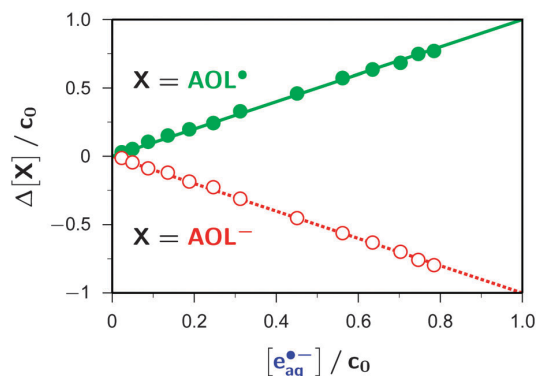


Fig. 2 Concentration changes $\Delta[X]$ as a function of the electron concentration $[e_{\text{aq}}^{\bullet-}]$, all taken relative to the starting anthrolate concentration c_0 (11.5 μM); red open circles, for AOL^- ; green filled circles, for AOL^\bullet . The broken red and solid green lines have (negative and positive) unit slope and pass through the origin. Experimental pH, 12.3; each triple of concentration changes recorded at constant intensity of a 355 nm laser flash; maximum laser intensity, 315 mJ cm^{-2} . Wavelengths for the concentration determinations were 824 nm ($e_{\text{aq}}^{\bullet-}$), 375 nm (bleaching of AOL^-) and 360 nm (AOL^\bullet). For further explanation, see the text.

reaction played a role; instead, we observed a doubling of the AOL^\bullet life, which can be quantitatively rationalized by the effect of the higher solution viscosity⁴⁰ on the diffusion-controlled dimerization of AOL^\bullet and recombination with $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$. The same control experiment also ruled out an influence of the isopropanol admixture on the photoionization: the initial absorbance directly after the laser pulse changed by as little as 5%, which can be traced back to a slight solvatochromic shift.

Fig. 3 displays intensity dependencies not only for the $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ concentration but also for the luminescence (compare, Fig. 1) originating from the first excited state of AOL^- ; owing to the short life of that state, the total (*i.e.*, integrated) luminescence

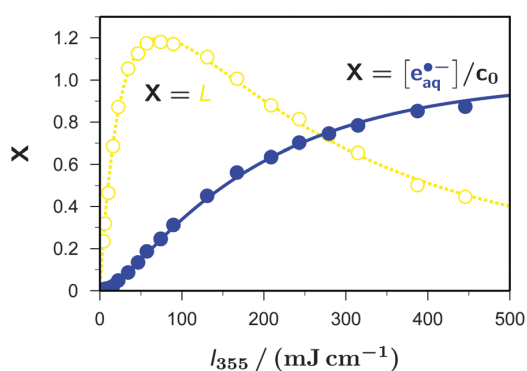


Fig. 3 Dependence of the $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ concentration relative to the starting catalyst concentration c_0 (blue filled circles and solid line) and of the integrated luminescence L (yellow open circles and dashed line) on the laser intensity I_{355} ; experimental parameters, $c_0 = 11.5 \mu\text{M}$, pH 12.3, L observed at 520 nm. The lines were calculated by a simultaneous fit of eqn (S6) and (S8) of the ESI,† with fixed parameter $\varphi_{\text{mono}} = 0$. For further explanation, see the main text and Section S2 of the ESI.†

was used. It is obvious that more reliable and detailed information about a potentially complex photoreaction mechanism can be obtained by observing more than one species.

These intensity dependencies can be fitted perfectly with the kinetic model explained in Section S2 of the ESI.† Simultaneous fits to both data sets require adjusting only two intensity-proportional photokinetic parameters (one for the primary excitation, and one for the ionization of the S_1 excited state by a second photon) and two constants (the quantum yield φ_{mono} of spontaneous electron ejection from S_1 , and a scaling factor for the luminescence because our laser flash photolysis setup is not capable of measuring absolute luminescence).

The already mentioned wavelength-independence of φ_{lum} up to wavelengths where the energy balance of electron ejection from S_1 becomes thermodynamically unfavourable militates against a significant monophotonic contribution to electron formation. Yet, those features of the electron yield as a function of the laser intensity that are indicative of a biphotonic ionization, namely, an upward curvature in the low-intensity range and a deviation from zero of the intercept when the curve is back-extrapolated linearly,⁴¹ are almost absent with that system (compare, Fig. 3). The origin of such a phenomenon is known to be an unfavourable combination of molar absorption coefficients and quantum yields;⁴¹ as an aggravation, in the relevant intensity region the electron signal is smallest, so the sensitivity is lowest, which further hampers the analysis.

On the following grounds, the simultaneous monitoring of the electron concentration and the luminescence appears to be better suited to the task. Because luminescence emission and monophotonic electron formation originate from the same intermediate through the same type of process (*i.e.*, with light-independent rate each), the amount of $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ from the monophotonic pathway must be strictly proportional to the total luminescence, with the constant of proportionality being $\varphi_{\text{mono}}/\varphi_{\text{lum}}$ (compare, eqn (S6) and (S8) of the ESI.†). As a corollary, a high degree of similarity of the intensity dependencies of L and of the electron concentration would thus indicate a predominance of the monophotonic ionization pathway. The method further has the advantage that the observables are analyzed over the whole intensity range, not only within the region of the intrinsically worst signal-to-noise ratio.

Treating the complete parameter set as adjustable gave a best-fit value of only 0.007 for φ_{mono} and no better representation of the experimental data than a fit with φ_{mono} set to zero. In accordance with the principle of Occam's razor and the preceding reasoning based on the wavelength-independence of φ_{lum} , we take this to mean that there is no monophotonic ionization in our system. Despite the need of absorbing a second photon during the short life of the S_1 excited state, near-quantitative ionization of the catalyst is nevertheless attainable with a single laser pulse, as Fig. 3 shows.

2.3 Control experiments on the sacrificial donor

To turn this photoionization into a catalytic cycle according to Scheme 1b by regenerating the electron source AOL^- from its radical AOL^\bullet , we need to add a sacrificial donor that must be a



strong, water-soluble reductant and should absorb as weakly as possible at the ionization wavelength, 355 nm. All these requirements are met by the well-known antioxidant ascorbic acid (vitamin C). Its fully protonated form ($pK_{a1} = 4.25$)⁴² plays no role at all in our basic medium; only its monoanion HAsc^- ($pK_{a2} = 11.79$, $E^\circ(\text{HAsc}^\bullet/\text{HAsc}^-) = 0.300 \text{ V vs. normal hydrogen electrode NHE}^{43}$) and—dominating at our typical pH well above 12—its even more strongly reducing dianion Asc^{2-} ($E^\circ(\text{Asc}^{\bullet-}/\text{Asc}^{2-}) = 0.015 \text{ V vs. NHE}^{43}$) are relevant.

At 355 nm, HAsc^- is not photoionized, but Asc^{2-} produces a small amount of $\text{e}_{\text{aq}}^{\bullet-}$ despite its minute molar absorption coefficient (see, Fig. 1). We corrected for that effect in all the experiments on mixed $\text{AOL}^-/\text{Asc}^{2-}$ systems by subtracting the $\text{e}_{\text{aq}}^{\bullet-}$ and $\text{Asc}^{\bullet-}$ signals obtained in experiments without AOL^- but otherwise identical; in the worst case, this correction amounted to less than 10%.

The control experiment displayed in Fig. 4 addresses the question of whether $\text{Asc}^{\bullet-}$ is photoionizable with 355 nm, a wavelength almost coinciding with its absorption maximum in the near UV. To that end, we first prepared $\text{Asc}^{\bullet-}$ by 308 nm photoionization of Asc^{2-} , which gave the spectrum of the radical shown in Fig. 1 as an additional benefit; by an absorbance-difference diagram similar to Fig. 2, we ascertained the absence of a 308 nm photoreaction of $\text{Asc}^{\bullet-}$, so established the stoichiometric relationship between $[\text{e}_{\text{aq}}^{\bullet-}]$ and $[\text{Asc}^{\bullet-}]$ necessary for precisely calibrating the $\text{Asc}^{\bullet-}$ molar absorption coefficient at maximum ($\epsilon_{360} = 4500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Having produced $\text{Asc}^{\bullet-}$ and $\text{e}_{\text{aq}}^{\bullet-}$ by a 308 nm pulse, we then applied an intense 355 nm pulse after a short delay. As is evident from Fig. 4, that second pulse has no effect on the slow decay of the $\text{Asc}^{\bullet-}$ concentration and does not produce any new electrons. Hence, $\text{Asc}^{\bullet-}$ is photoionizable neither with 308 nm nor with 355 nm.

Such experiments also provide clear evidence that $\text{Asc}^{\bullet-}$ is very stable in our medium except for its recombination with $\text{e}_{\text{aq}}^{\bullet-}$: the $\text{Asc}^{\bullet-}$ concentration exhibits a small initial decay,

by some 15% in Fig. 4, which comes to a complete standstill after $\text{e}_{\text{aq}}^{\bullet-}$ has vanished. A quantitative comparison of the electron decay in the absence of $\text{Asc}^{\bullet-}$ (*i.e.*, when we generated the same amount of $\text{e}_{\text{aq}}^{\bullet-}$ from water with 266 nm at identical pH) and in its presence merely gave the difference expected from that recombination; hence, scavenging of $\text{e}_{\text{aq}}^{\bullet-}$ by Asc^{2-} plays no role under our conditions. Lastly, at the concentrations used in this work Asc^{2-} does not react with the S_1 excited state of AOL^- , as follows from the lack of a luminescence quenching.

2.4 Regeneration step

Fig. 5a and b juxtapose the concentration traces for AOL^- and $\text{e}_{\text{aq}}^{\bullet-}$ in two-pulse experiments (355 nm/355 nm) that were identical twins except for the addition of Asc^{2-} in the second case. The first pulse produces the same concentration of $\text{e}_{\text{aq}}^{\bullet-}$ in both experiments, about 85% of the starting catalyst concentration, which is accompanied by a decrease of the AOL^- concentration to about 15% of its initial value.

In the absence of Asc^{2-} , the recombination of $\text{e}_{\text{aq}}^{\bullet-}$ with AOL^\bullet inefficiently (and, of course, undesirably because it removes the species of interest) regains about the same amount of AOL^- during the interpulse delay (Fig. 5a). In contrast, when Asc^{2-} has been added, this sacrificial donor largely suppresses that recombination through competition, thus even slightly lengthening the life of $\text{e}_{\text{aq}}^{\bullet-}$ stemming from the first pulse, and instead regenerates AOL^- almost completely (Fig. 5b).

The second pulse finally acts on the AOL^- molecules available at that point of time, so—in keeping with their concentration ratio—affords more than three times the amount of $\text{e}_{\text{aq}}^{\bullet-}$ in the solution containing Asc^{2-} . In the examples, the total amount of $\text{e}_{\text{aq}}^{\bullet-}$ extracted from the system by two laser flashes is thus found to surpass the starting catalyst concentration only slightly in the absence of Asc^{2-} (and that excess is merely due to the described recombination artifact) but by more than 60% in the presence of the sacrificial donor Asc^{2-} . Furthermore, it is clearly seen from the second post-flash period in Fig. 5b that this sequence of ionization and regeneration could be repeated a substantial number of times until the system were exhausted.

Without ascorbate, and after $\text{e}_{\text{aq}}^{\bullet-}$ has died down, the further fate of AOL^\bullet is dimerization to give one or several products absorbing below 370 nm. While these absorbances have only a negligible influence on the quantitative monitoring of AOL^- at 375 nm, as can be seen in Fig. 5a (the minute apparent rise of the AOL^- trace in the interval between 10 and 20 μs), they do interfere with the concentration determination of AOL^\bullet at our usual wavelength, 360 nm. We, therefore, observed the AOL^\bullet decay at above 500 nm where no other species besides $\text{e}_{\text{aq}}^{\bullet-}$ absorbs (Fig. 1). In N_2O -saturated solution, where $\text{e}_{\text{aq}}^{\bullet-}$ is quantitatively removed within the duration of our laser pulses through a scavenging cascade, ultimately yielding dimethyl ketyl radical anions in our medium,¹² we found a clean second-order decay of AOL^\bullet over an 80 μs time interval with a rate constant k_d of $2 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. We obtained the same value when we repeated the experiment in Ar-saturated solution and analyzed only the part

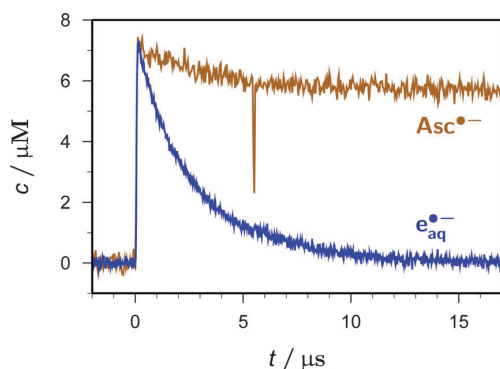


Fig. 4 Two-pulse experiment (first pulse at $t = 0$, 308 nm, 280 mJ cm^{-2} ; second pulse at $t = 5.5 \mu\text{s}$, 355 nm, 212 mJ cm^{-2}) on a $50 \mu\text{M}$ solution of Asc^{2-} at pH 12.4 showing the time dependence of the $\text{Asc}^{\bullet-}$ (brown) and $\text{e}_{\text{aq}}^{\bullet-}$ (blue) concentrations. The negative spike of the $\text{Asc}^{\bullet-}$ curve at the moment of the second pulse is an artifact caused by insufficient stray-light suppression because the excitation and observation wavelengths differed by 5 nm only. For further explanation, see the text.



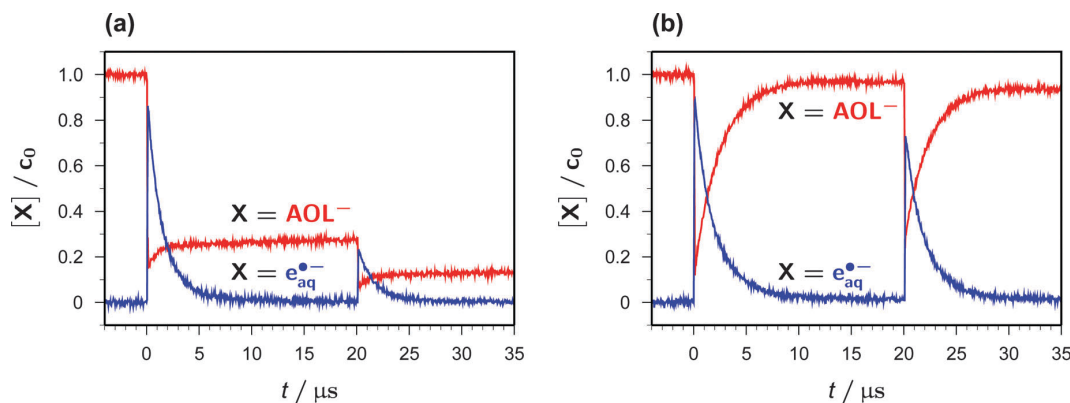


Fig. 5 Two-pulse (both 355 nm) laser flash photolysis on an 11.9 μM solution of AOL^- at pH 12.4; interpulse delay, 20 μs ; first pulse, 437 mJ cm^{-2} ; second pulse, 308 mJ cm^{-2} . Shown are the concentration traces of $\text{e}_{\text{aq}}^{\bullet-}$ (blue) and AOL^- (red) scaled to the starting catalyst concentration c_0 . Graph (a), without Asc^{2-} ; graph (b), with 0.6 mM Asc^{2-} added. For further explanation, see the text.

of the trace after $\text{e}_{\text{aq}}^{\bullet-}$ had disappeared, so the thermodynamically feasible secondary production of AOL^\bullet by the attack of the dimethyl ketyl radical anions on residual AOL^- must be insignificant.

To determine whether only the dianion Asc^{2-} is capable of regenerating AOL^- from AOL^\bullet , or also the monoanion HAsc^- , we used the pH to vary the concentration ratio between HAsc^- and Asc^{2-} . Fig. 6 shows the outcome of two such experiments, at pH 10.8 and pH 12.7.

By adjusting the weight-in concentrations of AON according to the protonation equilibria of anthrol (see the above discussion and explanation of the sample preparation method), we ensured equal concentrations of AOL^- in both solutions. At the

lower pH, where the AON concentration is about 15% of the AOL^- concentration, we searched for additional transients but found none; hence, neither the triplet nor the radical anion is formed under our conditions.

The integrated rate law for the regeneration of AOL^- through a first-order reduction of AOL^\bullet by Asc^{2-} (rate constant k_r) competing with a second-order dimerization of AOL^\bullet (rate constant k_d) can be derived in closed form. Numerically, however, the resulting expression is virtually indistinguishable from the much simpler form $r_\infty - (r_\infty - r_0) \exp[-k_r t]$ under the conditions of Fig. 5b and 6, where the dimerization is only a small perturbation. The simpler form is thus to be preferred, in particular, because the additionally competing regeneration of AOL^- by the recombination of AOL^\bullet with $\text{e}_{\text{aq}}^{\bullet-}$ had to be neglected even in the more complete solution. The parameters r_0 and r_∞ are the relative concentrations of AOL^- immediately after and at long times after the laser flash; the limiting value r_∞ can be related to the kinetic parameters and the starting catalyst concentration c_0 through the more complete solution,

$$r_\infty = r_0 + \frac{k_r}{2k_d c_0} \ln \left[1 + \frac{2k_d(1-r_0)c_0}{k_r} \right] \quad (1)$$

but when calculated in this way slightly underestimates the actual value because of the neglect of the recombination of AOL^\bullet with $\text{e}_{\text{aq}}^{\bullet-}$.

The ratio $[\text{HAsc}^-]:[\text{Asc}^{2-}]$ changes by a factor of 80 between the pH values of the two experiments, from 9.8:1 at pH 10.8 to 0.12:1 at pH 12.7. When we chose appropriate weight-in concentrations of ascorbate to keep the dianion concentrations, hence the rates of AOL^- regeneration by Asc^{2-} , within a narrow corridor of 1:1.53, we measured the same ratio of reaction rates (1:1.55; the minute deviation is clearly due to experimental uncertainty because otherwise the monoanion reaction would have to have a negative reaction rate).

We, therefore, conclude that within the detection limits of our measurements HAsc^- does not reduce AOL^\bullet whereas Asc^{2-} does; from the best-fit rates given in the caption of Fig. 6,

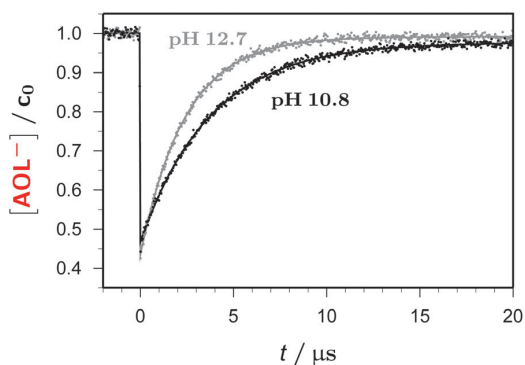


Fig. 6 Laser flash photolysis (355 nm, 179 mJ cm^{-2} at time $t = 0$) on two solutions containing 13 μM AOL^- as the actual species concentration plus ascorbate at different pH. The dots represent the measured concentration traces of AOL^- normalized to the starting concentration c_0 ; the solid curves are best fits of $r_\infty - (r_\infty - r_0) \exp[-k_r t]$ to each data set after the flash. Black, pH 10.8; weight-in concentration of AON , 15.0 μM ; weight-in concentration of ascorbate, 4.26 mM corresponding to 3.86 mM HAsc^- and 0.395 mM Asc^{2-} ; best-fit parameters, $r_\infty = 0.98$, $r_0 = 0.47$, $k_r = 2.67 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$. Gray, pH 12.7; weight-in concentration of AON , 13.0 μM ; weight-in concentration of ascorbate, 0.678 mM corresponding to 74.2 μM HAsc^- and 0.604 mM Asc^{2-} ; best-fit parameters, $r_\infty = 0.99$, $r_0 = 0.43$, $k_r = 4.14 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$. For further explanation, see the text.



the bimolecular rate constant k of the latter reaction is calculated to be $6.8 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Identifying the ability to react with the thermodynamic feasibility, in other words with a more positive potential of the couple $\text{AOL}^\bullet/\text{AOL}^-$ compared to the potential of the pertaining ascorbate-radical/ascorbate couple, $E^\circ(\text{AOL}^\bullet/\text{AOL}^-)$ is thus seen to fall into the range from 0.015 V to 0.300 V vs. NHE.

The two issues limiting the maximum turnover numbers of the catalytic cycle displayed in Scheme 1b are chemical processes competing with the photoionization step or with the regeneration step. Complete restoration of the starting catalyst by the sacrificial donor naturally implies the absence of both problems. An effective Asc^{2-} concentration of 0.6 mM already suffices to recover AOL^- to within 3% of its initial concentration when the post-flash concentration of AOL^\bullet is 10^{-5} M (Fig. 5b), and to within 1% of c_0 when that radical concentration is about halved (Fig. 6, pH 12.7); when the ratio $[\text{Asc}^{2-}]:[\text{AOL}^\bullet]$ is increased still further, no deviations from a complete recovery can be detected. This trend in the limiting values is perfectly reproduced by eqn (1). These findings rule out a catalyst consumption through photochemical processes other than the photoionization, because the associated catalyst loss could not be undone by Asc^{2-} , and identify radical-radical coupling of AOL^\bullet as the only side reaction competing with the regeneration of AOL^- .

The very low molar absorption coefficient of Asc^{2-} at 355 nm allows a substantial concentration increase over 0.6 mM before inner filter effects start to interfere with electron ejection from our photoredox catalyst AOL^- . This increase would result in a concomitantly larger amount of $\text{e}_{\text{aq}}^{\bullet-}$ formed by photoionization of our sacrificial donor Asc^{2-} itself, an effect entirely unwanted in the mechanistic investigations of this work but entirely welcome in potential applications of our system as an efficient electron source.

3 Conclusions

In this work, we have shown and thoroughly investigated a novel mechanism of generating hydrated electrons $\text{e}_{\text{aq}}^{\bullet-}$ through photoredox catalysis, namely, by combining the near-UV (355 nm) ionization of 9-anthrolate with a subsequent thermal reconversion of the resulting 9-anthroxy radical into the starting form of the catalyst using the ascorbate dianion as a sacrificial donor. The photoionization step proved to be efficient enough to produce near-quantitative turnover of the catalyst with a single pulse from a commercial laser, and is entirely free from chemical side reactions, thus allowing a complete regeneration after the pulse. As an obvious asset of such a catalytic cycle for preparing the “super reductant” $\text{e}_{\text{aq}}^{\bullet-}$, only the cheap sacrificial donor is expended whereas the molecule actually liberating the electron is not, so the latter can be tailor-made for the purpose with little regard to cost. While we have not yet performed a test for applications, an interference of the intermediates, products, or by-products formed during the reductive degradation of, e.g., halogenated organic compounds with this catalytic cycle is very unlikely

because its only ingredients, anthrolate and ascorbate, are not even attacked by the “super reductant” $\text{e}_{\text{aq}}^{\bullet-}$ and the sacrificial donor ascorbate is a classical free-radical scavenger. Compared to the already known acceptor-based cycle of Scheme 1a, which invariably consumes two photons per electron, the donor-based cycle investigated in this work (Scheme 1b) can equally accommodate a monophotonic ionization of the catalyst, and thus use the photons more efficiently.

4 Experimental section

Laser flash photolysis was carried out using a setup described elsewhere.¹⁸ For each experiment, two of the following three lasers and wavelengths can be combined as desired with freely chosen delay between the pulses: Lambda Physik LPX-210i, 308 nm with pulse width > 50 ns; continuum Surelite-III and Surelite EX, both 266 nm or 355 nm with pulse widths of 5 ns. To provide homogeneous excitation, the beams are individually collimated and sent through the same volume element of a suprasil cell, and the absorptions of the solutions at the laser wavelengths are kept below 0.02. Transient absorption and luminescence are measured at right angle to the excitation. A syringe-driven flow-through system ensures that each trace is recorded on fresh solution.

We monitored $\text{e}_{\text{aq}}^{\bullet-}$ not at its absorbance maximum but much further in the red, at 824 nm, where the xenon lamp serving as our light source displays a very strong emission spike. This superincrease of the light flux considerably improves the sensitivity, and the $\text{e}_{\text{aq}}^{\bullet-}$ absorption at 824 nm is still very high; as a beneficial side effect, there are no residual absorptions of other species at that wavelength (see, the spectra in Fig. 1).

AON (> 99%, Merck) was sublimated several times until no anthraquinone content was detectable. All other chemicals were obtained in the highest available purity and used as received (sodium ascorbate, 99%, Alfa Aesar; iso-propanol, > 99.7%, Sigma Aldrich; sodium hydroxide for adjusting the pH, 99%, Grüssing; potassium iodide, puriss., VEB Laborchemie Apolda; fluorescein, > 99.5%, Fluka; naphthalene, 99.6%, Alfa Aesar). The solvent was ultrapure Millipor MilliQ water (specific resistance, 18.2 MΩ cm); for deoxygenating the solutions, we used argon 5.0 (Linde) or N₂O 5.0 (Air Liquide).

Steady-state absorption and fluorescence spectra were measured using a Shimadzu UV-2102 and a Perkin-Elmer LS 50B spectrometer.

Acknowledgements

Financial support from the Chemical Industry Funds (PhD scholarship) and the SFi Halle (young researchers award) to C.K. are gratefully acknowledged.

References

- 1 K. Zeitler, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2009, **48**, 9785–9789.
- 2 J. M. R. Narayanam and C. R. J. Stephenson, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **40**, 102–113.



- 3 J. W. Tucker and C. R. J. Stephenson, *J. Org. Chem.*, 2012, **77**, 1617–1622.
- 4 J. Xuan and W.-J. Xiao, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2012, **51**, 6828–6838.
- 5 *Chemical Photocatalysis*, ed. B. König, DeGruyter, Berlin, 2013.
- 6 C. K. Prier, D. A. Rankic and D. W. C. MacMillan, *Chem. Rev.*, 2013, **113**, 5322–5363.
- 7 D. Ravelli, M. Fagnoni and A. Albini, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**, 97–113.
- 8 M. Reckenthäler and A. G. Griesbeck, *Adv. Synth. Catal.*, 2013, **355**, 2727–2744.
- 9 Y.-Q. Zou, J.-R. Chen and W.-J. Xiao, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2013, **52**, 11701–11703.
- 10 D. P. Hari and B. König, *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 6688–6699.
- 11 D. A. Nicewicz and T. M. Nguyen, *ACS Catal.*, 2014, **4**, 355–360.
- 12 J. W. T. Spinks and R. J. Woods, *An Introduction to Radiation Chemistry*, Wiley, New York, 2nd edn, 1976.
- 13 X. Li, J. Ma, G. Liu, J. Fang, S. Yue, Y. Guan, L. Chen and X. Liu, *Environ. Sci. Technol.*, 2012, **46**, 7342–7349.
- 14 X. Liu, S. Yoon, B. Batchelor and A. Abdel-Wahab, *Sci. Total Environ.*, 2013, **454–455**, 578–583.
- 15 Z. Song, H. Tang, N. Wang and L. Zhu, *J. Hazard. Mater.*, 2013, **262**, 332–338.
- 16 D. Zhu, L. H. Zhang, R. E. Ruther and R. J. Hamers, *Nat. Mater.*, 2013, **12**, 836–841.
- 17 L. Zhang, D. Zhu, G. M. Nathanson and R. J. Hamers, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2014, **53**, 9746–9750.
- 18 C. Kerzig and M. Goez, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16**, 25342–25349.
- 19 M. Goez, C. Kerzig and R. Naumann, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2014, **53**, 9914–9916.
- 20 I. Ghosh, T. Ghosh, J. I. Bardagi and B. König, *Science*, 2014, **346**, 725–728.
- 21 V. Zubarev and M. Goez, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1997, **36**, 2664–2666.
- 22 M. Goez, V. Zubarev and G. Eckert, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 5347–5348.
- 23 M. Goez and V. Zubarev, *Chem. Phys.*, 2004, **307**, 15–26.
- 24 M. Goez and B. H. M. Hussein, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2004, **6**, 5490–5497.
- 25 M. Goez and C. Kerzig, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2012, **51**, 12606–12608.
- 26 R. Hermann, G. R. Mahalaxmi, T. Jochum, S. Naumov and O. Brede, *J. Phys. Chem. A*, 2002, **106**, 2379–2389.
- 27 X. Chen, D. S. Larsen and S. E. Bradforth, *J. Phys. Chem. A*, 2011, **115**, 3807–3819.
- 28 U. Lachish, M. Ottolenghi and G. Stein, *Chem. Phys. Lett.*, 1977, **48**, 402–406.
- 29 P. J. Hayden and C. F. Chignell, *Chem. Res. Toxicol.*, 1993, **6**, 231–237.
- 30 B. Freiermuth, B. Hellrung, S. Peterli, M.-F. Schultz, D. Wintgens and J. Wirz, *Helv. Chim. Acta*, 2001, **84**, 3796–3809.
- 31 Y. Ogata, Y. Kosugi and K. Nate, *Tetrahedron*, 1971, **27**, 2705–2711.
- 32 G. Torosian, H. McVeigh, P. J. Kovi and S. G. Schulman, *Spectrosc. Lett.*, 1973, **6**, 77–85.
- 33 M. Montalti, A. Credi, L. Prodi and M. T. Gandolfi, *Handbook of Photochemistry*, Taylor and Francis, Boca Raton, 3rd edn, 2006.
- 34 P. Debye, *Trans. Electrochem. Soc.*, 1942, **82**, 265–272.
- 35 M. Goez, *Z. Phys.-Chem. Materialforsch.*, 1990, **169**, 133–145.
- 36 G. Grabner, K. Rechthaler, B. Mayer, G. Köhler and K. Rotkiewicz, *J. Phys. Chem. A*, 2000, **104**, 1365–1376.
- 37 C. L. Thomsen, D. Madsen, S. R. Keiding, J. Thgersen and O. Christiansen, *J. Chem. Phys.*, 1999, **110**, 3453–3462.
- 38 P. M. Hare, E. A. Price and D. M. Bartels, *J. Phys. Chem. A*, 2008, **112**, 6800–6802.
- 39 H. Mauser, *Z. Naturforsch.*, 1968, **23B**, 1025–1030.
- 40 F.-M. Pang, C.-E. Seng, T.-T. Teng and M. H. Ibrahim, *J. Mol. Liq.*, 2006, **136**, 71–78.
- 41 U. Lachish, A. Shafferman and G. Stein, *J. Chem. Phys.*, 1976, **64**, 4205–4211.
- 42 M. B. Davies, J. Austin and D. A. Partridge, *Vitamin C: Its Chemistry and Biochemistry*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1st edn, 1991.
- 43 P. Wardman, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1989, **18**, 1637–1755.



Supporting Information For

Generating hydrated electrons through photoredoxcatalysis with 9-anthrolate

*By Christoph Kerzig and Martin Goez**

Contents

S1. Calculations of the **AOL**⁻ Ground State S-1
S2. Intensity Dependence of **AOL**⁻ Photoionization S-2
References for Supporting Information S-4

S1. Calculations of the AOL⁻ Ground State

Quantum mechanical calculations were carried out with the Gaussian 09 package.^[1] At the DFT(B3LYP)/6-311++G(2d,2p) level, with solvation model IEFPCM for water, **AOL**⁻ possesses not only the expected C_{2v} symmetry but also a strikingly short C–O bond. Table S1 compares the C–O bond lengths so obtained for the three forms of our substrate as well as for phenol and phenolate; in the one case where a crystallographically determined structure is available (phenol)^[2], our calculated value agrees exactly with the experimental one. These data reveal a marked double-bond character for the C–O bond in **AOL**⁻, which is tantamount to a predominance of the carbanionic resonance structure displayed in Scheme 2 of the main paper. The latter is also borne out by a population analysis of the atomic orbitals at C₁₀ in **AOL**⁻. Evidently, the effect is more pronounced in the larger π system (anthrolate) than in the smaller one (phenolate).

Table S1: Computed C–O bond lengths of selected compounds; method, DFT(B3LYP)/6-311++G(2d,2p) with solvation model IEFPCM for water. For the structural formulas of **AOL**⁻ and **AON**, see Scheme 2 of the main paper.

| compound | C–O bond length |
|------------------------------------|-----------------|
| 9-anthrol | 1.39 Å |
| anthrolate AOL ⁻ | 1.27 Å |
| anthrone AON | 1.23 Å |
| phenol | 1.37 Å |
| phenolate | 1.30 Å |

S2. Intensity Dependence of AOL⁻ Photoionization

The intensity dependences displayed in Figure 3 of the main paper were fitted on the basis of the following kinetic model. Let the first excited singlet state S₁ be formed with the intensity-dependent rate constant k_{exc} and decay with the sum of two rate constants, one of them intensity-independent ($1/\tau_S$, comprising radiationless decay, luminescence with quantum yield φ_{lum} , and possibly monophotonic ionization with quantum yield φ_{mono}), the other intensity-dependent (k_{bi} , which describes ionization by the second photon). The intermediacy of the upper excited state that actually liberates the electron can be neglected because of its much shorter life.

Assuming a rectangular laser pulse extending from time $t = 0$ to time $t = \tau_L$,^[3] this scheme leads to a time dependence of the S₁ concentration during the pulse according to Equation S1,

$$[S_1](t) = c_0 \frac{k_{\text{exc}}}{k_+ - k_-} \{ \exp[-k_- t] - \exp[-k_+ t] \}, \quad 0 \leq t \leq \tau_L \quad (\text{S1})$$

with the substrate concentration c_0 and

$$k_{\pm} = \frac{1}{2} \left\{ k_{\text{exc}} + 1/\tau_S + k_{\text{bi}} \pm \sqrt{(k_{\text{exc}} + 1/\tau_S + k_{\text{bi}})^2 - 4k_{\text{exc}} (\varphi_{\text{mono}}/\tau_S + k_{\text{bi}})} \right\} \quad (\text{S2})$$

After the pulse end, an exponential decay follows,

$$[S_1](t) = [S_1](\tau_L) \exp\left[-\frac{t - \tau_L}{\tau_S}\right], \quad \tau_L \leq t \quad (\text{S3})$$

The total luminescence L is

$$L = \varphi_{\text{lum}} \left\{ (1/\tau_S) \int_0^{\tau_L} [S_1](t) dt + [S_1](\tau_L) \right\} \quad (\text{S4})$$

where the two terms of the sum give the amount of light generated during the pulse and after its end, respectively.

The electron concentrations obtained through the monophotonic and biphotonic pathways are given by the terms containing φ_{mono} and k_{bi} in Equation S5

$$[e_{\text{aq}}^{\bullet-}] = \varphi_{\text{mono}} \left\{ (1/\tau_S) \int_0^{\tau_L} [S_1](t) dt + [S_1](\tau_L) \right\} + k_{\text{bi}} \int_0^{\tau_L} [S_1](t) dt \quad (\text{S5})$$

Inserting Equations S1 and S2 into Equations S4 and S5 and rearranging leads to

$$L/c_0 = \frac{\varphi_{\text{lum}}}{\varphi_{\text{mono}} + k_{\text{bi}}\tau_S} \left\{ 1 - \frac{k_+ - k_{\text{exc}} (\varphi_{\text{mono}} + k_{\text{bi}}\tau_S)}{k_+ - k_-} \exp[-k_- \tau_L] + \frac{k_- - k_{\text{exc}} (\varphi_{\text{mono}} + k_{\text{bi}}\tau_S)}{k_+ - k_-} \exp[-k_+ \tau_L] \right\} \quad (\text{S6})$$

The prefactor of Equation S6 suggests a pole for vanishing ionization. In that case, however, the equation turns into

$$L/c_0 = \varphi_{\text{lum}} \left(\frac{k_{\text{exc}}}{k_{\text{exc}} + 1/\tau_S} \right)^2 \left\{ 1 - \exp \left[-(k_{\text{exc}} + 1/\tau_S)\tau_L \right] + \frac{(k_{\text{exc}} + 1/\tau_S)\tau_L}{k_{\text{exc}}\tau_S} \right\} \quad (\text{S7})$$

as a series expansion shows.

The normalized electron concentration is given by

$$\left[\mathbf{e}_{\text{aq}}^{\bullet-} \right] / c_0 = 1 - \frac{k_+ - k_{\text{exc}}\varphi_{\text{mono}}}{k_+ - k_-} \exp[-k_- \tau_L] + \frac{k_- - k_{\text{exc}}\varphi_{\text{mono}}}{k_+ - k_-} \exp[-k_+ \tau_L] \quad (\text{S8})$$

Equations S6 and S8, together with Equation S2, were used as fit functions of the experimental dependences on the laser intensity I_{355} , after replacing all products $k_i \tau_L$ by κ_i / I_{355} (in the preexponential factors after multiplying numerator and denominator with τ_L),^[3] and exploiting the fact that for our system τ_S and τ_L can be taken as identical. The simultaneous fits to both data sets thus require adjusting only three kinetic parameters (κ_{exc} , κ_{bi} and φ_{mono}). In contrast, φ_{lum} merely functions as a luminescence scaling factor, which would be needed anyway because our setup cannot measure absolute luminescence.

Because the fits and the stationary luminescence measurements indicate that mono-photon ionization plays no role in our system (see, the pertaining discussion in the main paper), we arbitrarily replaced the scaling factor φ_{lum} by 1, so that Equation S6 describes the total concentration of ground-state **AOL**⁻ that is regenerated during and after the laser pulse. At maximum, that quantity is found to overshoot c_0 by about 20 %, which shows that the similarity of τ_L and τ_S results in a noticeable amount of multiple excitations of a ground-state molecule. To compensate for the loss of the scaling factor, we multiplied the luminescence data with a constant such as to bring them into the range of the curve given by Equation S6 in this modified form.

With φ_{mono} set to zero, the best-fit parameters for the data of Figure 3 of the main paper are, $\kappa_{\text{exc}} = 0.0634 \text{ cm}^2/\text{mJ}$, $\kappa_{\text{bi}} = 0.0056 \text{ cm}^2/\text{mJ}$. The expression $\varepsilon(S_0) \kappa_{\text{bi}} / \kappa_{\text{exc}}$ equals the product $\varepsilon(S_1) \varphi_{\text{bi}}$,^[4] despite its rather low value ($370 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), which explains why the quadratic feature of the electron yield at low laser intensities is nearly absent,^[5] almost complete ionization of **AOL**⁻ is attainable at our highest laser intensity. Should $\varepsilon(S_1)$ eventually be determined, the quantum yield for the photoionization proper (of the S_1 state) would immediately follow, the advantage of that approach being that the excitation of the ground state serves as inner standard.

References for Supporting Information

- [1] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski and D. J. Fox, *Gaussian 09 Revision A.1*, Gaussian Inc., Wallingford CT, 2009.
- [2] V. E. Zavodnik, V. K. Bel'skii and P. M. Zorkii, *J. Struct. Chem.*, 1988, **28**, 793–795.
- [3] M. Goez and B. H. M. Hussein, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2004, **6**, 5490–5497.
- [4] M. Goez and V. Zubarev, *Chem. Phys.*, 2000, **256**, 107–116.
- [5] U. Lachish, A. Shafferman and G. Stein, *J. Chem. Phys.*, 1976, **64**, 4205–4211.

8.2 Publikation B



Green Chemistry

PAPER

View Article Online

View Journal



Cite this: DOI: 10.1039/c6gc01113f

Sustainable, inexpensive and easy-to-use access to the super-reductant e_{aq}^- through 355 nm photoionization of the ascorbate dianion—an alternative to radiolysis or UV-C photochemistry†

Marcel Brautzsch,‡ Christoph Kerzig,‡ and Martin Goez*

We have investigated and exploited a new photochemical route to hydrated electrons, which are among the strongest reductants known and can even be used for direct carbon dioxide and nitrogen fixation. Our electron precursor is the ascorbate dianion, which we photoionize with a 355 nm laser. The method is instrumentally much simpler and far less accompanied by health and safety issues than is pulse radiolysis. Advantages over other photoionizable substrates or systems comprise the favourably long operating wavelength, at which many additives do not absorb anymore; the low price and nonexisting biohazards of this naturally occurring electron precursor; and the lack of visible absorption as well as the nonreactivity of the ionization by-product, the ascorbate radical, which greatly simplifies the mechanistic and kinetic studies of subsequent reactions. To illustrate the usefulness of this electron source, we have prepared a number of radical anions (through scavenging the electrons) including several that are inaccessible by the usual photochemical route for mechanistic or thermodynamic reasons, obtained their calibrated absorption spectra, and in one case investigated their green-light photochemistry. As proof of its applicability to environmental remediation, we have successfully utilized this electron generator to detoxify a model compound for halogenated organic waste.

Received 19th April 2016,

Accepted 11th May 2016

DOI: 10.1039/c6gc01113f

www.rsc.org/greenchem

1 Introduction

A sarcasm often ascribed to Liebig¹ but actually some 150 years older and due to Kunckel² ridicules the idea of a universal solvent (*i.e.*, one capable of dissolving everything) by asking how to store it. The same dilemma would seem to exist for a universal reductant, but here the loophole is to release it from a stable precursor only on demand and *in situ*.

The hydrated electron e_{aq}^- comes close to being such a universal reductant in a medium of biological and environmental importance, because its standard potential of -2.9 V (ref. 3) empowers it to reduce “nearly everything”. Relevant examples start with the preparation of radical anions that cannot be obtained through excitation of their parent compounds,⁴ continue with the degradation of pharmaceutical pollutants,^{5–7} rise to the detoxification of halogenated^{8–12} as well as nonhalogenated¹³ persistent organic waste, and finally culminate in the fixation of molecular nitrogen¹⁴ or carbon

dioxide.¹⁵ These highly promising applications raise the question of suitable precursors for e_{aq}^- , which decomposes even its own solvent, water, on a millisecond timescale.³

Radiolysis is an effective means to liberate the super-reductant e_{aq}^- from water itself^{5,6,12,13} but affords several other reactive intermediates as well,³ thus complicating the systems; furthermore, the generation of ionizing radiation incurs safety and security hazards and is technically demanding in its time-resolved version. Much easier to handle is the access to e_{aq}^- through photoionization. Many simple species such as iodide,^{11,14,15} sulfite,^{7–9} hexacyanoferrate,¹⁰ and even water¹⁶ have been employed for that purpose but require excitation by UV-C light, which is often strongly absorbed by the substrates intended to react with e_{aq}^- or by other ingredients of the samples. The other extreme is provided by electron sources as recently found by us,^{17,18} which need only green light to produce e_{aq}^- but are multicomponent systems in a micro-heterogeneous medium.

An important step towards a compromise between chemical simplicity and favourable operating wavelength has been taken by Johnston *et al.*, who used the UV-A (355 nm) photoionization of 4,4'-dimethoxy stilbene in acetonitrile or dimethylformamide, their objective being a general route to the radical anions of additives through capture of the expelled electrons.⁴

Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Institut für Chemie, Kurt-Mothes-Str. 2, D-06120 Halle (Saale), Germany. E-mail: martin.goez@chemie.uni-halle.de

† Electronic supplementary information (ESI) available: Ground-state spectra of pertinent compounds. See DOI: 10.1039/C6GC01113F

‡ These authors contributed equally to this work.



However, the electrons attach chemically to these two solvents,^{19,20} and the strong absorptions of the stilbene radical cation—the photoionization by-product—obliterate the UV and visible range, so have to be removed by adding also a nucleophile; the former effect made it impossible to obtain calibrated spectra, and both features increase the mechanistic complexity.

In our quest for a way to transfer this technique to water, where e_{aq}^- is an extremely well-characterised and relatively long-lived unique species,³ we discovered that the ascorbate dianion Asc^{2-} , which we had previously utilized as a sacrificial donor in catalytic photoionization cycles,^{17,18,21,22} can itself be ionized with a 355 nm laser. Being a bioavailable and completely nontoxic substance, this extremely inexpensive precursor obviously provides sustainable access to e_{aq}^- , and its photoionizability in the UV-A avoids all potential issues associated with radiolysis or UV-C excitation. As we will show, its ionization by-product $\text{Asc}^{\cdot-}$ also causes no problems, neither through its absorption nor through its reactivity; this contrasts favourably both with the above-mentioned stilbene (or the multitude of other organic compounds that are photoionizable with 355 nm but bring with them the same difficulties) and with NADH, which despite its price would also qualify as a sustainable near-UV source of e_{aq}^- but perturbs the spectra by strong and time-dependent absorptions over the whole observation range owing to a protonation equilibrium of its radical.²³

In this work, we have thoroughly characterized the 355 nm photoionization of Asc^{2-} and developed it into a routine method for preparing precisely defined concentrations of radical anions. This approach immediately yields reliably calibrated absorption spectra of these species and, in consequence of the virtual nonreactivity of the counter-radical $\text{Asc}^{\cdot-}$, opens the way to investigate their subsequent thermal reactions or their photochemistry as if in an isolated system. Our examples include radical anions that cannot be obtained through electron-transfer quenching of their excited parent compounds because of competing photochemical reactions or because they lie too high in energy, as well as radical anions for which this standard route is viable but gives spectra that are complicated by the absorptions of earlier intermediates or are difficult to calibrate because of incomplete charge separation. Finally, we demonstrate the value of our new electron source for environmentally-relevant application by decomposing chloroacetate, a popular model reaction for the elimination of halogenated organic pollutants from drinking water.⁸

2 Results and discussion

2.1 The method

2.1.1 Asc^{2-} as an electron source in the near UV. Ascorbic acid Asc^{2-} acid is dibasic with pK_a values of 4.25 and 11.79 in water;²⁴ hence, its fully protonated form plays no role under physiological conditions or in more basic medium. Its oxidation yields the monoanion radical $\text{Asc}^{\cdot-}$ regardless of pH,

because the more highly protonated forms of this radical are too acidic (the pK_a value of AscH^{\cdot} is -0.45).²⁴ Deprotonation facilitates the oxidation, with the standard potentials being 0.70 V and 0.05 V for the couples $\text{Asc}^{2-}/\text{AscH}^{\cdot}$ and $\text{Asc}^{\cdot-}/\text{Asc}^{2-}$.²⁴

While the ascorbate monoanion AscH^{\cdot} can be photoionized at 254 nm (ref. 25) but no longer at 308 nm or 355 nm,^{21,22} we recently observed that the red shift of the absorption band by about 40 nm (see, the ESI†) and the decrease of the redox potential associated with the second deprotonation step suffice to extend the photoionizability of the dianion Asc^{2-} not only to 308 nm but also to 355 nm.²² In this section, we present a comprehensive investigation of this ionization at the latter wavelength in the near UV.

The transient absorption spectrum of a strongly basic ascorbate solution directly after a 355 nm laser flash is the superposition of two bands (see the main plot of Fig. 1a). The first, with the maximum at 720 nm and extending over the whole visible range, clearly belongs to the hydrated electron e_{aq}^- , as follows from the known spectral characteristics and the complete removal of this band when the solution is saturated with the specific electron scavenger N_2O .³ The second, centered at 360 nm and with a full width at half maximum of only 50 nm, is due to the ascorbate radical $\text{Asc}^{\cdot-}$; it is identical to the signal we observed when we photoionized Asc^{2-} with 308 nm (ref. 22) or employed ascorbate to quench oxidizing radicals.^{22,26} To separate the two bands, we first recorded the electron spectrum free from absorbances of any other species by photoionizing mere water at the same pH with 266 nm.¹⁶ Scaling the result of that control experiment $C(\lambda)$ with a factor n to match the experimental spectrum of the ascorbate sample $E(\lambda)$ in the region above 500 nm yields the spectral contribution of e_{aq}^- , and taking the difference $E(\lambda) - nC(\lambda)$ then yields that of $\text{Asc}^{\cdot-}$. This straightforward procedure does not rely on any assumptions, and is obviously valid at all points of time after the laser flash.

The main plot of Fig. 1b displays the dependence of the electron yield on the laser intensity. For instrumental reasons, we observed e_{aq}^- not at its spectral maximum but at 824 nm.²² To obtain the electron concentrations, we used the widely accepted molar absorption coefficient at maximum, $22\,700\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$,²⁸ which after application to $C(\lambda)$ gave values of $16\,900\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ and $1500\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ at 824 nm and 360 nm. The intensity dependence exhibits only a minute upward curvature, but the negative intercept when it is fitted by a straight line clearly identifies the ionization as biphotonic,²⁹ as described by eqn (1),



The extremely small molar absorption coefficient of Asc^{2-} at 355 nm, only $40\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$, might suggest this electron source to be very inefficient. However, Fig. 1b demonstrates that under our experimental conditions up to $8\text{ }\mu\text{M}$ of e_{aq}^- are generated (maximum energy density of the laser flash, 450 mJ cm^{-2}). This is equivalent to the electron yield with a



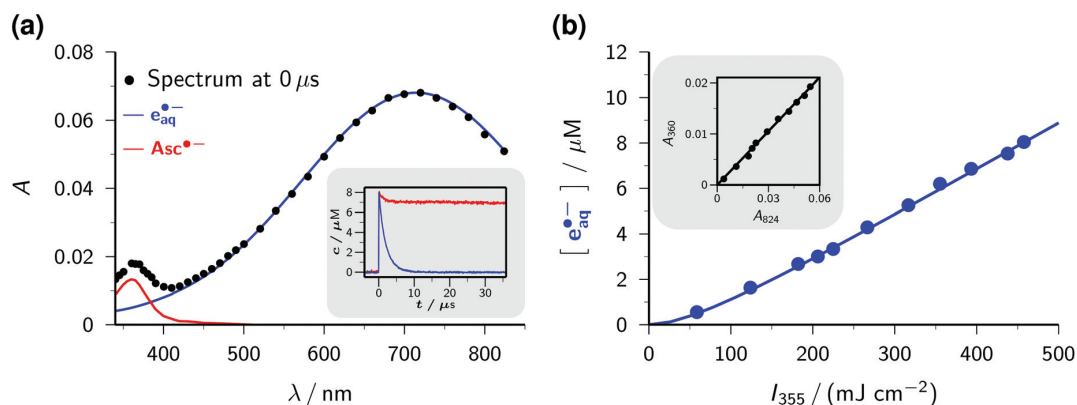


Fig. 1 Near-UV (355 nm) photoionization of an argon-saturated 5 mM solution of Asc^{2-} (pH 12.7). (a) Main plot, decomposition of the absorption spectrum immediately after a laser flash of intensity 450 mJ cm^{-2} . Dots, experimental absorptions $E(\lambda)$; blue curve, contribution of e_{aq}^- , i.e., scaled spectrum $nC(\lambda)$ of e_{aq}^- obtained by two-photon ionization of water at 266 nm (without ascorbate); red curve, contribution of $\text{Asc}^{\cdot-}$, i.e., $E(\lambda) - nC(\lambda)$. Inset, concentration traces for e_{aq}^- and $\text{Asc}^{\cdot-}$ under the same experimental conditions; the laser is fired at time $0 \mu\text{s}$. (b) Main plot, dependence of the electron concentration $[e_{\text{aq}}^-]$ on the laser intensity I_{355} . The blue curve represents a fit with a biphotonic model.²⁷ Inset, linear dependence of the absorptions at 824 nm (A_{824} , e_{aq}^- only) and at 360 nm (A_{360} , e_{aq}^- and $\text{Asc}^{\cdot-}$). For further explanation, see the text.

dose of about 30 Gy, that is, in a typical pulse radiolysis experiment.³

Plotting the absorbances at 360 nm ($\text{Asc}^{\cdot-}$ and e_{aq}^-) versus those at 824 nm (e_{aq}^- only) gives a straight line, as can be seen in the inset of Fig. 1b. The ejection of a hydrogen atom, a process frequently competing with photoionization,^{30,31} is structurally impossible for the substrate Asc^{2-} . The absence of any additional transients thus militates for stoichiometric equivalence between e_{aq}^- and $\text{Asc}^{\cdot-}$, which in turn determines the molar absorption coefficient of $\text{Asc}^{\cdot-}$ at 360 nm to be $4500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, identical to our result in the 308 nm photoionization of Asc^{2-} (ref. 22) and agreeing closely with the average of previously reported values ($3700 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (ref. 24) and $4900 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (ref. 32)).

The inset of Fig. 1a finally shows the time dependence of the post-flash concentrations at our highest laser intensity. Within less than $10 \mu\text{s}$, e_{aq}^- disappears completely whereas $[\text{Asc}^{\cdot-}]$ only decreases by about 10 percent and then remains constant. This classifies the bimolecular recombination of e_{aq}^- and $\text{Asc}^{\cdot-}$ as a minor pathway and is indicative of the high stability of $\text{Asc}^{\cdot-}$. The hardly changing concentration of $\text{Asc}^{\cdot-}$ and the insignificance of self-termination at micromolar concentrations of e_{aq}^- (ref. 3) explain why we found the time dependence of $[e_{\text{aq}}^-]$ to be indistinguishable from a mono-exponential decay. A fit gave an electron life of $1.8 \mu\text{s}$, which leaves ample margin for scavenging e_{aq}^- with an additive Q to give the radical anion $\text{Q}^{\cdot-}$. On one hand, the competition by this process drives back the recombination of e_{aq}^- and $\text{Asc}^{\cdot-}$ still further; on the other hand, $\text{Q}^{\cdot-}$ necessarily lies lower in energy and because of its size diffuses less rapidly than does e_{aq}^- , so reacts even more slowly with $\text{Asc}^{\cdot-}$, as it is reflected by the fact that we encountered no problems caused by a recombination of $\text{Q}^{\cdot-}$ and $\text{Asc}^{\cdot-}$ in any of our experiments. Ultimately, the radical $\text{Asc}^{\cdot-}$ —a key intermediate in radical-

scavenging cascades of human metabolism—is either reduced to recover Asc^{2-} or further oxidized to give dihydroascorbate, which is also completely nontoxic.²⁴ The substrate Asc^{2-} also does not participate in any other way than by photoionization: neither is its excited state quenched by Q, nor is its ground state reduced by $\text{Q}^{\cdot-}$. In conjunction, these properties make the ascorbate system an almost ideal electron source, featuring a nonreactive precursor and a noninterfering, quasi-stable by-product.

2.1.2 Stern–Volmer analysis of radical anion formation through scavenging of e_{aq}^- . For illustration, we have chosen 2,2'-bipyridine Bipy, which is known to react rapidly with e_{aq}^- .³ Even at our very high pH, the primarily formed radical anion is immediately monoprotonated to give the neutral radical BipyH $^{\cdot}$ (for the formula, see Fig. 2b), which then undergoes disproportionation.³³ Obtaining a calibrated absorption spectrum of BipyH $^{\cdot}$ by the traditional photochemical method (excitation of Bipy in the UV-B or UV-C followed by intersystem crossing and electron transfer from a suitable donor to the triplet) is made difficult by the very similar spectra of the triplet and the radical;³⁴ furthermore, we found that laser flash photolysis at 308 nm or 266 nm also generates some amount of e_{aq}^- through photoionization of the triplet, so produces not only an additional amount of BipyH $^{\cdot}$ that is difficult to quantify but also unwanted absorptions due to its radical cation. The ascorbate access to BipyH $^{\cdot}$ circumvents all these problems because it uses 355 nm.

With this method, the electron decay, normalized to the concentration immediately after the laser flash, is extracted by forming the expression $(A - A_{\infty})/(A_0 - A_{\infty})$, where A is the time-dependent absorbance at the observation wavelength for e_{aq}^- , with A_0 and A_{∞} being its initial post-flash and its final value, respectively. This analysis relies merely on a constant stoichiometric relationship between the decrease of e_{aq}^- and the



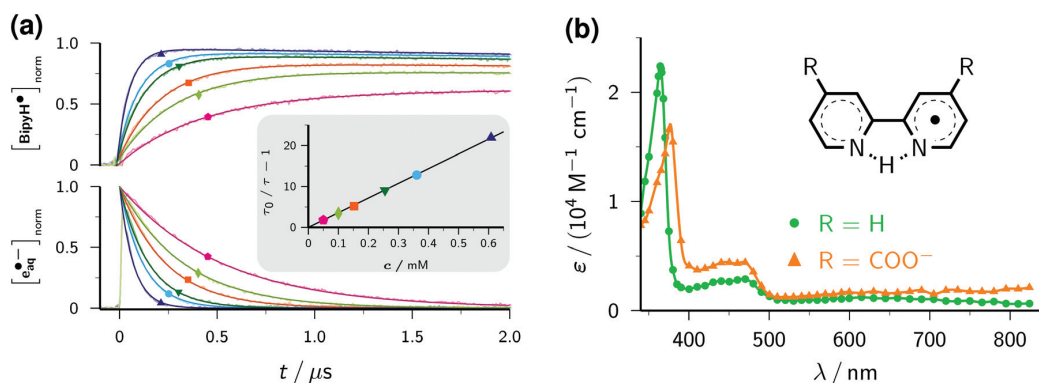


Fig. 2 (a) Stern–Volmer analysis for scavenging e_{aq}^- with 2,2'-bipyridine Bipy, with quencher concentration/symbols/colour being 5.0×10^{-5} M/pentagons/pink, 1.0×10^{-4} M/diamonds/light green, 1.5×10^{-4} M/squares/orange, 2.6×10^{-4} M/inverted triangles/dark green, 3.6×10^{-4} M/circles/cyan, and 6.1×10^{-4} M/triangles/dark blue. The concentrations of e_{aq}^- (bottom) and of BipyH \cdot (top), both normalized to the initial electron concentration, were obtained with the procedures explained in the text; solid lines are best fits of the functions also given there, with the same electron lifetime τ for the corresponding pairs of traces, and extrapolated back to the middle of the laser pulse. Inset, Stern–Volmer plot based on τ , with the same colour code for the quencher concentrations as in the main plot, and the unquenched lifetime τ_0 (trace not shown). (b) Calibrated absorption spectra of BipyH \cdot (green, circles) and BipyH \cdot (COO $^-$) $_2$ (orange, triangles) and structural formulae of the radicals. The curves are spline fits through the data points. For further details, see the text.

increase of the absorbing product(s) through scavenging, therefore is not restricted to first-order kinetics. Complications can arise when the radical anion is not stable. In that case, the contributions of it and of its subsequent products to A should be minimized by choosing a suitable observation wavelength. Obviously, this is facilitated by the intense, yet very broad, absorption band of e_{aq}^- , which provides a window at least 300 nm wide for sensitive monitoring. In the case of BipyH \cdot , as well as for all other systems investigated in this work, our usual detection wavelength (824 nm) turned out to be adequate. The normalized electron decays are represented perfectly by fit functions $\exp(-t/\tau)$, as seen in the lower part of the main plot of Fig. 2a. The Stern–Volmer plot (inset of the figure) is linear and gives a rate constant of $2.38 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ for the scavenging of e_{aq}^- by Bipy, in good agreement with values obtained by pulse radiolysis ($1.9\text{--}2.5 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$).³

For any additive concentration, the above measurement at the reference wavelength allows the straightforward removal of the time-dependent contribution of e_{aq}^- and the initial one of Asc $^-$ from the transient absorption at any other wavelength by using the spectrum of Fig. 1a. The subsequent fast decrease of Asc $^-$ caused by its recombination with e_{aq}^- —a minor effect even in the absence of an additive, as the inset of Fig. 1a evidences—can be eliminated in an equally simple manner because it is an apparent first-order decay with the same time constant τ as that of the electron and an amplitude determined by competition kinetics; however, for a sufficiently large additive concentration even this correction is unnecessary as the amplitude becomes negligibly small. Under these circumstances, a series of wavelength-dependent traces recorded with the same concentration directly yields the uncalibrated absorption spectrum of the radical anion as the cross section at a constant post-flash time.

Provided that on the timescale of the radical anion rise its decay can be approximated by a first-order rate law with the apparent rate constant k , the corrected absorption at wavelength λ divided by $(A_0 - A_\infty)$ at the reference wavelength λ_{ref} equals the ratio r of molar absorption coefficients of the radical anion at λ and e_{aq}^- at λ_{ref} times the function $\{\exp(-kt) - \exp(-t/\tau)\}(1 - \tau/\tau_0)/(1 - k\tau)$. The upper part of the main plot of Fig. 2a demonstrates that the experimental data at 365 nm, corresponding to the maximum of the BipyH \cdot spectrum, can be fitted with r as the global parameter and local k . This system thus exhibits the expected Stern–Volmer behaviour, and through the described kinetic analysis at a single wavelength, the absorption spectrum is calibrated. Fig. 2b displays the result. We found a significantly lower molar absorption coefficient at maximum ($\epsilon_{365} = 22\,100 \pm 600 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, average of 10 measurements with different concentrations of Bipy and/or e_{aq}^-) than that reported in the literature (about $30\,000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).³³ As can be perceived in Fig. 2a, the decrease of BipyH \cdot is quite slow; many of the radical anions studied in this work were completely stable during the observation period, so for them, the described analysis was even simpler ($k = 0$ in the above formula).

The derivative 2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylate Bipy(COO $^-$) $_2$ is widely used as a ligand in highly efficient photovoltaic cells, where it acts as an anchor of ruthenium-based light harvesting compounds to a semiconductor surface.³⁵ The absorption of a photon transforms such a complex into its metal-to-ligand charge-transfer (MLCT) state, which is best described as possessing an oxidized metal atom and a radical-anion ligand.³⁶ A characterization of the radical anion should thus help understand the influence of the ligand on the overall photo process. Yet, only scarce experimental information about non-complexed Bipy(COO $^-$) $_2$ can be found in the literature. From



density-functional calculations, it was concluded that the carboxylic groups exert only an electron withdrawing effect with little consequence for the electronic and spectral properties.³⁷ We, therefore, assume that Bipy(COO⁻)₂, which exclusively exists in its doubly deprotonated form under our experimental conditions,³⁸ behaves analogously to Bipy upon reduction, that is, forms the radical species BipyH[•](COO⁻)₂. Despite the Coulombic repulsion that e_{aq}⁻ experiences with Bipy(COO⁻)₂ as opposed to Bipy, we found only a moderate reduction of the scavenging rate, to $1.83 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. The spectra of BipyH[•] and BipyH[•](COO⁻)₂ (Fig. 2b) are very similar, but the main band of the dicarboxylate-substituted radical is slightly red-shifted and substantially less intense ($\epsilon_{375} = 17\,600 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

2.2 Examples illustrating the advantages of the method

2.2.1 Circumventing reactions that interfere with direct radical anion generation.

The two compounds of this section, valerophenone VP and 2-hydroxy-2-methyl propiophenone HMP (for the molecular skeletons, see Fig. 3a), serve as archetypal examples of substrates that decompose rapidly and efficiently through Norrish-II and Norrish-I processes upon the absorption of a photon. This property makes bimolecular quenching of their excited states not a very attractive route to their radical anions because it would dictate impractically high quencher concentrations to suppress the products of their monomolecular decay. A related case is provided by cinnamate with its extremely short-lived excited state, but will be dealt with in the next section because its radical anion is also very high-lying energetically.

The photophysics and photochemistry of VP in aqueous solution have been thoroughly studied, both experimentally³⁹ and computationally.⁴⁰ After excitation of VP, intersystem crossing occurs on a subnanosecond timescale; subsequently, intramolecular hydrogen abstraction (Fig. 3b) limits the life-

time of the triplet to about 50 ns. The resulting biradical ultimately affords cleavage and cyclization products.

Johnston *et al.*⁴ already utilized the capture of electrons ejected from 4,4'-dimethoxy stilbene in acetonitrile to obtain the uncalibrated spectrum of the valerophenone radical anion VP^{•-} in that medium. Our ascorbate method is more than simply an extension to aqueous solution, because it simultaneously provides the electron scavenging rate, $1.85 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, and the calibrated radical anion spectrum ($\epsilon_{445} = 3700 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) through Stern-Volmer analysis described in the preceding section. In water, the spectrum of VP^{•-} (see, Fig. 3a) is blue-shifted by 35 nm compared to acetonitrile, a solvatochromic effect reported for other carbonyl radical anions as well.⁴¹ Control experiments without Asc²⁻ gave no detectable absorptions in the wavelength range of interest, which shows the spectrum of Fig. 3a to be free from contaminations by transients formed through direct excitation of VP.

The popular polymerization initiator HMP has also been extensively investigated with regard to its photochemistry.^{42,43} In water, its triplet is again formed within subnanoseconds and decomposes on a timescale of some 40 ns by α -cleavage (Fig. 3b) to give the initiator species proper.⁴⁴

Despite its low molar absorption coefficient at the laser wavelength ($\epsilon_{355} \approx 15 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$; for the spectrum, see the ESI[†]), the excitation of HMP alone at a concentration sufficient for quantitative scavenging of e_{aq}⁻ ($5 \times 10^{-4} \text{ M}$) yields appreciable transient absorptions at our usual laser level. To minimize these spectral contaminations, we reduced both the laser intensity and the maximum HMP concentration. The former entails a lower degree of Asc²⁻ ionization (Fig. 1b), which can be easily compensated for by raising the Asc²⁻ concentration until the desired sensitivity is reached; the latter decreases the amount of e_{aq}⁻ trapping (to two-thirds in this case), which is accommodated by Stern-Volmer analysis without deterioration of the precision. The slightly higher rate constant for scavenging e_{aq}⁻ by HMP, $2.22 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, is in accordance

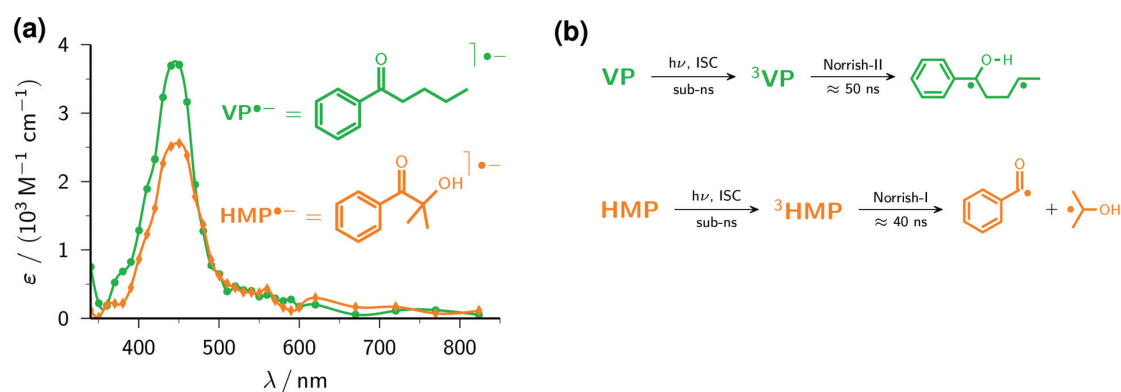


Fig. 3 (a) Calibrated absorption spectra and structural formulae of the radical anions of VP (green circles) and HMP (orange diamonds). Ascorbate concentration, laser intensity, and substrate concentration: 5 mM, 450 mJ cm⁻², and $3.1 \times 10^{-4} \text{ M}$ (VP); 9 mM, 123 mJ cm⁻², and $7.9 \times 10^{-5} \text{ M}$ (HMP). The curves are spline fits through the experimental data points. (b) Reaction schemes upon excitation of VP and HMP. For further explanation, see the text.



with the slightly smaller molecular size compared to VP; as Fig. 3a shows, the spectral shapes and peak positions of HMP^{•-} and VP^{•-} are very similar, but the maximum molar absorption coefficient of HMP^{•-} is noticeably smaller ($\epsilon_{450} = 2600 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

2.2.2 Access to energy-rich radical anions. The number of electron donors capable of quenching the excited states of compounds with very negative reduction potentials is severely limited, for simple thermodynamic reasons. Our route *via* the extremely strong reductant $e_{\text{aq}}^{\cdot-}$ circumvents this problem by removing the necessity of generating a radical cation in addition to the desired radical anion, at the same time avoiding absorptions or secondary reactions caused by the presence of this by-product.

1,5-Naphthalene disulfonate. We have recently presented an in-depth investigation of 1,5-naphthalene disulfonate NDS²⁻ (standard potential, -1.97 V)⁴⁵ as the key ingredient for a highly efficient catalytic cycle of green-light ionization.²¹ To obtain the calibrated spectrum of the radical anion NDS^{•3-}, two-laser experiments and a three-component spectral separation were necessary in our earlier study. Not only does the simplicity of our new procedure compare very favourably with this, but especially noticeable is that significant differences between the two spectra arise only at wavelengths where we previously had to apply massive corrections for perturbing absorptions by other species.

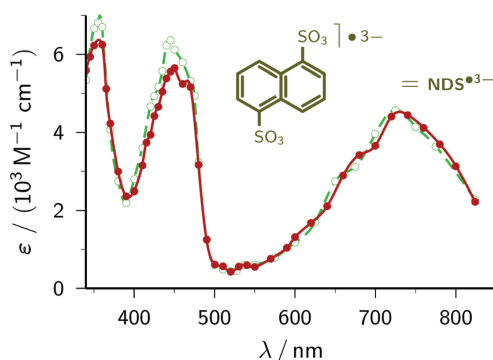


Fig. 4 Comparison of the calibrated absorption spectra of NDS^{•3-} as reported previously by us²¹ (green; open circles and dashed line) and obtained by the method of this work (red; solid circles and solid line). The curves are spline fits. The structural formula of NDS^{•3-} is given above the spectra. For further explanation, see the text.

Cinnamate. The standard potential of cinnamate CA⁻ (for the molecular formula, see Fig. 5) in water is unknown but can be approximated by that of styrene in dimethylformamide (-2.36 V) because the carboxylate substituent has a negligible Hammett constant.⁴⁶ In addition to the thermodynamic demands arising from this very negative potential, a photo-induced electron transfer to the excited state ^{*}CA⁻ faces the competition with extremely rapid deactivation through *cis-trans* isomerization.

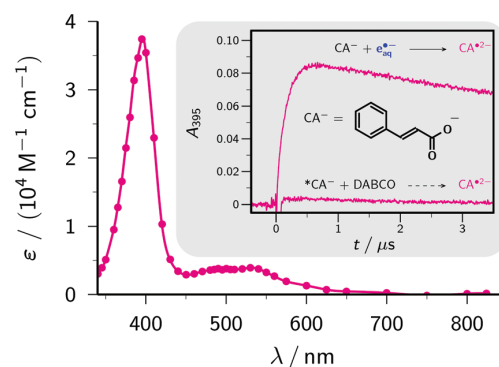


Fig. 5 Main plot, calibrated absorption spectrum of the radical anion CA^{•2-}. The solid curve is a spline fit through the data points (circles). Inset, comparison of absorption traces at the absorption maximum, 395 nm, in experiments with electron-transfer quenching of the excited state ^{*}CA⁻ (obtained through excitation of CA⁻ with 308 nm; concentration of ^{*}CA⁻, $2.7 \times 10^{-5} \text{ M}$, as determined by actinometry with benzo-phenone-4-carboxylate²⁷) with 0.5 M DABCO, and with scavenging of $6.3 \times 10^{-6} \text{ M}$ $e_{\text{aq}}^{\cdot-}$ produced through 355 nm photoionization of 5 mM Asc²⁻, by 0.4 mM CA⁻. For further explanation, see the text.

The inset of Fig. 5 illustrates the virtual impossibility of generating the radical anion CA^{•2-} through electron-transfer quenching of ^{*}CA⁻ even with high concentrations of a good donor. The popular quencher DABCO (1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane) requires only 0.80 V *vs.* a normal hydrogen electrode for its oxidation to the radical cation in a polar solvent,⁴⁶ therefore with an energy of about 4 eV for ^{*}CA⁻, as estimated from the red edge of the longest-wavelength absorption band of CA⁻, electron transfer from DABCO to ^{*}CA⁻ is sufficiently exergonic to be diffusion controlled ($k \approx 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, as anticipated on the basis of this reasoning; the absence of detectable luminescence made a determination by fluorescence quenching impossible). With a DABCO concentration of 0.5 M and an excited-state lifetime of 50 ps, which is typical for molecules with similar isomerizable structures,⁴⁷ a quenching efficiency of 0.2 is thus expected. However, this experiment (excitation with 308 nm, intensity chosen such that the amount of ^{*}CA⁻ quenched by DABCO is similar to the amount of $e_{\text{aq}}^{\cdot-}$ obtained by our photoionization of Asc²⁻ and scavenging by ground-state CA⁻) afforded practically no CA^{•2-}. We attribute this to rapid spin-allowed back electron transfer of the radical ion pairs, a general problem with electron-transfer quenching of singlet states.⁴⁸

In contrast, our ascorbate method easily allowed quantitative scavenging of $e_{\text{aq}}^{\cdot-}$ by CA⁻, with a rate constant of $1.56 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, and immediately yielded the calibrated spectrum ($\epsilon_{395} = 37\,000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) of CA^{•2-} displayed as the main plot of Fig. 5.

Benzoate. Benzoate Bz⁻ (structural formula, see Fig. 6; standard potential, -2.0 V)⁴⁶ serves to demonstrate another advantage of the ascorbate route to the radical anion Bz^{•2-}. Previous methods to generate Bz^{•2-} were based on pulse radiolysis;^{3,49,50} excitation of Bz⁻ has to resort to UV-C light owing to its absorption properties (see the ESI†). Our lower-energy (UV-A)



ascorbate approach turned out to be equally feasible, and gave practically the same rate constant of the reaction between $e_{\text{aq}}^{\cdot-}$ and Bz^- and the same calibrated absorption spectrum (Fig. 6) as reported in ref. 50. Hence, this model compound highlights that the two-photon ionization of Asc^{2-} can be a much simpler alternative to pulse radiolysis.

Biphenyl-4-carboxylate. With the same reasoning as for CA^- , above, we estimate the unavailable standard potential of biphenyl-4-carboxylate Bpc^- (structure included in Fig. 6) to be nearly identical to that of the basic compound biphenyl (-2.31 V).⁴⁶ At the very high pH of our experiments, only the deprotonated form Bpc^{2-} of the radical anion is present.⁵¹ Comparing the spectrum of Bpc^{2-} recorded with our ascorbate method (Fig. 6) with the published one,⁵¹ we found exactly the same intensity ratio of the maxima at 415 nm and 660 nm, 2.5 : 1, but were not able to confirm the—quite untypical—30 nm wide plateau around the former maximum, which might have been due to products of reactions with other species generated by the pulse radiolysis. We obtained a slightly higher molar absorption coefficient at 415 nm, $\epsilon_{415} = 41\,700\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ vs. $38\,000\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ (literature value recalculated using the currently accepted²⁸ molar absorption coefficient of $e_{\text{aq}}^{\cdot-}$), and a rate constant for the scavenging of $e_{\text{aq}}^{\cdot-}$ by Bpc^- at pH 12.7 ($1.42 \times 10^{10}\text{ M}^{-1}\text{ s}^{-1}$) which, after correction for ionic strength effects with the Brønsted-Bjerrum equation,³ is identical to the reported one ($8.96 \times 10^9\text{ M}^{-1}\text{ s}^{-1}$ vs. $9 \times 10^9\text{ M}^{-1}\text{ s}^{-1}$ at pH 6.5–7).

2.2.3 Isolated observation of subsequent reactions of radical anions. Many radical anions $\text{X}^{\cdot-}$ absorb in the visible range (see, for instance, Fig. 3–6). Provided that their parent molecules X are transparent in that region, as is the case for all the aforementioned compounds, the ascorbate method can be put to good use, with some generality, as the first block of a two-pulse-two-colour^{21,30,52} experiment (355 nm—delay— λ_{vis}). Because only $\text{X}^{\cdot-}$ experiences the second pulse, its visible-light

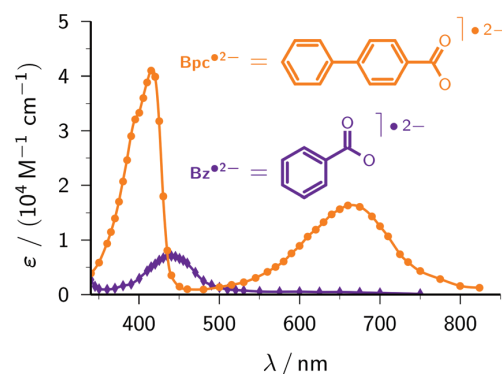


Fig. 6 Calibrated absorption spectra of Bz^{2-} (violet, diamonds) and Bpc^{2-} (orange, circles). The structural formulae are given above the spectra. The curves are spline fits through the data. For further explanation, see the text.

photochemistry can be studied in isolation by these experiments. Particularly convenient are the absence of time-dependent background signals and the precise knowledge of the concentration of $\text{X}^{\cdot-}$ before the visible pulse.

As an example, we have selected the green-light ionization of Bpc^{2-} because this process has previously been investigated by pulse radiolysis followed by a laser flash,⁴⁹ and because the calibrated spectrum of this radical anion already was the subject of the preceding section. Fig. 7a displays typical experimental traces. The first laser pulse (355 nm, at 0 μs) acts only on Asc^{2-} and quasi-instantaneously generates $e_{\text{aq}}^{\cdot-}$, which is then scavenged by Bpc^- to give Bpc^{2-} ; only the latter is present immediately before the second laser pulse (532 nm, at 2 μs). This second flash bleaches about 70% of Bpc^{2-} , in the process liberating the same amount of $e_{\text{aq}}^{\cdot-}$. By experiments

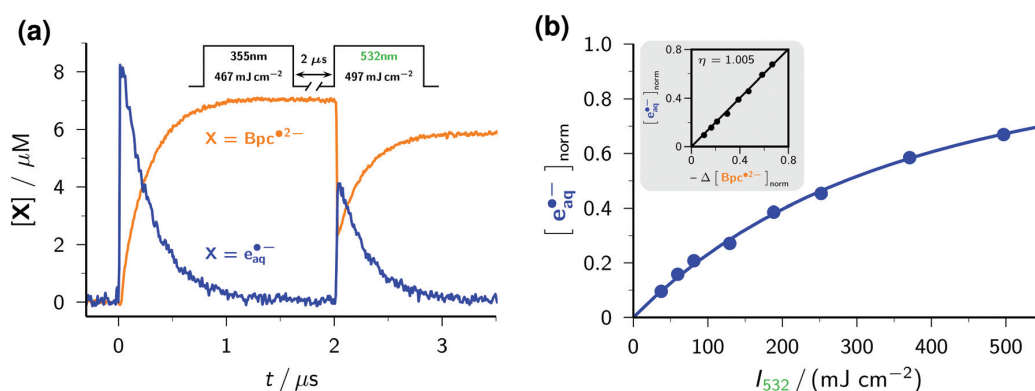


Fig. 7 Green-light ionization of the radical anion Bpc^{2-} . Graph (a), concentration traces for Bpc^{2-} (orange) and $e_{\text{aq}}^{\cdot-}$ (blue) in a two-pulse experiment (pulse scheme and parameters given above the traces) on a solution of $2 \times 10^{-4}\text{ M Bpc}^-$ and 5 mM Asc^{2-} . Main plot of graph (b), dependence of the normalized electron yield $[e_{\text{aq}}^{\cdot-}]_{\text{norm}}$ (i.e., concentration of $e_{\text{aq}}^{\cdot-}$ produced by the 532 nm laser pulse relative to the concentration of Bpc^{2-} immediately before that pulse) as a function of the intensity I_{532} of the green laser pulse. Inset of graph (b), electron formation $[e_{\text{aq}}^{\cdot-}]_{\text{norm}}$ as a function of radical anion bleaching $-\Delta[\text{Bpc}^{2-}]_{\text{norm}}$, normalization in the same way as above. The slope η of 1 shows the absence of other green-light photochemistry of Bpc^{2-} except photoionization. For further explanation, see the text.



with the UV-laser blocked or without Bpc^- , we verified that the green flash alone has no effect on Bpc^- , on Asc^{2-} , and on Asc^- . We further varied the concentration of Bpc^{2-} through the intensity of the first pulse (compare Fig. 1b), and the turnover of the photoreaction of Bpc^{2-} through that of the second pulse. The results of these control experiments pinpoint Bpc^{2-} as the green-light source of e_{aq}^- .

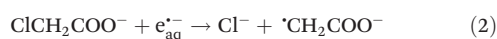
The intensity dependence of electron formation by the green pulse (see Fig. 7b) exhibits a linear relationship with zero intercept at low intensities, which is clear evidence for a monophotonic ionization of Bpc^{2-} ,²⁹ and the typical saturation behaviour at high intensities.²¹ The linear plot of e_{aq}^- formation against Bpc^{2-} bleaching with a slope of 1 (inset of the figure) establishes that the green-light ionization of Bpc^{2-} is not accompanied by side reactions, as we and others already found for this and other aryl radical anions.^{18,21,49}

To determine the quantum yield of the green-light ionization, we performed relative actinometry with the ruthenium-(tris)bipyridine dication as the reference,^{17,18} comparing the spectrophotometrically measured amount of e_{aq}^- produced by the green pulse with the 532 nm induced quantitative formation of the metal-to-ligand charge-transfer excited state of the complex,⁴⁶ monitored through its emission. We obtained a substantially higher quantum yield than reported earlier, 0.15 as opposed to 0.06,⁴⁹ but consider our new value more reliable for two reasons. First, we based our comparison on fits over the whole intensity range both for the ionization and for the reference, which avoids the uncertainties of single-point (*i.e.*, at one excitation intensity only) actinometry. Second, both our calibration of the radical anion spectrum and our determination of the electron yield are based on the molar absorption coefficient of e_{aq}^- , so any uncertainty of this parameter (which was recently found to be significantly higher than previously thought)²⁸ is cancelled.

2.3 Application: detoxification of halogenated waste

Halogenated organic compounds present severe ecological problems because of their toxicity and persistence—hence, accumulation—in the environment. Approaches to their detoxification include oxidative or reductive dehalogenation by using microorganisms, enzymes, or metal complexes;^{53,54} recently, cleavage of the carbon-halogen bond by e_{aq}^- generated radiolytically or with UV-C light has received strongly growing attention.^{8–12}

To test the feasibility of our ascorbate method for this task, we selected the popular model compound chloroacetate $\text{ClCH}_2\text{COO}^-$, which to date is not known to be reducible through photoinduced electron transfer but reacts rapidly with the super-reductant e_{aq}^- in a dissociative electron transfer according to eqn (2).³



A Stern–Volmer analysis of the electron decay as a function of the $\text{ClCH}_2\text{COO}^-$ concentration (see Fig. 8) yielded a quenching rate constant of $1.29 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Referring both this value and the one reported for pH 11 ($8.9 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$)³ to

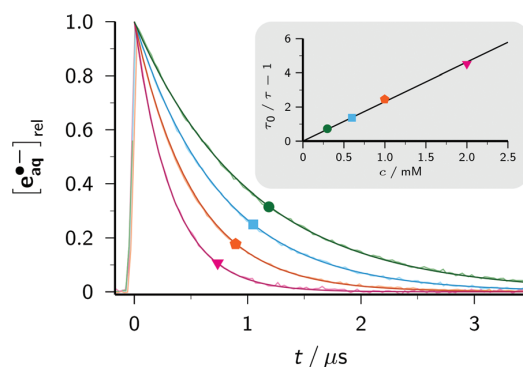


Fig. 8 Main plot, traces of the normalized electron concentration monitored at 824 nm for different concentrations of $\text{ClCH}_2\text{COO}^-$ overlaid with best-fit functions of type $\text{exp}[-t/\tau]$. Inset, Stern–Volmer plot based on the values of τ determined in the main plot and the unquenched lifetime τ_0 (trace not shown). The same colour codes and labels have been used in both plots (green circle, 0.3 mM; cyan square, 0.6 mM; orange pentagon, 1 mM; pink inverted triangle, 2 mM). For further explanation, see the text.

zero ionic strength with the Brønsted–Bjerrum equation³ gave practically identical results ($8.1 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ and $8.3 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$). The independence of the e_{aq}^- concentration immediately after the laser flash shows that the excited state $^*\text{Asc}^{2-}$ is not quenched even by the highest concentration of $\text{ClCH}_2\text{COO}^-$ used in Fig. 8. Any such direct electron transfer from $^*\text{Asc}^{2-}$ to $\text{ClCH}_2\text{COO}^-$ would reduce the amount of $^*\text{Asc}^{2-}$ available for absorbing the second photon (see eqn (1)), so would proportionally reduce the amount of e_{aq}^- ejected. On the basis of these measurements, we estimate the—unknown—lifetime of $^*\text{Asc}^{2-}$ to be significantly shorter than 1 ns.

Determination of the further fate of the acetate radical $\cdot\text{CH}_2\text{COO}^-$ spectrophotometrically is hampered by its weak molar absorption coefficient in the visible range⁵⁵ and the absence of absorptions by the conceivable (nonaromatic) diamagnetic products in that region. Hence, we resorted to $^1\text{H-NMR}$ spectroscopy to identify and quantify the main products. The photochemical protocol of this experiment comprised irradiating 2 ml of an argon-saturated basic solution (pH 12.7) containing 0.01 M of Asc^{2-} and $\text{ClCH}_2\text{COO}^-$ each in a quartz cuvette (optical pathlength, 1 cm; illuminated volume restricted by the optical setup to one-third of the filled volume) with 355 nm pulses of 191 mJ per pulse at 10 Hz for 15 min under continuous mixing. As workup, we decreased the pH to about 1.0 by adding the required amount of concentrated sulfuric acid to avoid the necessity of recording the NMR spectrum under an inert gas (because of the fast oxidation of ascorbate in strongly basic solution by molecular oxygen),²⁴ and to protonate any remaining starting material as well as products containing carboxylate and/or ascorbate residues. For product identification, we used authentic samples of reference compounds; for quantification, we took the integrals over the pertinent signals in spectra acquired with a sufficiently long relaxation delay.



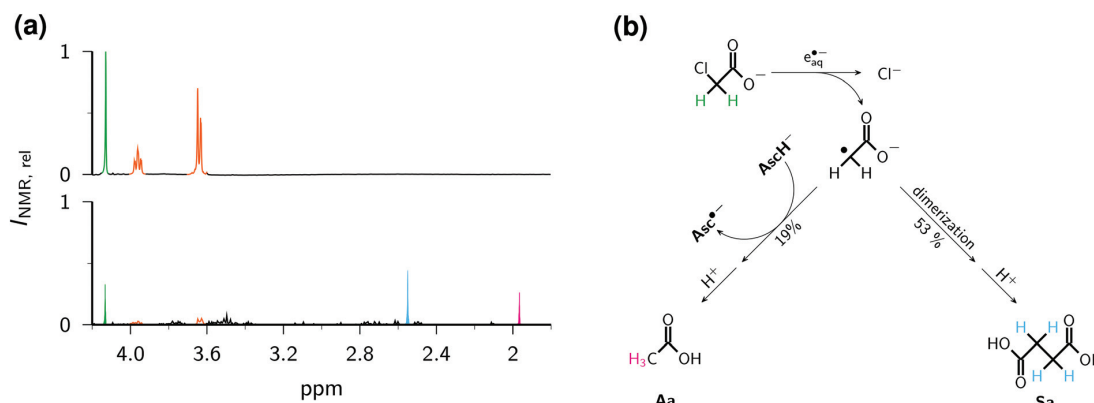


Fig. 9 Dechlorination of $\text{ClCH}_2\text{COO}^-$ by e_{aq}^- generated with the ascorbate method. (a), ^1H -NMR spectra of an aqueous solution of 0.01 M Asc^{2-} and $\text{ClCH}_2\text{COO}^-$ before (top) and after (bottom) irradiation, both after the same workup and with the same vertical scale $I_{\text{NMR,rel}}$. The peak heights do not reflect the intensities (integrals) exactly because of different line widths in the two spectra. (b) Reaction pathways to the two main products Aa and Sa. The same colour coding is used for the corresponding protons in the spectra and in the scheme: green, chloroacetic acid, 4.13 ppm (s); orange, ascorbic acid, 3.64 ppm (d) and 3.96 ppm (m); pink, acetic acid Aa, 1.96 ppm (s); cyan, succinic acid Sa, 2.55 ppm (s). For further explanation, see the text.

Relative to the starting solution (Fig. 9a), the irradiation decreased the amount of $\text{ClCH}_2\text{COO}^-$ by 76% and that of Asc^{2-} by 90% (Fig. 9b), whereas control experiments established that $\text{ClCH}_2\text{COO}^-$ is not decomposed under our irradiation conditions when no Asc^{2-} is present. The two main products can be unambiguously identified as acetic acid Aa (s, 1.97 ppm) and succinic acid Sa (s, 2.55 ppm). Taking into account the number of observed protons in each compound, the signal integration reveals that 53% of the acetate radicals dimerize to give Sa and 19% are converted to Aa. The formation of both products is known from studies with the UV-C/sulfite route to e_{aq}^- ; there, however, the yield of Aa was considerably higher than that of Sa.⁸ We ascribe the preference of the dimerization product to a much higher radical concentration in our experiments caused by the high energy density of our laser; hence, this process could probably be developed into another general method for the dimerization of alkyl halides in the sense of ref. 56, *but metal-free*.

Fig. 9c sums up the reaction pathways to the two main products. Not only is an ascorbate-derived species—that is, an excellent electron donor when present as the dianion Asc^{2-} , and a good hydrogen atom donor in its monoanionic form—the most plausible candidate for converting the acetate radical into the diamagnetic acetate anion, but this is also corroborated by the fact that the additional amount of Asc^{2-} consumed by this step, $1.19 \times 76\%$, accounts quantitatively for the observed higher turnover of Asc^{2-} with respect to that of $\text{ClCH}_2\text{COO}^-$. This comparison also suggests that hardly any Asc^{2-} is lost by parasitic processes. Although an electron-transfer from Asc^{2-} to the acetate radical to give a stabilized carbanionic species that is subsequently protonated by the aqueous medium is conceivable, we consider a direct atom transfer from the monoanion, which is still present in a 1 mM concentration under our conditions, as more likely.

As is evident from Fig. 9b, further minor products of the dehalogenation process are numerous and possess complicated NMR spectra; besides, reference compounds for their identification are not commercially available. However, the results of this section already demonstrate that the ascorbate method is capable of detoxifying chloro-organics photochemically with UV-A light, which is much less likely to be absorbed by additives or a complex matrix than is UV-C. The application to perfluorinated compounds, which are known to be decomposed by e_{aq}^- generated from inorganic chemicals with UV-C light,^{9–11} appears an especially promising extension.

3 Experimental section

Nanosecond laser flash photolysis experiments were carried out with a setup described elsewhere,²¹ with detection of absorption and/or luminescence. For the ascorbate ionizations, we used a frequency-tripled (355 nm) Nd:YAG laser (Continuum SureLite III, 5 ns pulse width), and for the two-pulse experiments of Fig. 7 another frequency-doubled (532 nm) such laser.

All chemicals were obtained in the highest available purity and used as received: acetic acid (glacial), >99.8%, Merck; ι (+)-ascorbic acid sodium salt, $\geq 99\%$, Carl Roth; benzoic acid p.a., >99%, VK Labor- und Feinchemikalien; biphenyl-4-carboxylic acid, 98%, Alfa Aesar; 2,2'-bipyridine, $\geq 99\%$, Aldrich; 2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylic acid, 98%, Aldrich; chloroacetic acid sodium salt, 98%, Aldrich; cinnamic acid, >99%, Aldrich; deuterium oxide, 99.9% deuteration, Deutero GmbH; disodium 1,5-naphthalene disulfonate hydrate, >98%, TCI; 2-hydroxy-2-methyl propiophenone, 97%, Aldrich; ruthenium-tris(bipyridine)dichloride hexahydrate, 99%, abcr; sodium hydroxide, 99%, Grüssing; succinic acid p.a., $\geq 99.5\%$, Aldrich;



Table 1 Radical anions prepared by the method of this work, rate constants of their generation by the capture of e_{aq}^- and spectroscopic properties

| Radical anion ^a | Fig. ^b | Rate constant ^c ($10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) | Absorption maximum (nm) | Molar absorption coefficient ($\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) |
|---|-------------------|---|----------------------------|---|
| BipyH [•] | 2b | 2.38 | 365 | 22 100 |
| BipyH [•] (COO ⁻) ₂ | 2b | 1.83 | 375 | 17 600 |
| VP ^{•-} | 3a | 1.85 | 445 | 3700 |
| HMP ^{•-} | 3a | 2.22 | 450 | 2600 |
| NDS ^{•3-} | 4 | 1.31 | 355 | 6500 |
| | | | 450 | 5700 |
| | | | 730 | 4500 |
| CA ^{•2-} | 5 | 1.56 | 395 | 37 000 |
| Bz ^{•2-} | 6 | 0.49 | 440 | 7200 |
| Bpc ^{•2-} | 6 | 1.42 | 415 | 41 700 |
| | | | 660 | 16 700 |

^a Formal radical anion. The actual charge can differ because of charge-bearing substituents or protonation. ^b Figure giving the structural formula and spectrum. ^c At an ionic strength of 0.059 M.

sulfuric acid, 98%, Carl Roth; valerophenone, 99%, Aldrich. The solvent was Millipore MilliQ purified water (specific resistance, 18.2 MΩ cm).

All solutions were purged with argon (5.0, Air Liquide) for at least 30 minutes before the start and for the whole duration of the experiments. Unless noted otherwise, the pH was 12.7 in all measurements. To avoid oxidation, the sodium ascorbate was always added to the already degassed solution in solid form directly before the measurements. Even when not mentioned explicitly in the main text, control experiments were carried out for every system to ensure that neither photoionization nor other photochemistry occurs without Asc^{2-} .

Steady-state absorption and fluorescence spectra were recorded on a Shimadzu UV-2102 spectrophotometer and a Perkin-Elmer LS 50B spectrometer.

The NMR experiments were carried out on a 400 MHz Varian 400 VNMR spectrometer at 298 K. The intense water signal was suppressed by a PRESAT pulse sequence. Exactly equal volumes were used for the irradiated and the nonirradiated samples; for workup, to each sample was added the same small volume or amount of: first, concentrated sulfuric acid to adjust the pH; second, solid disodium 1,5-naphthalene disulfonate as the reference for quantifying the decrease of $\text{ClCH}_2\text{COO}^-$ and the increase of Aa and Sa; and third, D_2O (10% v/v in the final mixture) for shimming and locking.

4 Conclusions

As has emerged from this work, the ascorbate dianion Asc^{2-} is a very clean source of the hydrated electron e_{aq}^- through its near-UV photoionization: clean in the five-fold sense that this precursor is free from any health hazards; that a great many additives intended to react with e_{aq}^- are transparent at the relatively long ionization wavelength; that the by-product of the

ionization ($\text{Asc}^{\cdot-}$) does not absorb in the visible range; that Asc^{2-} cannot be reduced, not even by the super-reductant e_{aq}^- ; and that $\text{Asc}^{\cdot-}$ is extremely unreactive, such that the decay of e_{aq}^- is an apparent first-order process. The last four of these properties result in a situation after the disappearance of e_{aq}^- where the system practically contains only the radical anions of the additives at a precisely defined concentration and in apparent isolation. Hence, calibrations of their spectra as well as mechanistic and kinetic studies of their subsequent reactions become extremely easy and reliable. Table 1 compiles the data obtained by this method.

In addition to examples of these uses, we have validated the exploitation of our method in the field of environmental chemistry; we envisage that it should be equally applicable to chemical syntheses involving dissociative electron transfer.⁵⁷ The simplicity of the procedure compares very favourably with radiolysis. Given the inexpensive, user-friendly precursor Asc^{2-} and the low price of current near-UV lasers, it should be within easy reach of every photochemical laboratory to produce the super-reductant e_{aq}^- with its favourably long natural life ($\approx 2 \mu\text{s}$) in amounts per laser pulse that are comparable to typical pulse radiolysis experiments ($\approx 10 \mu\text{M}$).

References

- 1 J. Hausen, *Was nicht in den Annalen steht*, Verlag Chemie, Weinheim, 1969.
- 2 Anonymus, *Lancet*, 1843, **41**, 363–364.
- 3 G. V. Buxton, C. L. Greenstock, W. P. Heiman and A. B. Ross, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1988, **17**, 513–886.
- 4 N. Mathivanan, L. J. Johnston and D. D. M. Wayner, *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**, 8190–8195.
- 5 M. Sánchez-Polo, J. López-Peñalver, G. Prados-Joya, M. A. Ferro-García and J. Riviera-Utrilla, *Water Res.*, 2009, **43**, 4028–4036.
- 6 A. Bojanowska-Czajka, G. Kciuk, M. Gumiela, S. Borowiecka, G. Nacz-Jawecki, A. Koc, J. F. Garcia-Reyes, D. S. Ozbay and M. Trojanowicz, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2015, **22**, 20255–20270.
- 7 X. Liu, T. Zhang, L. Wang, Y. Shao and L. Fang, *Chem. Eng. J.*, 2015, **260**, 740–748.
- 8 X. Li, J. Ma, G. Liu, J. Fang, S. Yue, Y. Guan, L. Chen and X. Liu, *Environ. Sci. Technol.*, 2012, **46**, 7342–7349.
- 9 Z. Song, H. Tang, N. Wang and L. Zhu, *J. Hazard. Mater.*, 2013, **262**, 332–338.
- 10 L. Huang, W. B. Dong and H. Q. Hou, *Chem. Phys. Lett.*, 2007, **436**, 124–128.
- 11 H. Park, C. D. Vecitis, J. Cheng, W. Choi, B. T. Mader and M. R. Hoffmann, *J. Phys. Chem. A*, 2009, **113**, 690–696.
- 12 Y. Peng, S. He, J. Wang and W. Gong, *Radiat. Phys. Chem.*, 2012, **81**, 1629–1633.
- 13 N. Liu, G. Xu, M. Wu, X. He, L. Tang, W. Shi, L. Wang and H. Shao, *Res. Chem. Intermed.*, 2013, **39**, 3727–3737.
- 14 J. R. Christianson, D. Zhu, R. J. Hamers and J. R. Schmidt, *J. Phys. Chem. B*, 2014, **118**, 195–203.



- 15 L. Zhang, D. Zhu, G. M. Nathanson and R. J. Hamers, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2014, **53**, 9746–9750.
- 16 M. Goez and V. Zubarev, *Chem. Phys.*, 2004, **307**, 15–26.
- 17 M. Goez, C. Kerzig and R. Naumann, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2014, **53**, 9914–9916.
- 18 C. Kerzig and M. Goez, *Chem. Sci.*, 2016, **7**, 3862–3868.
- 19 S. C. Doan and B. J. Schwartz, *J. Phys. Chem. B*, 2013, **117**, 4216–4221.
- 20 I. A. Shkrob and T. W. Martin, *J. Phys. Chem. A*, 2012, **116**, 1746–1757.
- 21 C. Kerzig and M. Goez, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16**, 25342–25349.
- 22 C. Kerzig and M. Goez, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, **17**, 13829–13836.
- 23 B. Czochralska and L. Lindqvist, *Chem. Phys. Lett.*, 1983, **101**, 297–299.
- 24 M. B. Davies, J. Austin and D. A. Partridge, *Vitamin C: Its Chemistry and Biochemistry*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1991.
- 25 N. Getoff, *In Vivo*, 2013, **27**, 565–570.
- 26 C. Kerzig, S. Henkel and M. Goez, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, **17**, 13915–13920.
- 27 M. Goez and C. Kerzig, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2012, **51**, 12606–12608.
- 28 P. M. Hare, E. A. Price and D. M. Bartels, *J. Phys. Chem. A*, 2008, **112**, 6800–6802.
- 29 U. Lachish, A. Shaffer and G. Stein, *J. Chem. Phys.*, 1976, **64**, 4205–4211.
- 30 R. W. Redmond, J. C. Scaiano and L. J. Johnston, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**, 398–402.
- 31 R. Hermann, G. R. Mahalaxmi, T. Jochum, S. Naumov and O. Brede, *J. Phys. Chem. A*, 2002, **106**, 2379–2389.
- 32 B. H. J. Bielski and H. W. Richter, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 1975, **258**, 231–237.
- 33 Q. G. Mulazzani, S. Emmi, P. G. Fucchi, M. Venturi, M. Z. Hoffman and M. G. Simic, *J. Phys. Chem.*, 1979, **83**, 1582–1590.
- 34 Y. P. Tsentalovich, O. B. Morozova, A. V. Yurkovskaya and P. J. Hore, *J. Phys. Chem. A*, 1999, **103**, 5362–5368.
- 35 B. O'Regan and M. Grätzel, *Nature*, 1991, **353**, 737–740.
- 36 P. S. Braterman, A. Harriman, G. A. Heath and L. J. Yellowlees, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1983, 1801–1803.
- 37 F. Labat, P. P. Lainé, I. Ciofini and C. Adamo, *Chem. Phys. Lett.*, 2006, **417**, 445–451.
- 38 M. K. Nazeeruddin and K. Kalyanasundaram, *Inorg. Chem.*, 1989, **28**, 4251–4259.
- 39 R. G. Zepp, M. M. Gumz, W. L. Miller and H. Gao, *J. Phys. Chem. A*, 1998, **102**, 5716–5723.
- 40 L. Shen and W.-H. Fang, *J. Org. Chem.*, 2011, **76**, 773–779.
- 41 T. Shida, S. Iwata and M. Imamura, *J. Phys. Chem.*, 1974, **78**, 741–748.
- 42 L. Lecamp, B. Youssef, C. Bunel and P. Lebaudy, *Polymer*, 1997, **38**, 6089–6096.
- 43 C. Decker, *Macromol. Rapid Commun.*, 2002, **23**, 1067–1093.
- 44 J. Eichler, C. Herz, I. Naito and W. Schnabel, *J. Photochem.*, 1980, **12**, 225–234.
- 45 A. P. Shestov and N. A. Osipova, *Sb. Statei, Nauchn.-Issled. Inst. Organ. Poluprod. i Krasitelei*, 1961, **2**, 13–45.
- 46 M. Montalti, A. Credi, L. Prodi and M. T. Gandolfi, *Handbook of Photochemistry*, Taylor and Francis, Boca Raton, 3rd edn, 2006.
- 47 G. L. Duveneck, E. V. Sitzmann, K. B. Eisenthal and N. J. Turro, *J. Phys. Chem.*, 1989, **93**, 7166–7170.
- 48 G. J. Kavarnos and N. J. Turro, *Chem. Rev.*, 1986, **86**, 401–449.
- 49 P. Natarajan and R. W. Fessenden, *J. Phys. Chem.*, 1989, **93**, 6095–6100.
- 50 D. M. O'Donnel, *PhD thesis*, University of Notre Dame, 2010.
- 51 Y. Yamamoto, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1994, 1555–1559.
- 52 M. Sakamoto, X. Cai, S. S. Kim, M. Fujitsuka and T. Majima, *J. Phys. Chem. A*, 2007, **111**, 223–229.
- 53 P. Bhatt, M. S. Kumar, S. Mudliar and T. Chakrabarti, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 2007, **37**, 165–198.
- 54 M. Bressan, N. d'Alessandro, L. Liberatore and A. Morvillo, *Coord. Chem. Rev.*, 1999, **185–186**, 385–402.
- 55 P. Neta, M. Simic and E. Hayon, *J. Phys. Chem.*, 1969, **73**, 4207–4213.
- 56 M. R. Prinsell, D. A. Everson and D. J. Weix, *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 5743–5745.
- 57 A. Houmam, *Chem. Rev.*, 2008, **108**, 2180–2237.



Electronic Supplementary Information for

**Sustainable, inexpensive and easy-to-use access to the super-reductant $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$
through 355nm photoionization of the ascorbate dianion —
an alternative to radiolysis or UV-C photochemistry**

Marcel Brautzsch, Christoph Kerzig and Martin Goetz

**1 UV-Vis absorption spectra of the groundstate of important
species in this work**

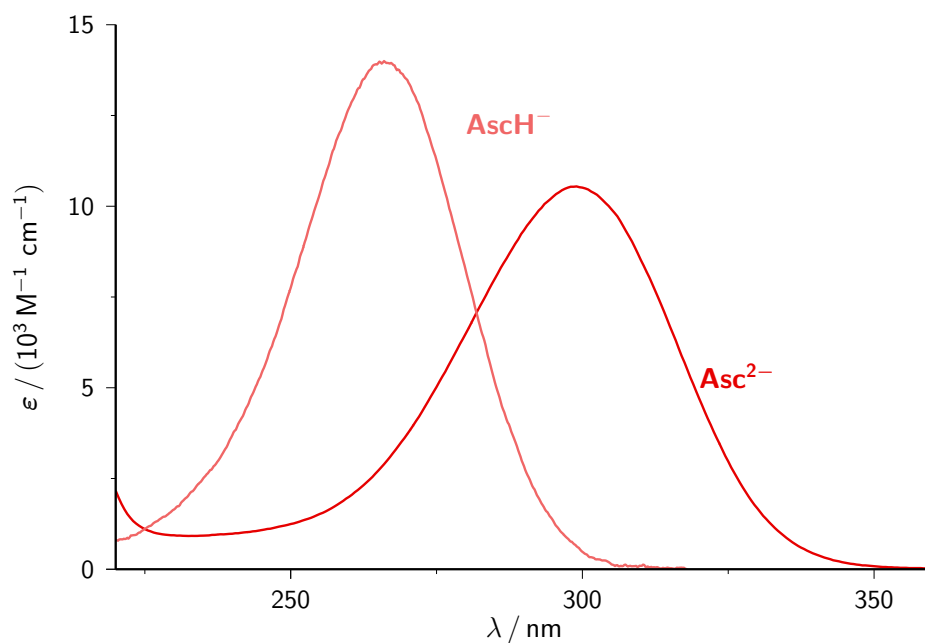


Figure S1: UV-Vis groundstate absorption spectra of the ascorbate monoanion (AscH^- ; pH = 7.4) and the ascorbate dianion (Asc^{2-} ; pH = 12.7). The latter has been corrected for remaining AscH^- (about 11%).

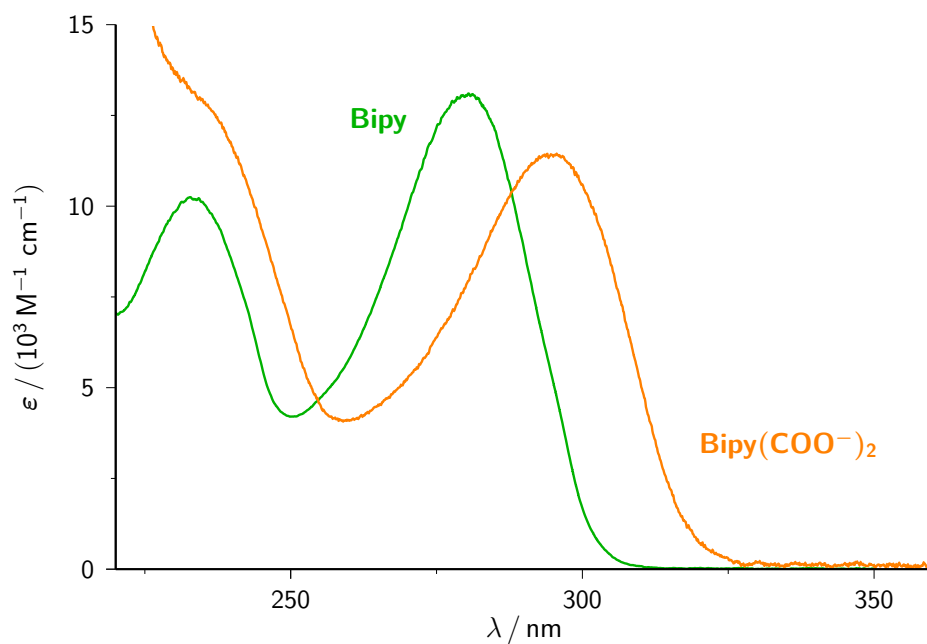


Figure S2: UV-Vis groundstate absorption spectra of 2,2'-bipyridine (**Bipy**) and 2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylate (**Bipy(COO⁻)₂**).

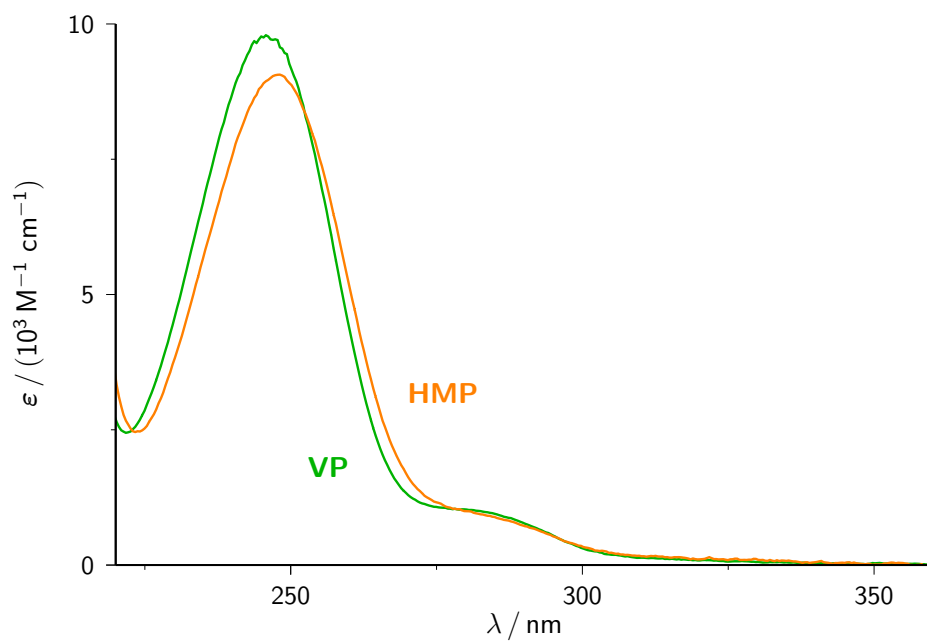


Figure S3: UV-Vis groundstate absorption spectra of valerophenone (**VP**) and 2-hydroxy-2-methylpropiophenone (**HMP**).

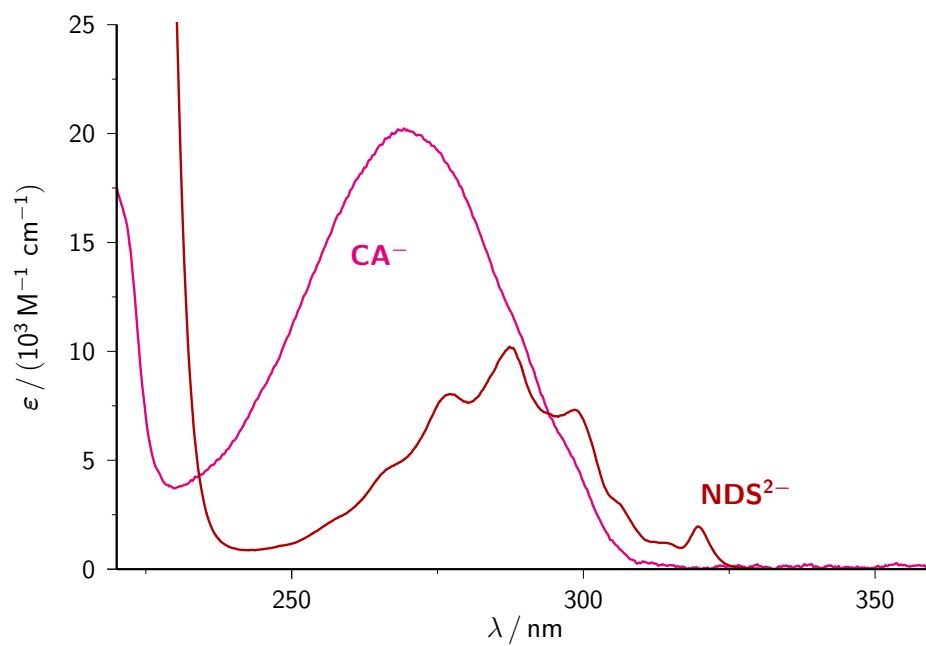


Figure S4: UV-Vis groundstate absorption spectra of 1,5-naphthalene disulfonate (NDS^{2-}) and cinnamate (CA^-).

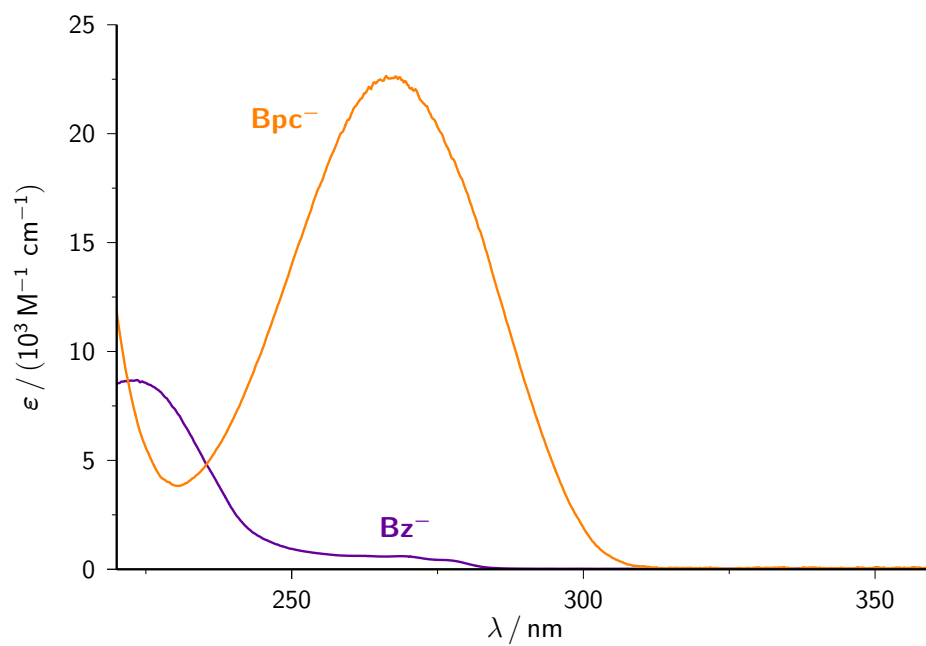


Figure S5: UV-Vis groundstate absorption spectra of benzoate (Bz^-) and biphenyl-4-carboxylate (Bpc^-).

8.3 Publikation C



PCCP

PAPER

View Article Online
View Journal | View IssueCite this: *Phys. Chem. Chem. Phys.*,
2015, 17, 13915

A new approach to elucidating repair reactions of resveratrol†

Christoph Kerzig, Selgar Henkel and Martin Goez*

The repair by co-antioxidants of the phenoxy radical of resveratrol, the famous health-preserving ingredient of red wine, is a key step of radical scavenging cascades in nature. To generate that radical, we employed 355 nm photoionization as a direct and selective access that reduces the chemical complexity and is equally applicable in organized phases; to monitor it, we used its hitherto unreported absorption in the red where no other species in our systems interfere. With this novel approach, we measured rate constants and H/D kinetic isotope effects for the repairs by ascorbate, trolox (a vitamin E analogue) and 4-aminophenol, and identified the mechanisms as one-step hydrogen abstractions. Cysteine and glutathione are unreactive. In micellar solution (SDS), the repair by ascorbate is much slower and involves only the hydrophilic phenoxy moieties protruding from the micelles. The new experimental strategy also led to a reevaluation of extinction coefficients, rate constants and mechanisms.

Received 26th March 2015,
Accepted 30th April 2015

DOI: 10.1039/c5cp01779c

www.rsc.org/pccp

1 Introduction

Resveratrol (**ResOH**; for the formula, see Fig. 1b) is a polyphenol ingredient of red wine with remarkable health-preserving properties: not only is this powerful antioxidant thought to be responsible for the “French paradox”¹—a low mortality from coronary heart diseases despite a high uptake of unsaturated fats—but it also exhibits anticancer² and antiaging³ effects. This explains why it keeps attracting immense attention, culminating in 1700 new publications in 2013 alone as referenced by SciFinder[®].

Previous studies of **ResOH** as an antioxidant have focused almost exclusively on its radical scavenging.^{4–18} In contrast, extremely little is known about its subsequent regeneration from the resulting phenoxy radicals **ResO•** by co-antioxidants, although these repair reactions are of similar importance because these integral parts of the radical scavenging cascades in nature¹⁹ increase the biological efficiency of **ResOH**, so reduce the necessary nutritional uptake.²⁰ Spin-trap experiments²¹ and steady-state absorption spectroscopy²² gave qualitative evidence for such a repair by ascorbate or glutathione, and a rate constant for the regeneration by 4-aminophenol has been mentioned in passing.²³ This paucity of information—opposed to the situation for other phenolic antioxidants, in particular, α -tocopherol (vitamin E)^{14,19,24–28}—prompted us to investigate the reactions of **ResO•** with typical co-antioxidants mechanistically and kinetically.

For this purpose, the usual access to **ResO•** through the scavenging of other radicals **R•** by **ResOH** possesses two intrinsic drawbacks. First, the systems become needlessly complex because different resveratrol-derived radicals can be formed in parallel,^{13,15,16} interconvert,¹⁶ and decay by different pathways,^{13,15} because **R•** can also be scavenged by the co-antioxidant,²² and because **ResO•** is the intermediate of a consecutive reaction. Second, additional complications arise in microheterogeneous systems because this method for producing **ResO•** relies on a bimolecular step, which is strongly influenced by the partitioning of **R•** (or its precursors) and **ResOH** between the microphases.

In the present work, we have avoided all these difficulties by generating **ResO•** in a monomolecular process direct from **ResOH** using nanosecond laser flash photolysis. For relevant ground-state properties of **ResOH**, see Section 2.1 of the ESI† (hereafter abbreviated as SI-2.1, ESI† *etc.*). There is ample precedent for the photoionization of phenolic compounds with UV-B and UV-C light,^{25,27–33} but these wavelengths are also strongly absorbed by most co-antioxidants, which are normally present in higher concentrations than is **ResOH**, so filter effects and side reactions are inevitable. The present study exploits the bathochromic shifts by the longer conjugated systems in **ResOH** and its radical: as we will show, in aqueous medium the near-UV (355 nm) photoionization of **ResOH**, which has recently been thoroughly investigated in acetonitrile,³⁴ affords **ResO•** in amply sufficient yield for spectrophotometric monitoring of its further fate with the additional advantage that not only the excitation but also the detection, for which we use a hitherto unreported band of **ResO•** in the red, fall into a spectral window where the co-antioxidants do not absorb.

Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Institut für Chemie, Kurt-Mothes-Str. 2, D-06120 Halle (Saale), Germany. E-mail: martin.goez@chemie.uni-halle.de

† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: 10.1039/c5cp01779c



2 Results and discussion

Laser flash photolysis (355 nm) of **ResOH** causes photoionization also in aqueous solution at pH 6.5, as is established by the characteristic absorption of the hydrated electron $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ and the complete blanking of that absorption upon saturation with the selective electron scavenger N_2O (details, covering also the signal separation procedures, are given in SI-1, ESI†). The remaining transient absorptions are displayed in Fig. 1a; in addition to a strong band centered at 410 nm, there is a weaker, structured one with maxima at 650 and 720 nm. Not only are the intensities of these three peaks strictly proportional to one another, but immediately after the laser flash they are also proportional to the absorption of $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ (inset of the figure). As is evident from these observations, the spectrum of Fig. 1a is due to a single intermediate, and the latter is formed from the same excited state that ejects the electron.

That intermediate can only be **ResO**[•] because the photoionization of **ResOH** initially affords the radical cation **ResOH**^{•+}, which is known to be instantaneously deprotonated by water ($k = 1 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ in wet acetonitrile, corresponding to a conversion into **ResO**[•] on a subnanosecond timescale in our medium);³⁴ besides, shape and position of the dominant peak perfectly agree with the literature.^{15,23,34} For the spectral calibration by three independent methods, which all gave the same—but twice as high as previously reported³⁴—extinction coefficient $\epsilon(\text{ResO}^{\bullet})$ at 410 nm, see SI 2.2.2 (ESI†). We stress that none of our results below depends in any way on the actual value of $\epsilon(\text{ResO}^{\bullet})$.

The spectral feature in the red, which might have been overlooked in earlier studies for sensitivity reasons, is reproduced by quantum-mechanical calculations (the two strongest computed transitions are also shown in Fig. 1a; further details can be found in SI-2.2.1, ESI†). Although that band is much weaker than the

one at 410 nm, it has the advantage of allowing a direct monitoring of the **ResO**[•] concentration because all our co-antioxidants and their radicals are completely transparent in that region, whereas these radicals (except in the ascorbate case) strongly contribute to the absorbance observed at 410 nm. The detection in the red does not adversely affect the sensitivity, as the very good signal-to-noise ratio (compare, Fig. 2b) shows.

The upward curvature in the low-intensity regime of the electron yield as function of the excitation energy (Fig. 1b) clearly identifies the ionization as biphotonic.³⁵ We found no evidence whatsoever for the occurrence of a triplet state in the reaction, so the first excited singlet state S_1 of **ResOH** must absorb the second photon. Stern–Volmer experiments with I^- as quencher gave a lifetime of 36 ps for S_1 (see, SI-2.1, ESI†). All these findings are consistent with the results of femto-second experiments in acetonitrile.³⁴ Because the S_1 lifetime is much shorter than the duration of our laser flashes (5 ns), the intensity dependence is accurately describable with the approximation of a fast preequilibrium between ground state and S_1 ; this leads to a two-parameter model recently derived by us,³⁶ which is not only applicable to low intensities but valid throughout the whole turnover range. As is estimated (SI-3 ESI,† where the effect of a geometrical isomerization is also discussed) from the model and its best-fit parameters in the experiment of Fig. 1b, the quantum yield of ionization of S_1 by the second photon must be quite high, which explains why a substantial amount of **ResO**[•] can be produced at 355 nm despite the short S_1 life and low ground-state extinction coefficient $\epsilon(\text{ResOH})$. Owing to this property, the electron ejection from **ResOH** thus provides a convenient access to **ResO**[•] with this wavelength, where none of our co-antioxidants is photoionizable.

Also included in Fig. 1b is the outcome of the same experiment in sodium dodecyl sulfate (SDS) micelles. As the best-fit parameters show (SI-3, ESI†), the noticeably higher electron

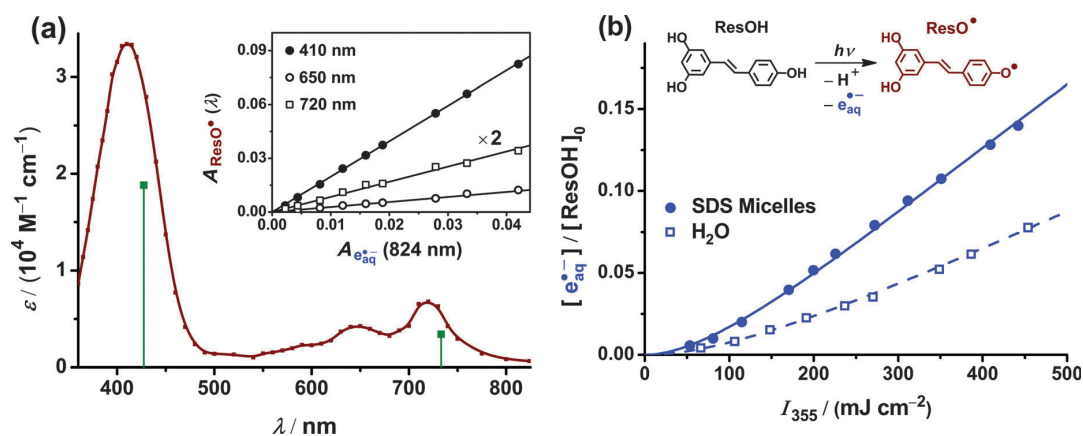


Fig. 1 Near-UV (355 nm) photoionization of an aqueous solution of $8 \times 10^{-5} \text{ M}$ **ResOH** ($[\text{ResOH}]_0$) at pH 6.5. (a) Absorption spectrum of **ResO**[•] obtained by 355 nm laser flash photolysis (349 mJ cm^{-2}). SI-2.2.2 (ESI†) enlarges on the spectral calibration. Green vertical lines indicate calculated transitions (TD-DFT, BLYP/6-311++G(2d,2p)); full particulars can be found in SI-2.2.1 (ESI†). Inset, **ResO**[•] peak absorptions against the $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ absorption at a reference wavelength (see, SI-1, ESI†) at different laser intensities. (b) Intensity dependence of $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ formation relative to the substrate concentration $[\text{ResOH}]_0$ in aqueous solution (open squares and dashed line) and in SDS (50 mM) micelles (filled circles and solid line); fit functions and best-fit parameters are discussed in SI-3 (ESI†). For further details, see text.



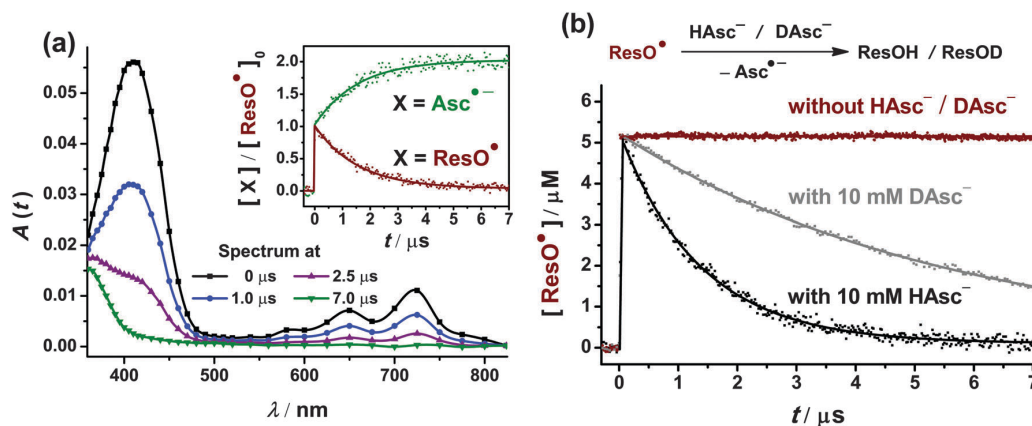


Fig. 2 Repair reaction of ResO^\bullet by 10 mM ascorbate at pH 6.5. ResO^\bullet was selectively produced by near-UV photoionization (355 nm , 389 mJ cm^{-2}) of an $8 \times 10^{-5} \text{ M}$ N_2O -saturated solution of ResOH . (a) Main plot, transient absorption spectra at different times after the laser flash. Inset, time dependence of the ResO^\bullet and $\text{Asc}^{\bullet-}$ concentrations relative to the initial radical concentration $[\text{ResO}^\bullet]_0$; the solid lines are simultaneous best fits to the data points of $\exp(-kt)$ and $2 - \exp(-kt)$, respectively, with k being identical. (b) ResO^\bullet decay without ascorbate, with protiated ascorbate, and with deuterated ascorbate; the fit functions (solid lines) of the last two are given by $[\text{ResO}^\bullet]_0 \times \exp(-kt)$. Table 1 lists the rate constants k . For details, see text and SI-2.2.3 (ESI†).

yield in this medium must largely be ascribed to an increase of $\epsilon(\text{ResOH})$ caused by a slight red shift of the ground-state spectrum. The figure demonstrates that the photoionization route to ResO^\bullet is equally viable in a microheterogeneous system.

Fig. 2 sums up our experimental results obtained, with this new approach, for the repair reaction of ResO^\bullet by a typical co-antioxidant, the ascorbate monoanion HAsc^- . Whereas ResO^\bullet alone is stable for many microseconds (Fig. 2b and SI-2.2.3, ESI†), its characteristic absorptions decay rapidly in the presence of 10 mM of HAsc^- and a new band centered at 360 nm arises (Fig. 2a). The latter is the only further absorption, as is revealed by subtracting an appropriately scaled spectrum of pure ResO^\bullet , and that remainder is identical with the well-known spectrum of the extremely long-lived radical $\text{Asc}^{\bullet-}$.^{37,38} This facile separation at any point of time after the laser flash is possible because there are no competing absorptions from $\text{Asc}^{\bullet-}$ nor from the radicals of our other co-antioxidants in the region of the reference peaks of ResO^\bullet at 650 or 720 nm (SI-4, ESI†).

The inset of Fig. 2a compares the time dependences of the ResO^\bullet and $\text{Asc}^{\bullet-}$ concentrations extracted (with the extinction coefficients given in SI-2.2.2 and SI-4, ESI†) from the separated kinetic spectra. The decrease of ResO^\bullet and the increase of $\text{Asc}^{\bullet-}$ are found to be first-order processes with exactly the same rate, so the experiment evidently captures the repair reaction displayed at the top of Fig. 2b. As a side issue, that gradual rise of the $\text{Asc}^{\bullet-}$ concentration is superimposed on a constant floor that is reached immediately after the laser flash and equals the ResO^\bullet concentration at that very moment; its origin is not a photoionization of HAsc^- , which is impossible at our excitation wavelength,³⁸ but a sequence of two quasi-instantaneous scavenging reactions starting from the stoichiometrically formed ResO^\bullet by-product $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ (SI-1 and SI-2.2.2, ESI†). After correction for this floor, not only the rate constants but also the amplitudes of the ResO^\bullet decrease and the $\text{Asc}^{\bullet-}$ increase are seen to be identical, which clearly shows that the repair is not accompanied by side reactions.

A variation of the HAsc^- concentration confirmed that the co-antioxidant is the repairing agent. The obtained second-order rate constant, on the other hand, depended neither on the HAsc^- concentration nor on the laser intensity, showing that radical–radical recombinations cannot compete with the repair. The gross reaction is a hydrogen abstraction, for which a one-step process (either through a direct abstraction or a coupled electron-proton transfer²⁷) and a two-step process through rate-limiting electron transfer to give ResO^- and HAsc^\bullet followed by fast reprotonation of the former and deprotonation of the latter by the solvent would be equally feasible thermodynamically (compare, Table 1). To resolve that mechanistic ambiguity, we measured the repair rate in D_2O , where all hydroxylic protons of both substrate and co-antioxidant are replaced by deuterium. The large H/D kinetic isotope effect (KIE) of 3.9, which is immediately perceived in Fig. 2b, can only be reconciled with the one-step process. This finding agrees very well with that for the repair of the α -tocopherol phenoxy radical by HAsc^- , where the activation parameters substantiate a concerted electron–proton transfer.²⁷

Carrying out the repair in micellar solutions of SDS decreased the rate constant by a factor of 70 (Table 1). Because the negatively charged HAsc^- is not lipophilic, it can only react with the hydrophilic phenoxy groups of ResO^\bullet protruding from the micelles or with ResO^\bullet altogether present in the aqueous phase. When we increased the amount of SDS such as to nearly quadruple the micelle-to-radical concentration ratio, thus modifying the amounts of solubilized and free ResO^\bullet accordingly, we did not observe any effect on the kinetics, which clearly substantiates the first alternative. Compared to the repair of the α -tocopherol phenoxy radical by HAsc^- ,²⁷ the reduction of the reaction rate by the SDS micelle is only a quarter as large in our system, which indicates that the radical moiety of solubilized ResO^\bullet is more exposed to the aqueous phase; this is also in accordance with the fact that the repair of



Table 1 Repair reaction of ResO• with typical co-antioxidants at pH 6.5

| Co-antioxidant | Conditions | $k/(M^{-1} s^{-1})$ | KIE ^a | $-\Delta E$ (HAbs) ^b /(kJ mol ⁻¹) | $-\Delta G$ (ET) ^c /(kJ mol ⁻¹) |
|-------------------------|------------|---------------------|------------------|--|--|
| Ascorbate | Water | 7.1×10^7 | 3.9 | 42 ⁴⁰ | 33 ⁴¹ |
| | 30 mM SDS | 1.1×10^6 | | | |
| | 90 mM SDS | 1.0×10^6 | | | |
| 4-Aminophenol Trolox | Water | 1.4×10^8 | 2.2 | 27 ⁴² | 22 ⁴¹ |
| | Water | 1.1×10^8 | 3.1 | 23 ^{43 d} | 15 ⁴¹ |
| Cysteine | Water | No reaction | n/a | -3 ⁴⁴ | -44 ⁴¹ |

^a H/D kinetic isotope effect. ^b The energetics of the direct hydrogen abstraction (HAbs) were obtained from the difference of experimental bond dissociation energies of ResOH (350 kJ mol⁻¹)⁴⁵ and the co-antioxidants (references given at the table entry). ^c The Gibbs energies of electron transfer (ET) were obtained from the difference of oxidation potentials of ResOH at pH 6.5 (0.64 V vs. NHE)⁴⁶ and the co-antioxidants (references given at the table entry). ^d Value for α -tocopherol.

ResO• by HAsc⁻ in that model membrane is about 20 times faster than that of the α -tocopherol phenoxyl radical.

We next extended our studies to 4-aminophenol, which is not a naturally occurring antioxidant but the only reductant for which a rate constant of the reaction with ResO• was available,²³ although without any details on how this was measured. The rate constant obtained with our direct method (Table 1) is 6 times higher than the reported value. The aminophenol also reacts about twice as fast with ResO• as does HAsc⁻ despite a significantly smaller thermodynamic driving force. Together with the much lower KIE, this might indicate a mechanistic change to an indirect hydrogen abstraction, which would be in accordance with the previous interpretation of that reaction as an electron transfer.²³ However, π stacking with concomitant nonlinearity of the transition state has been invoked as an explanation of an even smaller KIE in a direct hydrogen abstraction,³⁹ and the molecular shape of 4-aminophenol should make it a good candidate for such an ordered arrangement with ResO•; moreover, in the case of the water-soluble vitamin E analogue trolox, where the value of the KIE clearly supports a direct hydrogen abstraction, the rate constant of the ResO• repair also does not reflect the energy balance.

Finally, we focused on cysteine because that amino acid is the redox-active residue of glutathione, the only other molecule besides ascorbate and 4-aminophenol that has ever been reported to repair ResO•; in experiments with ResO• generation by H₂O₂/horseradish peroxidase that repair was inferred from the detection of a spin-trapping adduct of the glutathionyl radical²¹ and from spectroscopic observation in the UV-C.²² Our photoionization method indeed gave a transient absorption at 410 nm with a complex time dependence, which might mistakenly be ascribed to ResO• alone and its repair by cysteine. However, monitoring at 650 nm, where no cysteine-derived radical interferes, afforded unambiguous evidence against a repair: on a timescale five times longer than in Fig. 2b, the very slow decay of the ResO• signal proved to be completely uninfluenced by the cysteine concentration over a range from 70 mM to 400 mM. Because the data in Table 1 indicate this repair also to be thermodynamically impossible, we suggest that the time dependence of the 410 nm absorption is largely due to the dimeric radical anion R-S⁻-S-R⁻, which can be formed through scavenging of both e_{aq}⁻ and hydroxyl

radicals by cysteine;⁴⁷ similar mechanisms are conceivable for glutathione, for which we found the same concentration independence.

The well-known pecking order of antioxidants describes the thermodynamic feasibility of a repair but does not allow a prediction of its precise rate,²⁶ so by no means supersedes kinetic studies. A straightforward placement of ResOH in that sequence is hampered by the uncertainty of the standard potential for its electrochemical oxidation, which is irreversible.⁴⁶ Our observation of the very fast repair of ResO• by trolox, electrochemically an almost exact analogue of α -tocopherol,²⁶ complements an earlier study that gave an extremely slow rate for the reverse process, the repair of the α -tocopherol phenoxyl radical by ResOH.¹⁴ Together with the inertness of ResO• against cysteine, this puts ResOH roughly halfway between these two co-antioxidants, so shows that its position in the pecking order should not deviate greatly from that given by its irreversible potential.

3 Conclusions

In summary, we have developed a strategy for the direct generation and isolated observation of the resveratrol phenoxyl radical in the presence of co-antioxidants, an approach capable of providing detailed mechanistic and kinetic information about the fundamental, but hitherto virtually unknown repair reactions of this radical in a very straightforward manner. Our experimental procedure should be particularly attractive for studying the regeneration of the amphiphilic antioxidant resveratrol in supramolecular assemblies such as micelles, vesicles and liposomes. A second advantage can be envisaged for mixtures of resveratrol with other phenolic antioxidants, as contained in red wine and other foods;³ for such complex systems, whose interactions are largely unknown to date, the possibility of selectively accessing and monitoring the resveratrol phenoxyl radical could prove very fruitful.

Experimental section

The main investigation method of this study was nanosecond laser flash photolysis with optical detection of the intermediates. A detailed description of our setup has been given elsewhere.³⁸



Briefly, the collimated beam of a frequency-tripled Nd:YAG laser (Continuum Surelite-III, 355 nm, 5 ns pulse width) was used for homogeneous excitation of *trans*-resveratrol (**ResOH**) solutions pumped through a suprasil cell; the transient absorptions were monitored at right angle to the excitation. The absorption of the solutions at the excitation wavelength was below 0.02, which ensured a uniform concentration of transients also in the direction of the laser beam.

All chemicals were obtained commercially in the highest available purity and used as received (*trans*-resveratrol, >98%, TCI; sodium ascorbate, 99%, Alfa Aesar; trolox, 97%, Aldrich; 4-aminophenol, ≥ 99%, Aldrich; cysteine, ≥98.5%, Aldrich; glutathione, ≥98%, Aldrich; potassium iodide, 99%, Aldrich; sodium dodecyl sulfate, ≥99.5%, Roth; sodium hydrogen phosphate, ≥99%, Fluka; sodium dihydrogen phosphate, >98%, VEB Laborchemie Apolda). The solvent was either ultrapure Millipore MilliQ water (specific resistance, 18.2 MΩ cm) or—for the measurements of the H/D kinetic isotope effects—D₂O (99.9% deuteration, VEB Berlin Chemie).

ResOH solutions were always freshly prepared before an experiment and stored in the dark to avoid geometrical isomerization. The desired pH values were adjusted under pH meter control (Hanna Instruments HI 9024) by mixing sodium hydrogen phosphate and sodium dihydrogen phosphate stock solutions. The buffer concentration normally was 6.7 mM; if necessary, it was increased up to 20 mM to keep the pH constant even in the presence of higher concentrations of pH-active co-antioxidants.

All solutions were purged with argon (5.0, Air Liquide) or N₂O (5.0, Air Liquide) for 30 minutes before and for the whole duration of the laser flash photolysis experiments. Chemicals that are susceptible to oxidation by traces of molecular oxygen (sodium ascorbate and 4-aminophenol) were added in solid form to the already degassed solutions immediately before starting the measurements.

Steady-state absorption and fluorescence spectra were recorded with a Shimadzu UV-2102 spectrophotometer and a LS 50B spectrometer (Perkin Elmer).

Acknowledgements

Financial support provided by the Chemical Industry Funds to C.K. is gratefully acknowledged.

References

- R. E. King, J. A. Bomser and D. B. Min, *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.*, 2006, **5**, 65–70.
- J. A. Baur and D. A. Sinclair, *Nat. Rev. Drug Discovery*, 2006, **5**, 493–506.
- S. Quideau, D. Deffieux and L. Pouységu, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2012, **51**, 6824–6826.
- C. Sánchez-Moreno, J. A. Larrauri and F. Saura-Calixto, *J. Sci. Food Agric.*, 1998, **76**, 270–276.
- B. Fauconneau, P. Waffo-Teguo, F. Huguet, L. Barrier, A. Decendit and J.-M. Merillon, *Life Sci.*, 1997, **61**, 2103–2110.
- D. G. Soares, A. C. Andreazza and M. Salvador, *J. Agric. Food Chem.*, 2003, **51**, 1077–1080.
- S. S. Leonard, C. Xia, B.-H. Jiang, B. Stinefelt, H. Klandorf, G. K. Harris and X. Shi, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 2003, **309**, 1017–1026.
- L. A. Stivala, M. Savio, F. Carafoli, P. Perucca, L. Bianchi, G. Maga, L. Forti, U. M. Pagnoni, A. Albini, E. Prosperi and V. Vannini, *J. Biol. Chem.*, 2001, **276**, 22586–22594.
- R. Pulido, L. Bravo and F. Saura-Calixto, *J. Agric. Food Chem.*, 2000, **48**, 3396–3402.
- J. S. Wright, E. R. Johnson and G. A. DiLabio, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 1173–1183.
- D. Mikulski, R. Górniak and M. Molski, *Eur. J. Med. Chem.*, 2010, **45**, 1015–1027.
- R. Amorati, M. Lucarini, V. Mugnaini and G. F. Pedulli, *J. Org. Chem.*, 2004, **69**, 7101–7107.
- S. Stojanović, H. Sprinz and O. Brede, *Arch. Biochem. Biophys.*, 2001, **391**, 79–89.
- J.-G. Fang, M. Lu, Z.-H. Chen, H.-H. Zhu, Y. Li, L. Yang, L.-M. Wu and Z.-L. Liu, *Chem. – Eur. J.*, 2002, **8**, 4191–4198.
- S. Stojanović and O. Brede, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2002, **4**, 757–764.
- D.-D. Li, R.-M. Han, R. Liang, C.-H. Chen, W. Lai, J.-P. Zhang and L. H. Skibsted, *J. Phys. Chem. B*, 2012, **116**, 7154–7161.
- S. Petralia, C. Spatafora, C. Tringali, M. C. Foti and S. Sortino, *New J. Chem.*, 2004, **28**, 1484–1487.
- I. Dzeba, T. Pedzinski and B. Mihaljević, *Radiat. Phys. Chem.*, 2012, **81**, 1294–1296.
- J. E. Packer, T. F. Slater and R. L. Wilson, *Nature*, 1979, **278**, 737–738.
- J. Chaudière and R. Ferrari-Iliou, *Food Chem. Toxicol.*, 1999, **37**, 949–962.
- M. J. Burkitt and J. Duncan, *Arch. Biochem. Biophys.*, 2000, **381**, 253–263.
- G. Galati, O. Sabzevari, J. X. Wilson and P. J. O'Brien, *Toxicology*, 2002, **177**, 91–1043.
- H. S. Mahal and T. Mukherjee, *Res. Chem. Intermed.*, 2006, **32**, 59–71.
- E. Niki, A. Kawakami, Y. Yamamoto and Y. Kamiya, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1985, **58**, 1971–1975.
- R. H. Bisby and A. W. Parker, *FEBS Lett.*, 1991, **290**, 205–208.
- G. R. Buettner, *Arch. Biochem. Biophys.*, 1993, **300**, 535–543.
- R. H. Bisby and A. W. Parker, *Arch. Biochem. Biophys.*, 1995, **317**, 170–178.
- S. V. Jovanovic, C. W. Boone, S. Steenken, M. Sinoga and R. B. Kaskey, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 3064–3068.
- E. J. Land, G. Porter and E. Strachan, *Trans. Faraday Soc.*, 1961, **57**, 1885–1893.
- J. Feitelson, E. Hayon and A. Treinin, *J. Am. Chem. Soc.*, 1973, **95**, 1025–1029.
- J.-C. Mialocq, J. Sutton and P. Goujon, *J. Chem. Phys.*, 1980, **72**, 6338–6345.
- S. V. Jovanovic, Y. Hara, S. Steenken and M. G. Simic, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 9881–9888.



View Article Online

Paper

PCCP

- 33 A. W. Parker, R. H. Bisby, G. M. Greetham, P. Kukura, K. M. Scherer and M. Towrie, *J. Phys. Chem. B*, 2014, **118**, 12087–12097.
- 34 I. Dzeba, T. Pedzinski and B. Mihaljević, *J. Photochem. Photobiol., A*, 2015, **299**, 118–124.
- 35 U. Lachish, A. Shafferman and G. Stein, *J. Chem. Phys.*, 1976, **64**, 4205–4211.
- 36 M. Goetz and C. Kerzig, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2012, **51**, 12606–12608.
- 37 M. Goetz, C. Kerzig and R. Naumann, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2014, **53**, 9914–9916.
- 38 C. Kerzig and M. Goetz, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16**, 25342–25349.
- 39 W. J. Leigh, E. C. Lathioor and M. J. St. Pierre, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 12339–12348.
- 40 J. J. Warren and J. M. Mayer, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 7784–7793.
- 41 P. Wardman, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1989, **18**, 1637–1755.
- 42 F. G. Bordwell and J.-P. Cheng, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**, 1736–1743.
- 43 M. Lucarini, P. Pedrielli, G. F. Pedulli, S. Cabiddu and C. Fattuoni, *J. Org. Chem.*, 1996, **61**, 9259–9263.
- 44 B. Fiser, M. Szori, B. Jójárt, R. Izsák, I. G. Csizmadia and B. Viskolcz, *J. Phys. Chem. B*, 2011, **115**, 11269–11277.
- 45 R. Amorati, F. Ferroni, G. F. Pedulli and L. Valgimigli, *J. Org. Chem.*, 2003, **68**, 9654–9658.
- 46 O. Corduneanu, P. Janeiro and A. M. O. Brett, *Electroanalysis*, 2006, **18**, 757–762.
- 47 M. Z. Hoffman and E. Hayon, *J. Phys. Chem.*, 1973, **77**, 990–996.



Supporting Information for
A new approach to elucidating repair reactions of resveratrol

*C. Kerzig, S. Henkel and M. Goetz**

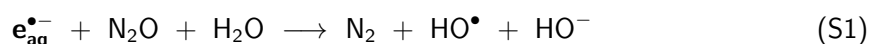
Contents

| | | |
|-------|---|---|
| 1 | The hydrated electron $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$: observation, blanking, and signal separation | 1 |
| 2 | Properties of the species derived from resveratrol ResOH | 2 |
| 2.1 | Ground state and first excited singlet state | 2 |
| 2.2 | Phenoxy radical ResO[•] | 4 |
| 2.2.1 | Quantum mechanical calculations | 4 |
| 2.2.2 | Spectral calibration | 5 |
| 2.2.3 | Stability in the absence of co-antioxidants | 6 |
| 3 | Photoionization | 7 |
| 4 | Repair reaction of ResO[•] , and co-antioxidant-derived radicals | 9 |

1 The hydrated electron $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$: observation, blanking, and signal separation

As previously,^[S1] we recorded the spectrum of $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ direct in our reaction medium through 266 nm photoionization of water and calibrated it by using the published maximum value ($\epsilon_{\text{max}} = 22700 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)^[S2]. It would seem natural to monitor $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ at the wavelength of its absorption maximum, 717 nm in our case. However, the emission spectrum of our light source (a high pressure xenon lamp) characteristically exhibits a strong, narrow peak at 824 nm, which results in a much higher photon flux than at 717 nm. Coupled with the fact that the molar absorption coefficient of $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ is still three quarters of the maximum value ($\epsilon_{824} = 16900 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), observing $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ at the longer wavelength thus greatly improves the sensitivity. As an additional benefit, the by-product of $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ in our system, the radical **ResO[•]**, also absorbs significantly at 717 nm but is almost transparent at 824 nm (compare, Figure 1a of the main paper).

A convenient means of blanking $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ is provided by N_2O , which scavenges $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ selectively and rapidly according to Equation S1,^[S3]



When the solution is saturated with N_2O , that reaction is completed within the duration of our laser pulses, so practically instantaneously and quantitatively converts the strongly absorbing $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ into nonabsorbing hydroxyl radicals. As Figure S1 (bottom) illustrates, the remaining small

contribution of ResO^\bullet , which amounts to less than 5% of the signal in Ar-saturated solution immediately after the laser pulse, can be reliably detected by that method. Analogously, the pure $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ signal can be extracted by taking the difference of the traces recorded in Ar-saturated and N_2O -saturated solution with all other experimental parameters unmodified (see, Figure S1, top).

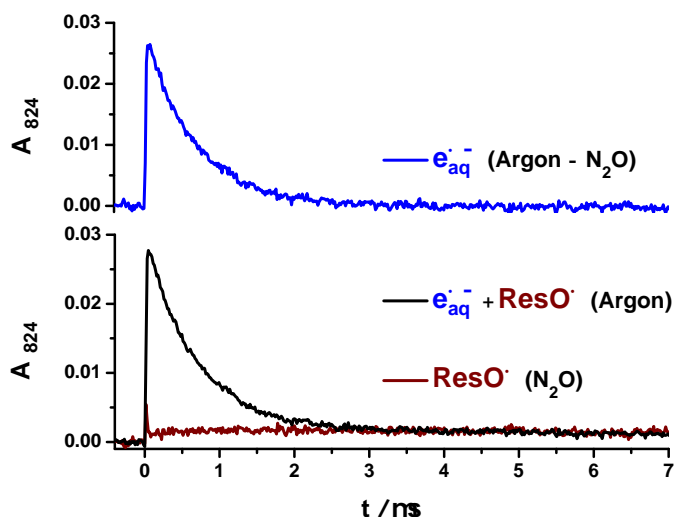


Figure S1: Separation of the ResO^\bullet and $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ absorptions in 355 nm laser flash photolysis (349 mJ cm^{-2}) on an aqueous solution of $8 \times 10^{-5} \text{ M ResOH}$ at pH 6.5. Bottom, experimental absorption traces at 824 nm in Ar-saturated solution (black, both species contributing) and in N_2O -saturated solution (dark red, only ResO^\bullet contributing). Top, difference of the two traces yielding the pure $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ signal.

The reaction with N_2O turns the strongly reducing species $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ into the strongly oxidizing hydroxyl radical, which is in turn scavenged by ResOH or any of our co-antioxidants with a rate constant at or near the diffusion-controlled limit.^[S4–S6] In the samples containing only ResOH that process is not very fast because we employed that reactant in concentrations below 10^{-4} M ; the scavenging accounts for the slow secondary growth of ResO^\bullet (formed via a hydroxyl adduct of ResOH that subsequently eliminates water)^[S6] in N_2O -saturated solutions that can be perceived in Figures S1 or S5, but does not interfere with the concentration determination immediately after the laser pulse. In contrast, in our investigations of the ResO^\bullet repair, we applied the regenerating co-antioxidants in 12.5-fold to 1250-fold excess over ResOH , so the scavenging of the hydroxyl radicals is almost instantaneous and occurs practically exclusively by the added co-antioxidant; the resulting radicals do not absorb at the wavelength we use for monitoring ResO^\bullet .

2 Properties of the species derived from resveratrol ResOH

2.1 Ground state and first excited singlet state

ResOH only absorbs in the UV. Figure S2 displays its longest-wavelength absorption band, which is in good agreement with literature data.^[S7,S8] The spectrum does not change in the pH range

from 3 to 7, but shifts at higher pH owing to the deprotonation of the phenolic hydroxyl groups of **ResOH** (first pK_a , 9.3)^[S9]. To ensure the absence of deprotonated substrate **ResO⁻**, we, therefore, carried out the laser flash photolysis experiments at pH 6.5. We excited **ResOH** at 355 nm, that is, almost at its long-wavelength absorption edge. At 355 nm, all our co-antioxidants are fully transparent, but **ResOH** still absorbs strongly enough ($\epsilon_{355} = 850 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) for a sufficient degree of photoionization.

To determine the molar absorption coefficient of the *cis*-isomer, we irradiated a solution of **ResOH** with an HBO 50 mercury lamp through a 360 nm cutoff filter for 2 minutes, and then separated the spectra of the isomer mixture using the known ratio of molar absorption coefficients at 304 nm ($\epsilon_{\text{trans}}/\epsilon_{\text{cis}} = 3.19$)^[S10]. This gave a value of $200 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ at 355 nm.

In SDS micelles, the molar absorption coefficient of **ResOH** was found to be $1150 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ at 355 nm. The value for the *cis*-isomer was not determined.

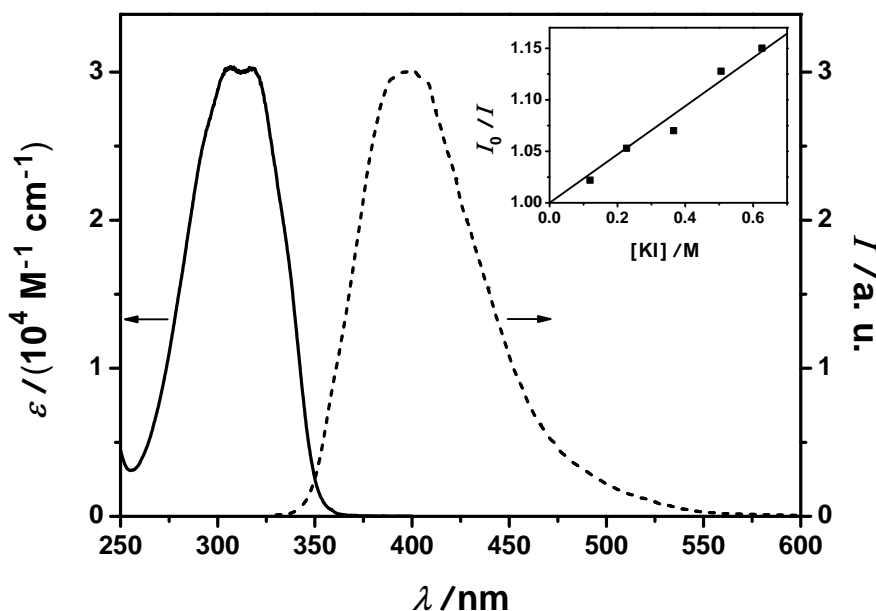


Figure S2: Main plot, calibrated absorption spectrum of **ResOH** (solid line) and normalized fluorescence spectrum of **ResOH** (dashed line). Inset, Stern-Volmer plot for the fluorescence quenching of **ResOH** ($2 \times 10^{-5} \text{ M}$) by potassium iodide at pH 6.5. Excitation wavelength for all fluorescence measurements, 305 nm. For further details, see text.

Phenols typically exhibit an increased acidity in the first excited singlet state by 5–6 pK units,^[S11] which manifests itself by changes of the fluorescence spectrum when the pH is varied. However, we observed identical fluorescence spectra between pH 3 and pH 7, which indicates that in this pH range the first excited singlet state of resveratrol ***ResOH(S₁)** does not undergo an excited-state proton transfer to the solvent. Hence, the intermediate in the biphotonic (see, main paper) near-UV photoionization of **ResOH** is ***ResOH(S₁)**; a contribution of the excited phenolate ***ResO⁻(S₁)** can be ruled out.

To obtain the lifetime of ***ResOH(S₁)**, we carried out a Stern–Volmer experiment with iodide,

which has already been used for lifetime determinations of numerous organic compounds^[S12] and does not absorb at the excitation wavelength chosen by us (305 nm). The resulting Stern–Volmer plot is linear (Figure S2, inset) with a Stern–Volmer constant of 0.235 M^{-1} . Assuming diffusion-controlled quenching between species without a Coulombic interaction ($k_q = 6.5 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$)^[S12] the lifetime of $^*\text{ResOH}(S_1)$ is calculated to be 36 ps, a typical value for stilbene derivatives^[S13].

2.2 Phenoxy radical ResO•

2.2.1 Quantum mechanical calculations

All computations were carried out with the Gaussian 09 package.^[S14] We calculated the vertical excitation energies of ResO• with Time-Dependent Density Functional Theory (TD-DFT), which has already been used successfully for the prediction of absorption spectra of numerous organic dyes.^[S15] Before that, we performed a geometry optimization and a frequency analysis of ResO•. We used an enlarged basis set (6-311++G(2d,2p)) for all computations of the open-shell species, the pure BLYP functional, which frequently reproduces absorption spectra better than hybrid functionals such as B3LYP or B3P86,^[S16] and the solvation model IEFPCM with the solvent water. The orbitals were obtained by a single-point calculation with population analysis.

Figure S3 displays the optimized structure of ResO•. The calculated electronic transitions with their corresponding oscillator strengths are summarized in Table S1; for the two strongest transitions, these data have also been plotted in Figure 1a of the main paper.

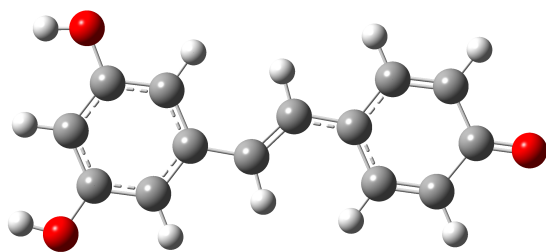


Figure S3: Optimized structure of ResO• at the BLYP/6-311++G(2d,2p) level of theory. For details, see text.

| E / eV | λ / nm | oscillator strength |
|-----------------|-----------------------|---------------------|
| 1.085 | 1142.3 | 0.0007 |
| 1.152 | 1076.0 | 0.0000 |
| 1.691 | 733.2 | 0.1516 |
| 2.218 | 559.1 | 0.0031 |
| 2.367 | 523.8 | 0.0477 |
| 2.901 | 427.4 | 0.8364 |
| 2.975 | 416.8 | 0.0458 |
| 3.201 | 378.4 | 0.0000 |
| 3.330 | 372.3 | 0.0000 |
| 3.337 | 371.5 | 0.0375 |
| 3.355 | 369.5 | 0.0629 |
| 3.589 | 345.5 | 0.0828 |

Table S1: Computed vertical excitation energies (E), corresponding wavelengths (λ) and oscillator strengths for the electronic transitions of ResO• in the IR, visible and near-UV.

Based on our calculations, the first allowed electronic transition (indicated by a notable oscillator strength) of ResO• lies at 733.2 nm and corresponds to the SOMO – 3 → SOMO

transition (these orbitals are shown in Figure S4). All theoretical results, in particular the two main transitions, which are highlighted in Table S1, are in excellent agreement with the experimentally observed spectrum (compare, Figure 1a of the main article).

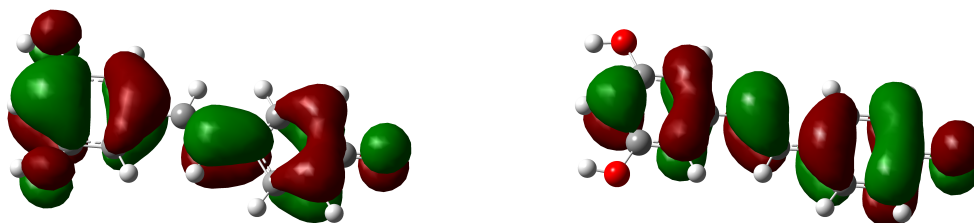


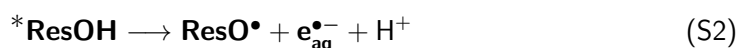
Figure S4: Computed orbitals of **ResO•** that are involved in the first allowed electronic transition. Left, orbital 57 (SOMO – 3); right, orbital 60 (SOMO). Further details, see text.

2.2.2 Spectral calibration

We calibrated the extinction coefficient of **ResO•**, $\varepsilon(\text{ResO}^\bullet)$, by three independent approaches, which all gave the same result.

- a) In the photoionization experiments on **ResOH** alone, determining $\varepsilon(\text{ResO}^\bullet)$ from the slopes in the inset of Figure 1a of the main paper using the well-known $\varepsilon(\text{e}_{\text{aq}}^{\bullet-})$ as reference is a straightforward procedure.

That calibration is based simply on equating the post-flash concentrations of $\text{e}_{\text{aq}}^{\bullet-}$ and **ResO•**, which follows from the stoichiometry of the electron detachment, Equation S2,



A violation of that stoichiometry could only be caused by a parallel hydrogen ejection from *the same* excited state according to Equation S3 (the linearity of the plots in the insets of Figure 1a of the main paper rules out any additional route to **ResO•** via a different excited state).



In the case of parallel Reactions S2 and S3, method a) would merely yield an upper limit to the true $\varepsilon(\text{ResO}^\bullet)$. However, Reaction S3 was undetectable in 355 nm laser flash photolysis of **ResOH** in acetonitrile,^[S17] so we consider it as equally unlikely in our medium, which is corroborated by the absence of an H/D kinetic isotope effect on the slopes in the inset of Figure 1a of the main paper.

- b) The absorptions directly after the flash in the experiment of Figure 2a of the main paper, *i.e.*, with added co-antioxidant **HAsc⁻** in N_2O -saturated solution, allow a calibration of $\varepsilon(\text{ResO}^\bullet)$ against the previously determined^[S1] $\varepsilon(\text{Asc}^{\bullet-})$.

The rationale behind this is that both OH^\bullet and H^\bullet rapidly react with HAsc^- . At the concentration of HAsc^- in that experiment, 10 mM, the reaction with OH^\bullet to give $\text{Asc}^{\bullet-}$ is too fast to be reliably resolved with our setup ($k = 1.1 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$)^[S4], and OH^\bullet is itself the product of the quasi-instantaneous and quantitative scavenging of $\text{e}_{\text{aq}}^{\bullet-}$ by N_2O according to Reaction S1; the reaction with H^\bullet , affording an unspecified radical X^\bullet , would have a time constant of 330 ns ($k = 3 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$)^[S4], that is, would be easily observable with our system but much faster than the secondary rise of $\text{Asc}^{\bullet-}$. We did not detect any such fast component in our kinetic spectra. That absence, unless X^\bullet were nonabsorbing throughout the whole spectral range investigated, further supports that Reaction S3 plays no role in our system. Method b) thus captures the radicals accompanying ResO^\bullet formation in the same way as method a), and additionally sustains that the reaction is uniform.

- c) The slower absorption changes after the laser flash in the same experiment as in b) provide a third calibration, which again compares $\varepsilon(\text{ResO}^\bullet)$ to $\varepsilon(\text{Asc}^{\bullet-})$:

The correlated decrease to zero of the ResO^\bullet absorbance and increase of the $\text{Asc}^{\bullet-}$ absorbance, as opposed to the almost complete stability of ResO^\bullet in the absence of HAsc^- (see, Figure 2b of the main paper) and the constant concentration of $\text{Asc}^{\bullet-}$ on that timescale in photoionization experiments on HAsc^- itself,^[S1] rule out any independent source of ResO^\bullet decay and $\text{Asc}^{\bullet-}$ formation other than that given by Reaction S4,



so provides a third stoichiometric relationship that can be used for calibrating $\varepsilon(\text{ResO}^\bullet)$.

The high signal-to-noise ratio of our measurements (compare, the experimental traces in the main paper and the Supporting Information) makes these calibrations very precise. Based on the practically perfect agreement between the extinction coefficients obtained by methods a)–c), $\varepsilon_{410} = 33400 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, we also expect it to be quite accurate, in particular because each calibration method derives all its observables from the same experiment on the same sample, thereby completely removing uncertainties of the excitation or the optical path length.

2.2.3 Stability in the absence of co-antioxidants

In N_2O -saturated solutions of ResOH , the instantaneous rise of ResO^\bullet at the moment of the photoionizing laser pulse is followed by a slow secondary increase, which is caused by the reaction of surplus ResOH with hydroxyl radicals (the product of scavenging $\text{e}_{\text{aq}}^{\bullet-}$ by N_2O , as discussed in Section 1). This kinetic behaviour can be seen very clearly in the black trace of Figure S5.

To study the ResO^\bullet stability, we avoided the formation of hydroxyl radicals by working in Ar-saturated solution, and extracted the contribution of ResO^\bullet to the 410 nm trace (Figure S5, green trace), which comprises only the absorptions of $\text{e}_{\text{aq}}^{\bullet-}$ and ResO^\bullet , in the following way:

We separately monitored $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ by a difference experiment at 824 nm, multiplied that difference trace with the pertaining ratio of the molar absorption coefficients of $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ ($\epsilon_{824}/\epsilon_{410} = 0.17$), and subtracted the result from the 410 nm trace recorded in Ar-saturated solution. The pure **ResO[•]** signal so obtained (Figure S5, dark red trace) decreases by 2% at most during the experiment, clearly indicating the stability of **ResO[•]** in water on a timescale of at least tens of microseconds. The described procedure for extracting the **ResO[•]** signal leads to the same result at 650 nm. Because it is very unlikely that any absorbing decay products of $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ would contribute identically at both detection wavelengths, these measurements are seen to be undisturbed by such products, so yield the pure time-dependence of the **ResO[•]** concentration.

ResO[•] is reported to undergo a further deprotonation at a pH of about 7.^[S6] However, we recorded kinetic spectra of **ResO[•]** at pH 5.5 and pH 6.5 and did not observe any difference. Furthermore, the yields of **ResO[•]** and $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ were equal under both conditions.

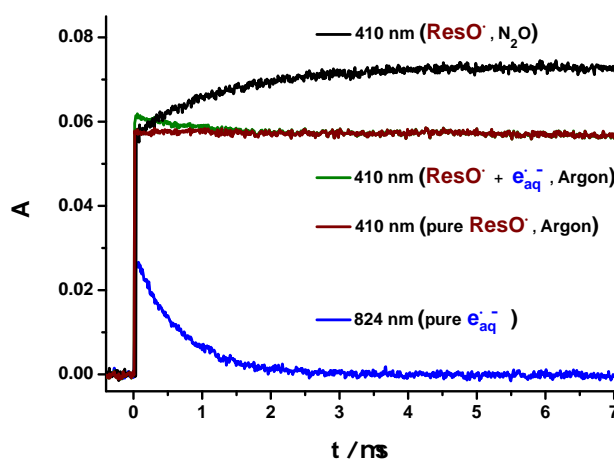


Figure S5: Experimental traces following the 355 nm laser flash photolysis (349 mJ cm^{-2}) on an aqueous solution of $8 \times 10^{-5} \text{ M}$ **ResOH** at pH 6.5. The pure **ResO[•]** signal at 410 nm (dark red) was extracted from the 410 nm absorption trace (Ar-saturated solution, green) and the pure $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ absorption at 824 nm (blue, compare Figure S1) by weighing the latter trace with the factor 0.17 and subtracting the result from the former trace. The trace recorded at 410 nm in N_2O -saturated solution (black) illustrates the further absorption increase due to the reaction of **ResOH** with hydroxyl radicals. For details, see text.

3 Photoionization

The kinetic model has been described in detail in a previous publication.^[S18] A steady-state approximation for the concentration of the first excited state S_1 of **ResOH** during the laser pulse becomes the more accurate the higher the ratio τ_L/τ_S (τ_L , duration of the laser pulse; τ_S , lifetime of S_1); in our experiments, where that ratio amounts to as much as 140, the approximate

intensity dependence given by Equation S5 is numerically indistinguishable from the much more complicated exact result.

$$[\mathbf{e}_{\text{aq}}^{\bullet-}]/c_0 = 1 - \exp\left(-\frac{aI^2}{1 + bI}\right) \quad (\text{S5})$$

Equation S5 expresses the electron concentration relative to the substrate concentration c_0 as function of the excitation intensity I in terms of two parameters a and b , which are themselves composed of τ_L/τ_S and two photokinetic constants describing the primary excitation and the ionization proper, respectively. These relationships,^[S18] which are not repeated here, can be rearranged to give Equation S6,

$$\varepsilon(S_0) \times \frac{a}{b^2} \times \frac{\tau_L}{\tau_S} = \varepsilon(S_1) \times \varphi_{\text{ion}} \quad (\text{S6})$$

As a small complication, $\varepsilon(S_0)$ in Equation S6 is a mixed molar absorption coefficient because the stationarity for S_1 during the laser pulse implies a stationarity between the *trans* and *cis* isomers of **ResOH** in their S_0 states. Assuming equal probabilities for the deactivation of S_1 to each geometrical isomer, $\varepsilon(S_0)$ is given by Equation S7,

$$\varepsilon(S_0) = \varepsilon_{\text{trans}} \times \frac{2}{1 + \varepsilon_{\text{trans}}/\varepsilon_{\text{cis}}} \quad (\text{S7})$$

The experimentally accessible quantity on the left-hand side of Equation S6 equals the product of the molar absorption coefficient of S_1 with the quantum yield φ_{ion} of ionizing S_1 with the second photon. With the molar absorption coefficients of Section 2.1 and the best-fit parameters a and b of Figure 1 in the main paper, $a = 1.0 \times 10^{-6} \text{ cm}^4/\text{mJ}^2$, $b = 3.7 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{mJ}$, it is seen to be $3300 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ in water. That number constitutes the smallest possible molar absorption coefficient of S_1 at 355 nm (otherwise φ_{ion} would have to exceed 1), and in turn allows an estimation of the minimum value of φ_{ion} : The S_1 absorption spectrum in acetonitrile appears to exhibit a minimum in that wavelength range, with a molar absorption coefficient of at most one sixth of the maximum at around 520 nm;^[S17] assuming a theoretical maximum of $100000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ for the latter peak, φ_{ion} should, therefore, be at least 0.2.

The significantly larger electron yield in SDS (see, Figure 1b of the main paper; best-fit parameters, $a = 2.6 \times 10^{-6} \text{ cm}^4/\text{mJ}^2$, $b = 5.3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{mJ}$) can be traced back predominantly to a higher $\varepsilon(S_0)$ owing to a small red shift of the ground-state spectra; the increase of the pertaining parameter b by a factor of 1.4 directly reflects the increase of the ground-state molar absorption coefficient.

4 Repair reaction of ResO•, and co-antioxidant-derived radicals

All co-antioxidants used to repair ResO• neither absorb at our laser wavelength (355 nm) nor quench *ResOH(S₁) at the applied concentrations and thus do not influence the ResO• generation by near-UV photoionization. These concentrations were, ascorbate, 2–10 mM; 4-aminophenol, 3–6 mM; trolox, 1–3 mM; cysteine, 70–400 mM; glutathione, 5–50 mM.

Furthermore, their radicals, which are produced either by the repair of ResO• or by the scavenging of hydroxyl radicals, do not absorb above 600 nm. The absorption maxima of these radicals lie at 360 nm for ascorbate ($\epsilon = 4500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)^[S1], 440 nm for 4-aminophenol,^[S5] 435 nm for trolox,^[S19] and at 410 nm for the dimeric cysteine and glutathione radical anions,^[S20] which are the only thiol-derived species absorbing in our detection range.

Supporting References

- [S1] C. Kerzig and M. Goez, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16**, 25342–25349.
- [S2] P. M. Hare, E. A. Price and D. M. Bartels, *J. Phys. Chem. A*, 2008, **112**, 6800–6802.
- [S3] J. W. T. Spinks and R. J. Woods, *An Introduction to Radiation Chemistry*, Wiley, New York, 2nd edn, 1976.
- [S4] G. V. Buxton, C. L. Greenstock, W. P. Helman and A. B. Ross, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1988, **17**, 513–886.
- [S5] T. S. Singh, S. P. Gejji, B. S. Madhava Rao, H. Mohan and J. P. Mittal, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 2001, 1205–1211.
- [S6] S. Stojanović and O. Brede, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2002, **4**, 757–764.
- [S7] T. S. Figueiras and M. T. Neves-Petersen, *J. Fluoresc.*, 2011, **5**, 1897–1906.
- [S8] M. A. Vian, V. Tomao, S. Gallet, P. O. Coulomb and J. M. Lacombe, *J. Chromatogr. A*, 2005, **1085**, 224–229.
- [S9] M. Deak and H. Falk, *Monatsh. Chem.*, 2003, **134**, 883–888.
- [S10] L. Camont, C.-H. Cottart, Y. Rhayem, V. Nivet-Antoine, R. Djelidi, F. Collin, J.-L. Beaudeau and D. Bonnefont-Rousselot, *Anal. Chim. Acta*, 2009, **634**, 121–128.
- [S11] J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Springer, New York, 3rd edn, 2006.
- [S12] M. Montalti, A. Credi, L. Prodi and M. T. Gandolfi, *Handbook of Photochemistry*, Taylor and Francis, Boca Raton, 3rd edn, 2006.

- [S13] S. Samori, M. Hara, S. Tojo, M. Fujitsuka and T. Majima, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2006, **179**, 115–124.
- [S14] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski and D. J. Fox, *Gaussian 09 Revision A.1*, Gaussian Inc., Wallingford CT, 2009.
- [S15] D. Jacquemin, E. A. Perpète, G. E. Scuseria, I. Ciofini and C. Adamo, *J. Chem. Theory Comput.*, 2008, **4**, 123–135.
- [S16] W. Li, Y.-B. Wang, I. Pavel, Q. Yuan, Y. Ye, E.-Q. Fu, M.-D. Luo, J.-M. Hu and W. Kiefer, *J. Phys. Chem. A*, 2005, **109**, 2878–2886.
- [S17] I. Džeba, T. Pedzinski and B. Mihaljević, *J. Photochem. Photobiol. A*, 2015, **299**, 118–124.
- [S18] M. Goetz and C. Kerzig, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, **51**, 12606–12608.
- [S19] M. J. Davies, L. G. Forni and R. L. Willson, *Biochem. J.*, 1988, **255**, 513–522.
- [S20] M. Z. Hoffman and E. Hayon, *J. Phys. Chem.*, 1973, **77**, 990–996.

8.4 Publikation D



PCCP

PAPER

View Article Online

View Journal



Cite this: DOI: 10.1039/c6cp03742a

Photoionization access to cyclodextrin-encapsulated resveratrol phenoxy radicals and their repair by ascorbate across the phase boundary

Christoph Kerzig and Martin Goez*

Repair reactions of phenoxy radicals by co-antioxidants are key parts of radical scavenging cascades in nature. Yet, kinetic and mechanistic studies of such repairs are scarce, particularly at biologically relevant interfaces. For the popular red-wine polyphenol resveratrol, we present the first example of repairing a cyclodextrin-complexed phenoxy radical by a water soluble co-antioxidant (ascorbate), a reaction of practical importance given the fact that both antioxidants and cyclodextrins are large-scale food additives. To prepare the phenoxy radical from its parent compound inside the cavities of native or hydroxypropyl-substituted α - and β -cyclodextrins, we employed laser photoionization with UV-A (355 nm), which does not rely on additional reagents, and therefore leaves the repair completely undisturbed. A global fit of the intensity dependence pinpoints the cyclodextrin influences on the biphotonic resveratrol ionization as a shift of the ground-state absorption spectrum and a longer life of the first excited state due to the suppression of the geometrical isomerization by the rigid containers, whereas the actual electron ejection from an upper excited state is almost medium-independent. The exchange of the phenoxy radical between the cyclodextrin interior and the aqueous bulk is immeasurably slow on the timescale of its repair by the ascorbate monoanion. Kinetic H/D isotope effects and activation entropies identify the repair at the cyclodextrin–water interface as a concerted proton–electron transfer with no mechanistic difference to homogeneous aqueous solution. The activation enthalpies reveal a steric repulsion between ascorbate and cyclodextrin that indicates a deeper embedding of the less hydrophilic phenoxy radical in the macrocycle compared to the parent compound, with the observed structure–rate relationships explainable on the basis of the cavity diameter and depth.

Received 31st May 2016,
Accepted 24th June 2016

DOI: 10.1039/c6cp03742a

www.rsc.org/pccp

1 Introduction

Resveratrol (**ResOH**; for the structure, see Fig. 1b) is a red-wine polyphenol whose antioxidant properties are thought to be responsible for an astonishing variety of health benefits,¹ kindling continuously growing interest in its uses both for medical treatment² and as a dietary supplement.³ To overcome the poor water solubility of this lipophilic “wonder molecule”, which inhibits its oral uptake, cyclodextrins are receiving increasing attention as its carriers.^{4–12} An alternative way of increasing the bioavailability of **ResOH** is the addition of co-antioxidants,¹³ which themselves might not be as effective as **ResOH** in scavenging free radicals but can reconvert the resulting phenoxy radical **ResO[•]** to **ResOH**, the most important hydrophilic co-antioxidant for this purpose being ascorbate **HAsc[−]** (vitamin C). Elucidating the kinetic and mechanistic aspects of these so-called repair reactions is essential for understanding radical-scavenging cascades as they occur in nature.¹⁴

Although several reports have addressed radical scavenging by cyclodextrin-complexed **ResOH**,^{7,9,15–17} nothing whatsoever is known about the repair of **ResO[•]** at the water–cyclodextrin interface. Even for α -tocopherol (vitamin E), the best-investigated lipophilic antioxidant, kinetic and mechanistic studies on the repair of its phenoxy radical have focused exclusively on homogeneous solutions^{14,18–23} and model membranes.^{19–24} This lack of information concerning reactions across the water–cyclodextrin phase boundary—despite the widespread use of both cyclodextrins and antioxidants in food processing—prompted us to examine them using **HAsc[−]** as the repairing agent for **ResO[•]**.

To this end, we have employed our recently developed²⁵ conversion of **ResOH** into **ResO[•]** without the participation of any auxiliary reagent through laser photoionization with UV-A (355 nm) to generate the radical inside the cavities of native and modified cyclodextrins (for the structures, see Fig. 1a) and to study its subsequent reaction with **HAsc[−]**, which can only reside in the aqueous phase. As we will show, the cyclodextrin containers influence both the photoionization and the repair reaction decisively through the geometric constraints they

Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Institut für Chemie, Kurt-Mothes-Str. 2, D-06120 Halle (Saale), Germany. E-mail: martin.goez@chemie.uni-halle.de



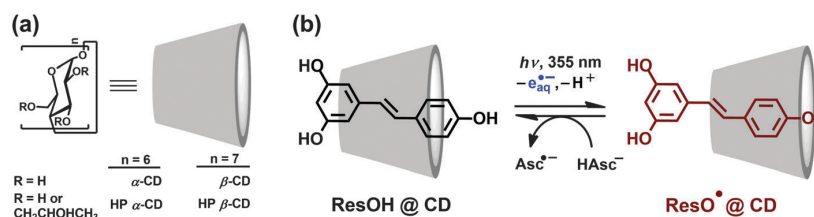


Fig. 1 (a) Schematic structures and abbreviations of the cyclodextrins used in this study. In the hydroxypropyl (HP) cyclodextrins, each glucose unit contains about one HP group. (b) Photoionization of cyclodextrin-complexed resveratrol (**ResOH**) and repair reaction of its phenoxy radical (**ResO[•]**) by the water-soluble ascorbate monoanion (**HAsc⁻**) across the cyclodextrin–water interface.

impose, but they affect neither the quantum yield of the actual ionization step nor the repair mechanism, and their different effects on radical scavenging by **ResOH** and on the repair of **ResO[•]** by **HAsc⁻** can be traced back to a deeper embedding of the more hydrophobic phenoxy radical in their interior.

2 Results and discussion

2.1 Complexation of resveratrol with cyclodextrins and properties of the inclusion complexes

The promising increase of both solubility and stability of **ResOH** upon its complexation by cyclodextrins has stimulated studies of its inclusion in these cavities by a variety of methods (phase solubility,^{4,6,7,9} fluorescence,^{6,8,11} enzymatic oxidation,⁶ HPLC,⁵ isothermal titration calorimetry,¹⁰ NMR,¹² and circular dichroism¹²). However, these investigations often gave substantially divergent results even when similar experimental procedures were used: e.g., values between 1600 M^{-1} and 18000 M^{-1} were reported for the

complexation constant of **ResOH** by HP β -CD. These discrepancies prompted us to (re)determine the binding constants of **ResOH** to all cyclodextrins employed in this work spectrophotometrically. This well-established method²⁶ does not seem to have been applied to these systems although in the case of **ResOH** it is much more sensitive than fluorescence. From measurements of the fluorescence quantum yields, in conjunction with the absorption and luminescence spectra, we further obtained the excited-state lifetimes, which reflect how the encapsulation affects the photoinduced *cis-trans* isomerization.

2.1.1 Absorption. The absorption change of **ResOH** upon complexation provides a much more sensitive observable than does the fluorescence, which has a very low quantum yield (for comparison, see Section 2.1.2) leading to a poor signal-to-noise ratio. The addition of cyclodextrins shifts the absorption band of **ResOH**, which exhibits a vibrational substructure with maxima at 305 and 318 nm in homogeneous aqueous solution, slightly towards longer wavelengths and significantly decreases its intensity. These changes (Fig. 2) clearly indicate complexation; to study

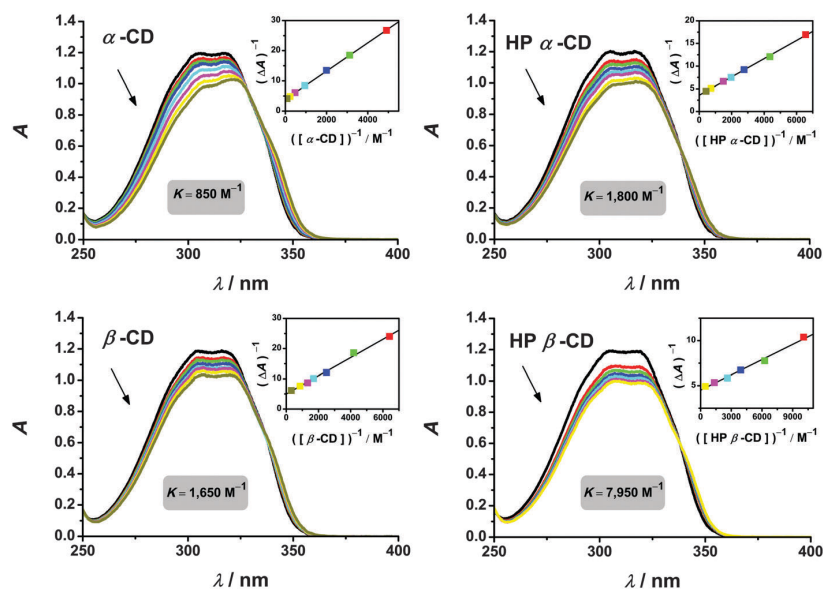


Fig. 2 Complexation of **ResOH** with cyclodextrins studied by UV absorption spectroscopy of aqueous solutions of $4 \times 10^{-5} \text{ M}$ **ResOH** at pH 6.5 and 297 K without (black spectra) and with varied amounts of the respective cyclodextrin (coloured spectra). The insets display the Benesi–Hildebrand plots of the absorbance changes ΔA using the same colour coding for the cyclodextrin concentrations as in the main plots. For further details, see the text.



these equilibria quantitatively, we performed Benesi–Hildebrand analyses²⁶ based on the absorptions. To that end, we recorded spectra with six to seven cyclodextrin concentrations distributed over an order of magnitude. For evaluation, we used the maxima in homogeneous solution that experience the largest absorption changes (318 nm, HP β -CD; 305 nm, all other cyclodextrins).

In each case, a plot of the reciprocal absorbance change at the selected wavelength as a function of the reciprocal cyclodextrin concentration (Benesi–Hildebrand plot) gives a straight line with no discernible deviations (see the insets of Fig. 2). This identifies the complexation stoichiometry as 1:1, in agreement with previous studies of **ResOH** in cyclodextrins.^{4–12} The linear regressions have high correlation coefficients ($0.990 < R^2 < 0.999$) demonstrating that the UV absorption is well suited for investigating the cyclodextrin complexation of **ResOH**; their parameters yield the complexation constants, which are displayed in each respective subplot of Fig. 2 and also summarized in Table 1. These constants suggest two trends. First, the wider β -cyclodextrin cavity can accommodate **ResOH** in a less constrained manner than the tighter one of an α -cyclodextrin; second, the extension of the effective cavity depth by HP substitution significantly helps binding this guest molecule.

2.1.2 Fluorescence. The reported fluorescence quantum yields of **ResOH** in homogeneous solution differed by one order of magnitude (0.003²⁷ and 0.023²⁸); hence we carefully re-determined this quantity against pyrene-1-sulfonate (PyS; fluorescence quantum yield, 0.71).²⁹ The fluorescence spectrum of this standard overlaps well with that of **ResOH** (for comparison, see the inset of Fig. 3). Moreover, PyS is soluble in our reaction medium (water at pH 6.5), eliminating the influence of the refractive index.

Geometrical isomerization shortens the S_1 lifetime of excited **ResOH** to ~ 28 ps,^{28,30} resulting in a very low fluorescence quantum yield.^{27,28} To compensate for the associated sensitivity loss, we increased the excitation slit of our spectrometer to 5 nm, reduced the scan speed to 200 nm per minute, and averaged three independent measurements. Because we observed that a threefold repetition of the experiment on the

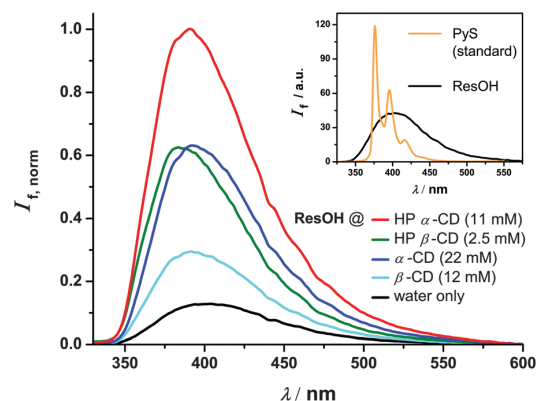


Fig. 3 Main plot: influence of the complexation with cyclodextrins on the fluorescence of an aqueous solution of 4×10^{-5} M **ResOH** at pH 6.5 and 297 K. With the cyclodextrin concentrations given in the legend lines, 95% of **ResOH** is present in complexed form. All luminescence intensities $I_{f, \text{norm}}$ were acquired under identical excitation conditions and normalized to the maximum of the spectrum with HP α -CD. Inset: comparison of the fluorescence spectra of **ResOH** and PyS, which was used as the fluorescence standard for uncomplexed **ResOH** in water. For further details, see the text.

same sample already led to a detectable presence of the unwanted *cis* isomer under these conditions, we used fresh solution for each of the three measurements.

By this methodology, we were further able to keep the absorbances of our samples below 0.15 to avoid inner filter effects, which are the most likely causes of the discrepancies reported in ref. 6 between the **ResOH**–cyclodextrin complexation constants determined by fluorescence in strongly absorbing solutions ($A \approx 0.6$) and by other methods. Rather than using extremely small **ResOH** concentrations to that end, we excited in the vicinity of the minimum at the left edge of the spectra in Fig. 2. Excitation at either 250 nm or 260 nm gave very similar quantum yields ($0.0039 \pm 3\%$). The average value is in good agreement with that obtained by Deak *et al.*²⁷

Next, we extended these investigations to the complexed molecule. A quantitative ($\geq 99\%$) complexation of **ResOH** would require unreasonably high concentrations of our cyclodextrins (for β -CD even far above the solubility limit). Instead, we standardized all systems to 95% complexation, which requires the cyclodextrin concentrations listed in Fig. 3. The remaining contribution of free **ResOH** is easily removed by subtracting the fluorescence spectrum recorded in the absence of cyclodextrins after weighting it with a factor of 0.05; scaling the result with $1/0.95$ then yields the pure spectrum of complexed **ResOH**. Both corrections are seen to be so small as not to impede the reliability.

Furthermore, we excited at the isosbestic point of free **ResOH** and its respective complexed form (250 nm for the two α -cyclodextrins and 252 nm for the two β -cyclodextrins; see Fig. 2), where minute adjustments of the **ResOH** concentration sufficed to keep the absorbances of all solutions identical. As an advantage over previous investigations,^{6,8,11} the described

Table 1 Properties of **ResOH** and **ResO[•]** encapsulated by cyclodextrins^a

| Cyclodextrin | K^b/M^{-1} | Φ_f^c | τ^d/ps | e_{aq}^{\bullet} | yield ^e | $\epsilon_{410}(\text{ResO}^{\bullet})/(\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$ | k_{repair}^f |
|-----------------|---------------------|------------|--------------------|---------------------------|--------------------|---|-----------------------|
| — | — | 1 | 28 | 1 | 33 400 | 1 | |
| α -CD | 850 | 4.5 | 160 | 3.1 | 21 300 | 0.37 | |
| β -CD | 1650 | 2.1 | 70 | 2.3 | 22 200 | 0.45 | |
| HP α -CD | 1800 | 7.1 | 250 | 4.0 | 20 200 | 0.25 | |
| HP β -CD | 7950 | 4.2 | 140 | 3.4 | 18 300 | 0.27 | |

^a At 297 K. ^b Association constant of the 1:1 complex of **ResOH** with the respective cyclodextrin. ^c Fluorescence quantum yield of **ResOH** relative to the value in homogeneous aqueous solution, 0.0039. ^d Excited-state lifetime of **ResOH** obtained by a Strickler–Berg analysis. ^e Relative yield of e_{aq}^{\bullet} in the 355 nm photoionization of **ResOH** at 400 mJ cm⁻² (corresponding to the highest laser intensity used). ^f Rate constant for the repair reaction of **ResO[•]** by **HAsc⁻** (eqn (2)) with the value in homogeneous aqueous solution, $7.1 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, as a reference.



procedure allows an immediate quantification of the cyclodextrin influences simply by comparing the fluorescence spectra.

The main plot of Fig. 3 collates the relative fluorescence spectra of differently complexed and uncomplexed **ResOH**. Whereas the spectral shape and the position of the maximum are hardly affected by the cyclodextrins, the emission becomes considerably stronger upon complexation. The fluorescence quantum yields Φ_f obtained by integration are listed in Table 1. They approximately double when the container is tightened (from a β -cyclodextrin to the α -analogue) or deepened (from an unsubstituted cyclodextrin to its HP-substituted counterpart); a similar increase is observed when free **ResOH** becomes encapsulated by β -CD. It seems natural to ascribe these effects to an impeded twist of the resveratrol skeleton by the cyclodextrin cavity, which decelerates the radiationless deactivation through *cis-trans* isomerization, and thereby lengthens the life of the excited state and thus increases the emission probability.

The excited-state lifetime τ is the ratio of Φ_f and the rate constant of fluorescence k_f . The latter can in turn be calculated from the absorption and emission spectra and the refractive index n using the well-known Strickler–Berg equation.³¹ For a vanishing Stokes shift and a mirror-image symmetry of the two spectra, this equation simplifies to a proportionality between k_f and the integrated absorption spectrum times n^2 times the squared energy of the 0–0 transition.³² Although these conditions are approximately met by our systems, a much better reliability than for the absolute values of k_f is expected for the relative values, *i.e.*, relative to the rate constant in homogeneous aqueous solution, $1.4 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$, which directly follows from the known τ ^{28,30} and our measured Φ_f . The lifetimes τ so obtained are included in Table 1. Within 10%, τ and Φ_f show the same relationships with the cyclodextrin structures, which

identifies the change in the oscillator strength of the transition as a minor factor; even the parameter n^2 remains constant within 1% when going from water to a cyclodextrin interior.³²

The observed trend is in line with the reported quadrupling of the fluorescence lifetime of *trans*-stilbene, *i.e.*, the structural parent of **ResOH**, upon complexation with α -CD.³³ A further consistency test is provided by the successful fits of the photoionization yields with τ as fixed parameters (see the next section).

2.2 Generation of the resveratrol radical

Our recently developed strategy of photoionizing **ResOH** using a 355 nm laser pulse²⁵ generates the **ResO[•]** radical exactly at the location of its precursor, and therefore appears to be particularly promising for the cyclodextrin-complexed systems. We have already demonstrated the feasibility of this concept for **ResOH** in anionic micelles.²⁵ In the same way, an intense laser pulse on cyclodextrin-encapsulated **ResOH** brings about photoionization on a large scale. This is established by the characteristic absorption of $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$, which fades away within a few microseconds and can be removed completely by the selective electron scavenger N_2O ³⁴ (Fig. 4a, inset).

The main plot of Fig. 4a displays the intensity dependence of the $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ yield, relative to the initial **ResOH** concentration, in the four cyclodextrins investigated in this work and in homogeneous aqueous solution as a reference. Exploiting an enhanced sensitivity of our detection system at 824 nm,²⁵ we observed $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ at this wavelength and removed a very small contribution of **ResO[•]** to the absorption signal by difference experiments, as shown in the inset of Fig. 4a. For the measurements on complexed **ResOH**, we again chose the cyclodextrin concentrations so as to bind 95% of our substrate

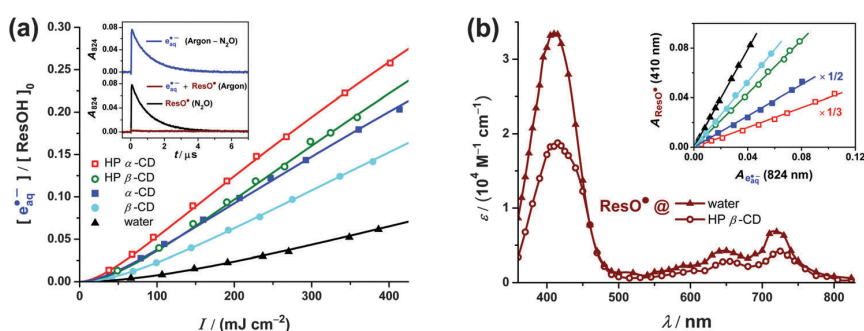


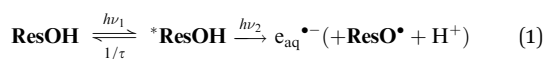
Fig. 4 Influence of cyclodextrins on the near-UV (355 nm) photoionization of an aqueous solution of $6 \times 10^{-5} \text{ M}$ **ResOH** ($[\text{ResOH}]_0$) at pH 6.5. (a) Main plot: intensity dependence of $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ formation in homogeneous aqueous solution (black data and fit function) and in the presence of cyclodextrins (coloured data and fit functions). Cyclodextrin concentrations are the same as in Fig. 3. Fit functions, $[e_{\text{aq}}^{\bullet-}] = 1 - \exp\left(-\frac{aI^2}{1 + B_0\epsilon\tau I}\right)$.

Global best-fit parameter B_0 , $5.91 \times 10^4 \text{ cm}^3 \text{ M} \text{ mJ}^{-1} \text{ s}^{-1}$; constants τ from Table 1. Medium/constant parameters ϵ (in $\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)/best-fit parameters a (in $10^6 \text{ cm}^4 \text{ mJ}^{-2}$): water/800/0.65, α -CD/2100/12.3, β -CD/1440/3.52, HP α -CD/1720/21.0, and HP β -CD/1370/8.74. Inset: representative absorption traces illustrating the separation of **ResO[•]** and $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ absorption signals by difference measurements in Ar- and N_2O -saturated solution with all other experimental parameters (2.5 mM HP β -CD; laser intensity, 359 mJ cm^{-2}) unmodified. (b) Main plot: calibrated absorption spectrum of **ResO[•]** in water (filled triangles) and encapsulated by HP β -CD (open circles). Inset: **ResO[•]** absorptions at the spectral maximum (410 nm) against the $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ absorptions at a reference wavelength (824 nm) in homogeneous solution and in the presence of cyclodextrins at different laser intensities (same color coding as in the main plot of (a)); the respective slopes of the regression lines are used for calibration of the **ResO[•]** spectra (for clarity, two datasets have been rescaled). For further explanations, see the text.



(for comparison, see Section 2.1.2 and Fig. 3). As we found from the difference spectra in Ar- and N₂O-saturated solutions, the broad band of e_{aq}^{•-} peaking at about 720 nm in phosphate-buffered homogeneous aqueous solution²⁵ remains unchanged and unshifted by the addition of millimolar concentrations of our cyclodextrins; hence, we were able to use our recently determined molar absorption coefficient ($\epsilon_{824}(e_{aq}^{\bullet-}) = 16\,900\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$)²⁵ for obtaining the e_{aq}^{•-} concentrations.

The upward curvatures in the low-intensity regime and the negative intercepts of the straight-line extrapolations to zero intensity characterize the ionizations as biphotonic³⁵ regardless of the environment of ResOH. However, the cyclodextrin complexation increases the e_{aq}^{•-} yield from ResOH by a factor between 2 and 4, as is evidenced by the main plot of Fig. 4a. All dependence on the intensity *I* can be fitted excellently with a two-parameter model, $[e_{eq}^{\bullet-}] = 1 - \exp\left(-\frac{aI^2}{1 + bI}\right)$, which we have developed for the ionization of an excited state replenished by a fast photostationary pre-equilibrium,³⁶ a condition that is almost perfectly met by ResOH owing to its short excited-state lifetime τ .²⁵ In addition, because of the composition of *b*³⁶ all five data sets can be fitted simultaneously with a global, medium-independent parameter *B*₀, from which each specific value of *b* is derived by multiplication with the predetermined ground-state molar absorption coefficient ϵ of ResOH at the excitation wavelength and with τ , both in the respective environment. We regard the success of this fit—with *a* as the only adjustable parameter for each data set—as incontrovertible evidence for the biphotonic ionization mechanism *via* the S₁ state of ResOH (*ResOH) according to^{25,28}



in the cyclodextrins as well. With the described model, the parameter ratio *a/b* is proportional to the molar absorption coefficient of the S₁ state times the quantum yield of the ionization proper, and contains no other substrate- or medium-related quantities.³⁶ Inspection of the fit results reveals this ratio to vary in parallel with the above-mentioned trends in τ , but with a noticeably lower (by a factor of about 3) sensitivity to the environment. Because the ionization wavelength coincides with a spectral minimum of the S₁ state,²⁸ the medium effects on the molar absorption coefficient should vanish to first order, and we ascribe this correlation to a common cause, namely, the competition of the observed process (above, luminescence; here, electron detachment) with radiationless deactivation, through geometrical isomerization, of the state from which the process occurs (above, S₁; here, an upper excited state); the reason for the lower medium-influence on the electron ejection is a higher intrinsic rate of this process.

Fig. 4b focuses on the absorption spectrum of ResO[•]. All these measurements were carried out in N₂O-saturated solution, where the strongly absorbing e_{aq}^{•-} are instantaneously (*i.e.*, within the duration of our laser pulses) converted into non-absorbing hydroxyl radicals. The latter are in turn scavenged by

the cyclodextrins to give carbon centered radicals, which are non-absorbing in our detection range;³⁷ these diffusion controlled reactions are completed within nanoseconds at our cyclodextrin concentrations. On a longer timescale, these radicals are ultimately repaired by ResOH, which is also the only sink of the hydroxyl radicals in the absence of cyclodextrins. However, at low ResOH concentrations used in our experiments, none of these secondary processes play any role for the concentrations of ResO[•] immediately after the laser flash, on which Fig. 4b is based.

The inset of Fig. 4b compares the post-flash absorbances of ResO[•] (at its absorption maximum, 410 nm) and e_{aq}^{•-} (without N₂O and at its monitoring wavelength, 824 nm, where ResO[•] is almost non-absorbing) throughout our range of laser intensities. The strict proportionality of the signals clearly indicates that both species, ResO[•] and e_{aq}^{•-}, are produced by the same elementary reaction step not only in homogeneous solution, but also in the presence of cyclodextrins. The initial product of this photoionization is the resveratrol radical cation, which is known to undergo instantaneous deprotonation in aqueous and other homogeneous media to give ResO[•] as the only observable resveratrol-derived radical form.^{25,28} Based on the absence of any additional signals, we conclude that this is case in the cyclodextrin systems as well. Hence, the absorption spectrum of cyclodextrin-complexed ResO[•] can be calibrated in a straightforward way against the e_{aq}^{•-} absorption as the reference; to reduce the errors of the single-point measurements, we used the slopes of the regression lines in the inset of the figure. The molar absorption coefficients so obtained are compiled in Table 1.

The main plot of Fig. 4b finally juxtaposes the calibrated absorption spectra of ResO[•] in homogeneous solution and complexed by HP β -CD, which we chose as an example because that cyclodextrin has the highest complexation constant for the starting material ResOH while for all four cyclodextrins investigated in this work the spectra of encapsulated ResO[•] are very similar (see the molar absorption coefficients in Table 1). The complexation retains the spectral shape, with only slight red shifts of the maxima at about 410, 650 and 720 nm, but decreases the molar absorption coefficients by about 40%. This parallels the observations for ground-state ResOH (for comparison, see Fig. 2 and ref. 11) with an even more pronounced hypochromic effect, and therefore clearly indicates a complexation of ResO[•] by all cyclodextrins used in this study.

In the presence of cyclodextrins, the described photoionization approach has a double preference for generating ResO[•] in encapsulated form: (i) because of the complexation of the parent molecule ResOH combined with the fact that the radical is born at the very location of its precursor and (ii) because the photoionization of complexed ResOH is more efficient than that of free ResOH.

2.3 Repair reaction of the resveratrol radical by ascorbate

So far, the photoionization approach to cyclodextrin-encapsulated phenoxy radicals has been limited to the use of UV-C light (266 nm), and the few available reports have only been concerned with the generation of the radicals^{38,39} or their reaction with



the container.⁴⁰ More directly related to the present work are two studies on how the co-antioxidant **HAsc**[−] interacts with α -tocopherol phenoxyl radicals prepared by UV-B (308 nm) photoionization in model membranes.^{19,20}

For all experiments addressing the repair reaction (eqn (2)),



we generated **ResO**[•] concentrations of about 5×10^{-6} M by the described near-UV ionization of **ResOH**, corresponding to some 10% conversion of this substrate (Fig. 4a).

Under these conditions, **ResO**[•] alone disappears only on a timescale as long as hundreds of microseconds in homogeneous aqueous solution,²⁵ and even more slowly in the presence of our cyclodextrins. While the complexity of this decay⁴¹ prohibited its use for studying the association/dissociation equilibrium between **ResO**[•] and the cyclodextrins, its low rate permitted the undisturbed observation of the repair by ascorbate.

To eliminate the intense electron absorption, we worked with N₂O-saturated solutions (see Section 2.2), thereby instantaneously and quantitatively transforming e_{aq}^{•−} into the non-absorbing hydroxyl radicals. As opposed to Section 2.2, in our experiments with **HAsc**[−] (concentrations, several mM) a significant amount of these hydroxyl radicals is already scavenged directly by **HAsc**[−]; the cyclodextrin-based radicals are also repaired by **HAsc**[−]; and the secondary formation of **ResO**[•] is totally suppressed. Hence, all absorptions above 500 nm arise solely from **ResO**[•] produced by the photoionization flash. For selectively monitoring its further fate, we used its red absorption band, averaging the two maxima at 650 and 720 nm to improve the signal-to-noise ratio.

2.3.1 Kinetic investigations. Fig. 5 displays normalized experimental traces of **ResO**[•], both in homogeneous solution

and complexed by the cyclodextrins used in this study, at the same **HAsc**[−] concentration (2000-fold excess over **ResO**[•]). In all cases, **ResO**[•] completely vanishes within a few tens of microseconds at most, and the decay is perfectly monoexponential, indicating first-order kinetics with respect to the radical. It is evident that the repair according to eqn (2) is considerably slower in the presence of any of the cyclodextrins at its standard concentration (corresponding to 95% complexation of the starting material **ResOH**, as discussed in Section 2.1.2).

Because the laser flash preferentially ionizes **ResOH** residing within a cyclodextrin (see Section 2.2) and generates the radical **ResO**[•] at the location of that precursor, the initial post-flash fraction of complexed **ResO**[•] exceeds that of complexed **ResOH** and lies between 98% (β -CD) and 99% (HP α -CD). The differences between the curves of Fig. 5 could thus be caused by a continuum of possibilities between two extreme situations that (a) the repair reaction according to eqn (2) occurs not only in homogeneous solution but also—with a substantial deceleration—at the cyclodextrin–water interface, and the exchange of **ResO**[•] between cyclodextrin and water is too slow to play any role; or (b) the repair is only possible in the aqueous phase while the decomplexation of **ResO**[•] is rate-limiting.

To determine the position within this mechanistic spectrum, we first varied the **HAsc**[−] concentration between 5 and 25 mM. In the two limiting cases, the observed rate constant k_{obs} would have to be concentration-proportional (a) or completely concentration-independent (b); in-between, one would expect some non-linear concentration dependence. All the plots of k_{obs} as a function of [**HAsc**[−]] were linear with negligible intercepts (an example is given in the inset of Fig. 6a), establishing case (a) as well as confirming that radical–radical recombinations are unimportant under our conditions.

For further corroboration, we also carried out experiments at constant [**HAsc**[−]] but with lower cyclodextrin concentrations, that is, with a significant fraction of **ResO**[•] present in uncomplexed form. Case (a) demands independent decays of complexed (index c) and free (index f) **ResO**[•] with their respective pseudo first-order rate constants, *i.e.*, an integrated rate law $n_c \exp(-k_c t) + n_f \exp(-k_f t)$, with the rate constants k_c and k_f and the initial mole fractions n_c and n_f . The decays observed in these experiments were perfectly reproducible by this superposition, with k_c approximated by the rate constants obtained at twice the cyclodextrin concentrations given in Fig. 5 (except for β -CD, where the solubility limit allowed an increase by a factor of 1.5 only) and k_f measured without cyclodextrin, and with the mole fractions calculated from the results of Sections 2.1 and 2.2.

Another mechanistic complication would arise from binding of **HAsc**[−] to the cyclodextrins. In one report, an association constant between **HAsc**[−] and α -CD of 112 M^{-1} was inferred indirectly from kinetic measurements in a multicomponent system.⁴² Because we considered such a complexation unlikely, given the less polar interior of the cyclodextrin and the delocalized negative charge of the guest,⁴³ we recorded absorption spectra of **HAsc**[−] in the presence of different cyclodextrin concentrations. We observed no changes even with 20 mM α -CD, where the above equilibrium constant would predict 69% of **HAsc**[−] to be

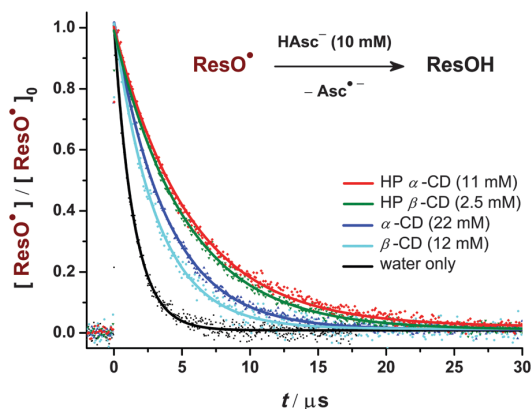


Fig. 5 Repair reaction of **ResO**[•] by 10 mM **HAsc**[−] at pH 6.5 and 297 K in homogeneous aqueous solution (black experimental data and fit function) and at the cyclodextrin–water interface (coloured experimental data and fit functions; cyclodextrin concentrations given in the legend lines). **ResO**[•] was selectively generated by near-UV photoionization of an N₂O-saturated solution of **ResOH** (6×10^{-5} M). The laser intensities were adjusted so as to convert about 5×10^{-6} M of **ResOH** into **ResO**[•]. The experimental data were normalized to the initial radical concentration [**ResO**[•]]₀ and fitted with the functions $\exp(-k_{\text{obs}}t)$. For further information, see the text.



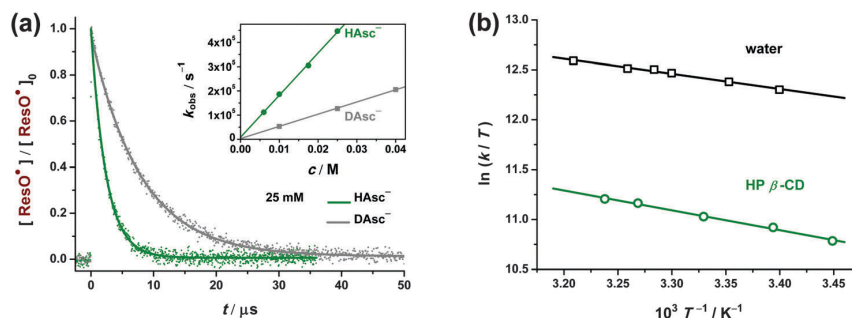


Fig. 6 Mechanistic studies on the repair of **ResO•** by ascorbate at the HP β -CD water interface and in homogeneous aqueous solution (black). (a) Kinetic isotope effect in 2.5 mM HP β -CD at 297 K. Main plot: normalized experimental decay traces for **ResO•** repaired by 25 mM of protiated (green) or deuterated (gray) ascorbate overlaid with the best-fit functions $\exp(-k_{\text{obs}}t)$. Inset: dependence of k_{obs} (extracted from the fits for a series of measurements as in the main plot) on the ascorbate concentrations. (b) Eyring plots for the repair of complexed (green; 7.5 mM HP β -CD; 20 mM **HAsc⁻**) and uncomplexed **ResO•** (black; 5 mM **HAsc⁻**). For further explanation, see the text.

encapsulated. In contrast, a control experiment in methanol/water (10:1, v/v), *i.e.*, in a medium of comparable polarity to that presumed for the cyclodextrin interior,⁴⁴ gave an unambiguous red shift of the narrow absorption band by ~ 4 nm. These findings rule out a noticeable degree of **HAsc⁻** complexation in the measurements of this work.

From the experiments of this section, we can thus conclude that the cyclodextrin–water interface substantially decelerates the repair reaction: the second-order rate constants (k_{repair}), which follow from the fit parameter k_{obs} and the **HAsc⁻** concentration, decrease by a factor of 2–4, depending on the cyclodextrin (see Table 1).

2.3.2 Mechanistic investigations. The direct kinetic measurements of the preceding section have established that cyclodextrin encapsulation invariably decreases the repair rate of **ResO•**. This unambiguous result contrasts markedly with the contradictory information about the influence of cyclodextrins on radical scavenging by complexed **ResOH**, which is the formal back reaction of eqn (2), hence strongly related to the **ResO•** repair. This antioxidative action of **ResOH** encapsulated by cyclodextrins has been addressed experimentally using activity assays^{7,9,15,16} and kinetic measurements.¹⁷ Whereas the DPPH assay showed no influence of the complexation on the scavenging,^{7,9} the ORAC assay in the presence of cyclodextrins suggested an improvement by 80%.^{15,16} However, the prolonged activity in the latter case might simply reflect the increased stability of complexed **ResOH** towards air and light^{4,16} rather than a change in the rate constant of the scavenging proper,^{45,46} that is, of the parameter characterizing the antioxidant activity at a molecular level. The only available kinetic study supports a quite low influence of cyclodextrins on radical scavenging by **ResOH**: even with a methylated cyclodextrin, which is capable of covering a larger part of **ResOH** than an unmodified cyclodextrin, the rate constant of alkoxy radical scavenging decreased only by about 25% compared to that in homogeneous solution.¹⁷

The obviously stronger cyclodextrin effects on **ResO•** scavenging by the co-antioxidant **HAsc⁻** compared to radical scavenging by the antioxidant **ResOH** prompted us to check whether the repair according to eqn (2) undergoes a mechanistic change

when **ResO•** is complexed. Thermodynamically, a concerted process and a sequence of rate-determining electron transfer followed by fast proton transfer are feasible for the proton-coupled electron transfer (for details of this class of reactions, see ref. 47 and 48) of reaction (2).

Our recent study²⁵ on the H/D kinetic isotope effect (KIE) of this reaction in homogeneous solution gave a KIE of 3.9, consistent with the one-step process. To extend this to cyclodextrin-complexed **ResO•**, we chose HP β -CD because this host exhibits the strongest complexation of **ResOH**, the largest effect on the **ResO•** absorption and almost the maximum reduction of k_{repair} , making it the most likely of the four cyclodextrins for a mechanistic turnaround, if the latter were responsible for the observed rate decrease. Fig. 6a compares the **ResO•** repair kinetics in H_2O and D_2O (where all hydroxylic protons in the reactants are replaced by deuterons) with all other experimental parameters identical. The KIE obtained from Fig. 6a, 3.5, is very similar to the KIE that we measured in homogeneous aqueous solution, 3.9,²⁵ indicating that the repair mechanism does not deviate from a one-step process upon cyclodextrin complexation of **ResO•**.

These findings narrow down the mechanistic possibilities to a hydrogen atom transfer (HAT) or a concerted proton–electron transfer (CPET). Both convert the linear fragment $\text{O}\cdot\cdot\text{H}-\text{O}$ into $\text{O}-\text{H}\cdot\cdot\text{O}$, yet with different orbital participation. The hydrogen atom (HAT) or the proton (CPET) travel along the σ orbitals of the old and new bond, but the CPET additionally relies on a π type overlap of the heteroatom lone pairs for the simultaneous shift of the electron.^{48,49} This discrepancy of geometric constraints is tantamount to retaining or losing the free rotation around the σ bonds, and therefore must be reflected by a zero (HAT) or a strongly negative (CPET) contribution to the activation entropy. In both cases, this is overlaid with the same, small and positive, vibrational contribution arising mainly from the frequency differences between the H–O stretching mode in the hydrogen-bonded starting state and the symmetrical $\text{O}\cdot\cdot\text{H}\cdot\cdot\text{O}$ stretching mode in the activated complex, such that in total a small positive activation entropy results for HAT and a significantly negative one for CPET.²⁰



Table 2 Mechanistic studies on the repair of ResO• by ascorbate

| Medium | KIE ^a | $\Delta H^{\ddagger b}/(\text{kJ mol}^{-1})$ | $\Delta S^{\ddagger b}/(\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1})$ | $\Delta G^{\ddagger c}/(\text{kJ mol}^{-1})$ |
|----------------|-------------------|--|---|--|
| Water | 3.9 ²⁵ | 12.6 | -52.2 | 28.2 |
| HP β -CD | 3.5 | 19.1 | -50.6 | 31.7 |

^a H/D kinetic isotope effect. ^b Obtained from the fit parameters of the regression lines displayed in Fig. 6b. ^c Calculated at 298 K.

To obtain the activation parameters, we carried out temperature dependent measurements of the ResO• repair rate both in homogeneous aqueous solution and at the cyclodextrin–water interface (Fig. 6b). For this purpose, HP β -CD is again the most suitable of our cyclodextrins because its room-temperature complexation constant is already the largest by far, yet decreases only by 20% over the temperature interval of the experiments,⁸ as opposed to a factor of 2 for unsubstituted β -CD,⁵ and its high water solubility allowed a trebling of its concentration, thereby ensuring quantitative (>99%) complexation of ResO• at all temperatures.

The Eyring plots of Fig. 6b are linear in both media. The activation parameters were calculated from the regression lines and are summarized in Table 2. The negative activation entropies ΔS^{\ddagger} are consistent with the CPET process for reaction (2). In any case, the numerically and extremely similar (to within 3%) values of ΔS^{\ddagger} clearly establish that the complexation does not entail a mechanistic change, whereas the appreciable difference in the activation enthalpies ΔH^{\ddagger} points to the steric repulsion²³ between the cyclodextrin and (non-complexable) HAsc⁻ as the reason for the deceleration by the macrocycle.

Different localizations of ResOH and its phenoxy radical ResO• within the containers provide a natural rationalization of the disparate kinetic effects. For ResOH, NMR experiments⁴ have shown the centre of its olefinic bond approximately to coincide with the centre of the cyclodextrin, regardless of whether the latter is native or HP-substituted. In consequence, the reactive single phenolic group extends sufficiently far into the aqueous bulk so as to allow almost unrestricted scavenging of radicals •OR (Fig. 7a). However, once this group has been converted into a phenoxy radical, which is significantly less hydrophilic than is -OH because of its inability to function as a hydrogen-bond donor,⁵⁰ the guest ResO• is drawn deeper into

the hydrophobic interior of the host such that the access of the co-antioxidant HAsc⁻ is hindered by its interactions with the cyclodextrin rim (Fig. 7b). This model also explains why a β -cyclodextrin with its wider diameter causes only a slightly smaller deceleration of the ResO• repair than does the corresponding α -cyclodextrin whereas HP substitution, *i.e.*, a dilation of the container in the direction of the long axis of ResO•, has a significantly larger effect.

3 Experimental section

All chemicals were obtained commercially in the highest available purity and used as received (*trans*-resveratrol, >98%, TCI; sodium ascorbate, $\geq 99\%$, Roth; sodium hydrogen phosphate, $\geq 99\%$, Fluka; sodium dihydrogen phosphate, >98%, VEB Laborchemie Apolda; α -cyclodextrin, >98%, TCI; β -cyclodextrin, >99%, TCI; (2-hydroxypropyl)- β -cyclodextrin, molecular weight 1460 g mol⁻¹, Aldrich; (2-hydroxypropyl)- α -cyclodextrin, molecular weight 1180 g mol⁻¹, Aldrich; sodium pyrene-1-sulfonate, $\geq 97\%$, Aldrich; 2-aminopyridine, $\geq 99\%$, Aldrich; *N,N*-dimethylamino-*m*-nitrobenzene, 98%, Alfa Aesar; methanol, $\geq 99.9\%$, Aldrich).

The solvent was either ultrapure Millipore Milli-Q water (specific resistance, 18.2 M Ω cm) or D₂O (99.9% deuteration, Deutero GmbH). The ResOH-containing solutions were always freshly prepared before experiments and stored in the dark to avoid degradation. To ensure the presence of (fully protonated) ResOH only, all measurements were carried out at pH 6.5,²⁵ using a phosphate buffer (general buffer concentration, 6.7 mM) prepared by mixing stock solutions of sodium hydrogen phosphate and sodium dihydrogen phosphate.

Steady-state absorption and fluorescence spectra were recorded using a Shimadzu UV-2102 spectrophotometer and a Perkin Elmer LS 50B spectrometer. Control experiments without ResOH established the absence of absorption or luminescence signals from the cyclodextrins. The fluorescence quantum yields were determined in deaerated solutions to avoid oxygen quenching of the excited standard pyrene-1-sulfonate²⁹ (the fluorescence of ResOH is insensitive to oxygen). The fluorescence spectrometer was calibrated with the standards 2-aminopyridine and

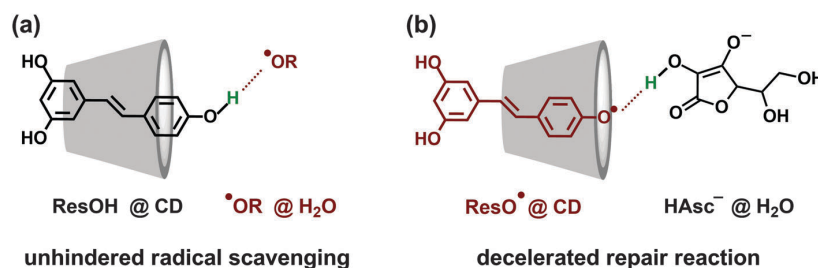


Fig. 7 Structures of the complexed species explaining the observed effects of cyclodextrins on radical scavenging by ResOH and on the repair of ResO•. (a) Confirmed structure⁴ of the ResOH cyclodextrin complex (ResOH@CD) allowing unhindered radical scavenging. (b) Most likely structure, owing to a higher guest hydrophobicity of complexed ResO• (ResO•@CD), in which the phenoxy group is shielded by the cyclodextrin cavity, impeding access of co-antioxidant HAsc⁻ from the aqueous phase. For further details, see the text.



N,N-dimethylamino-*m*-nitrobenzene.⁵¹ The sensitivity factors so obtained were used to correct all emission spectra.

The laser flash photolysis setup featured a frequency-tripled Nd:YAG laser (Continuum Surelite-III, 355 nm, 5 ns pulse width) for excitation and optical detection of the intermediates. A detailed description has been given elsewhere.⁵² All solutions were purged with argon (5.0, Air Liquide) or N₂O (5.0, Air Liquide) for 30 minutes before and for the whole duration of the laser flash photolysis experiments. To avoid the oxidation of the co-antioxidant ascorbate by molecular oxygen,⁵³ the required amount of sodium ascorbate was added in solid form to the already degassed solutions immediately before starting the laser experiments.

Unless otherwise noted, all experiments were carried out at room temperature (297 ± 1 K).

4 Conclusions

These experiments have demonstrated the wealth of information that is accessible by the selective *in situ* generation of the resveratrol phenoxy radical at the precise location of its parent compound, such as within a cyclodextrin cavity, through UV-A photoionization. Because no auxiliary reagent is involved in its production, the repair reaction by ascorbate—a key step for the bioavailability of the famous antioxidant resveratrol—can be observed in isolation, providing unequivocal answers about the factors that govern it. This approach clearly paves the way for investigations of the interactions between other antioxidants across the phase boundaries of microheterogeneous systems.

Acknowledgements

Financial support provided by the Fonds der Chemischen Industrie to C. K. (PhD scholarship) is gratefully acknowledged.

References

- B. B. Aggarwal and S. Shishodia, *Resveratrol in health and disease*, CRC Press, Boca Raton, 1st edn, 2005.
- P. Farris, J. Krutmann, Y.-H. Li, D. McDaniel and Y. Krol, *J. Drugs Dermatol.*, 2013, **12**, 1389–1394.
- B.-Y. Chen, C.-H. Kuo, Y.-C. Liu, L.-Y. Ye, J.-H. Chen and C.-J. Shieh, *J. Nat. Prod.*, 2012, **75**, 1810–1813.
- V. Bertacche, N. Lorenzi, D. Nava, E. Pini and C. Sinico, *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.*, 2006, **55**, 279–287.
- J. M. López-Nicolás and F. García-Carmona, *Food Chem.*, 2008, **109**, 868–875.
- C. Lucas-Abellán, M. I. Fortea, J. A. Gabaldón and E. Núñez-Delicado, *Food Chem.*, 2008, **111**, 262–267.
- Z. Lu, B. Cheng, Y. Hu, Y. Zhang and G. Zou, *Food Chem.*, 2009, **113**, 17–20.
- Z. Lu, R. Chen, H. Liu, Y. Hu, B. Cheng and G. Zou, *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.*, 2009, **63**, 295–300.
- S. Sapino, M. E. Carloti, G. Caron, E. Ugazio and R. Cavalli, *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.*, 2009, **63**, 171–180.
- H. Li, X. Xu, M. Liu, D. Sun and L. Li, *Thermochim. Acta*, 2010, **510**, 168–172.
- J. M. López-Nicolás and F. García-Carmona, *Food Chem.*, 2010, **118**, 648–655.
- E. Troche-Pesqueira, I. Pérez-Juste, A. Navarro-Vázquez and M. M. Cid, *RSC Adv.*, 2013, **3**, 10242–10250.
- J. Chaudière and R. Ferrari-Iliou, *Food Chem. Toxicol.*, 1999, **37**, 949–962.
- J. E. Packer, T. F. Slater and R. L. Wilson, *Nature*, 1979, **278**, 737–738.
- C. Lucas-Abellán, M. T. Mercader-Ros, M. P. Zafrilla, M. I. Fortea, J. A. Gabaldón and E. Núñez-Delicado, *J. Agric. Food Chem.*, 2008, **56**, 2254–2259.
- C. Lucas-Abellán, M. T. Mercader-Ros, M. P. Zafrilla, J. A. Gabaldón and E. Núñez-Delicado, *Food Chem. Toxicol.*, 2011, **49**, 1255–1260.
- M. Ishikawa, Y. Sueishi, N. Endo, S. Oowada, M. Shimmei, H. Fujii and Y. Kotake, *Int. J. Chem. Kinet.*, 2012, **44**, 598–603.
- E. Niki, J. Tsuchiya, R. Tanimura and Y. Kamiya, *Chem. Lett.*, 1982, 789–792.
- R. H. Bisby and A. W. Parker, *FEBS Lett.*, 1991, **290**, 205–208.
- R. H. Bisby and A. W. Parker, *Arch. Biochem. Biophys.*, 1995, **317**, 170–178.
- W. Gregor, G. Grabner, C. Adelwöhrer, T. Rosenau and L. Gille, *J. Org. Chem.*, 2005, **70**, 3472–3483.
- K. Mukai, S. Mitani, K. Ohara and S. Nagaoka, *Free Radical Biol. Med.*, 2005, **38**, 1243–1256.
- S. Nagaoka, T. Kakiuchi, K. Ohara and K. Mukai, *Chem. Phys. Lipids*, 2007, **146**, 26–32.
- J.-G. Fang, M. Lu, Z.-H. Chen, H.-H. Zhu, Y. Li, L. Yang, L.-M. Wu and Z.-L. Liu, *Chem. – Eur. J.*, 2002, **8**, 4191–4198.
- C. Kerzig, S. Henkel and M. Goetz, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, **17**, 13915–13920.
- H. A. Benesi and J. H. Hildebrand, *J. Am. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 2703–2707.
- M. Deak and H. Falk, *Monatsh. Chem.*, 2003, **134**, 883–888.
- I. Džeba, T. Pedzinski and B. Mihaljević, *J. Photochem. Photobiol., A*, 2015, **299**, 118–124.
- C. Bohne, E. B. Albuin and J. C. Scaiano, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**, 4226–4231.
- R. Simkovitch and D. Huppert, *J. Phys. Chem. B*, 2015, **119**, 11684–11694.
- S. J. Strickler and R. A. Berg, *J. Chem. Phys.*, 1962, **37**, 814–822.
- J. Mohanty and W. M. Nau, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2004, **3**, 1026–1031.
- G. L. Duveneck, E. V. Sitzmann, K. B. Eisenthal and N. J. Turro, *J. Phys. Chem.*, 1989, **93**, 7166–7170.
- J. W. T. Spinks and R. J. Woods, *An Introduction to Radiation Chemistry*, Wiley, New York, 2nd edn, 1976.
- U. Lachish, A. Shafferman and G. Stein, *J. Chem. Phys.*, 1976, **64**, 4205–4211.
- M. Goetz and C. Kerzig, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2012, **51**, 12606–12608.
- D. La Mendola, S. Sortino, G. Vecchio and E. Rizzarelli, *Helv. Chim. Acta*, 2002, **85**, 1633–1643.



- 38 I. P. Pozdnyakov, L. Guo, E. M. Glebov, F. Wu, V. F. Plyusnin, V. P. Grivin and N. Deng, *High Energy Chem.*, 2011, **45**, 214–221.
- 39 V. A. Salomatova, I. P. Pozdnyakov, V. V. Yanshole, F. Wu, V. P. Grivin, N. M. Bazhin and V. F. Plyusnin, *J. Photochem. Photobiol., A*, 2014, **274**, 27–32.
- 40 S. Monti and S. Sortino, *Chem. Soc. Rev.*, 2002, **31**, 287–300.
- 41 S. Stojanović and O. Brede, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2002, **4**, 757–764.
- 42 Y. L. Loukas, V. Vranka and G. Gregoriadis, *Pharm. Sci.*, 1996, **2**, 523–527.
- 43 J. W. Park, Fluorescence Methods for Studies of Cyclodextrin Inclusion Complexation and Excitation Transfer in Cyclodextrin Complexes, in *Cyclodextrin Materials Photochemistry, Photophysics and Photobiology*, ed. A. Douhal, Elsevier, Amsterdam, 2006, pp. 1–26.
- 44 B. D. Wagner, The Effects of Cyclodextrins on Guest Fluorescence, in *Cyclodextrin Materials Photochemistry, Photophysics and Photobiology*, ed. A. Douhal, Elsevier, Amsterdam, 2006, pp. 27–59.
- 45 E. Niki, *Free Radical Biol. Med.*, 2010, **49**, 503–515.
- 46 Y. Takahashi, K. Ichimori, M. Okano and H. Goto, *J. Clin. Biochem. Nutr.*, 2015, **56**, 105–110.
- 47 D. R. Weinberg, C. J. Gagliardi, J. F. Hull, C. F. Murphy, C. A. Kent, B. C. Westlake, A. Paul, D. H. Ess, D. G. McCafferty and T. J. Meyer, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 4016–4093.
- 48 J. J. Warren, T. A. Tronic and J. M. Mayer, *Chem. Rev.*, 2010, **110**, 6961–7001.
- 49 J. M. Mayer, D. A. Hrovat, J. L. Thomas and W. T. Borden, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 11142–11147.
- 50 R. C. Guedes, K. Coutinho, B. J. Costa Cabral and S. Canuto, *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**, 4304–4310.
- 51 K. Suzuki, A. Kobayashi, S. Kaneko, K. Takehira, T. Yoshihara, H. Ishida, Y. Shiina, S. Oishi and S. Tobita, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2009, **11**, 9850–9860.
- 52 C. Kerzig and M. Goez, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16**, 25342–25349.
- 53 M. B. Davies, J. Austin and D. A. Partridge, *Vitamin C: Its Chemistry and Biochemistry*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1st edn, 1991.



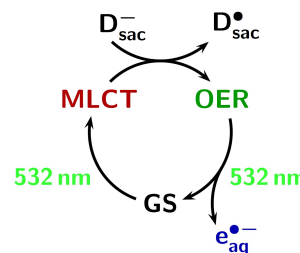
8.5 Publikation E

An All-Green Catalytic Cycle of Aqueous Photoionization

By Martin Goez,* Christoph Kerzig and Robert Naumann

Abstract: Hydrated electrons are highly aggressive species that can force chemical transformations of otherwise unreactive molecules such as the reductive detoxification of halogenated organic compounds. We present the first example of the sustainable production of hydrated electrons through a homogeneous catalytic cycle driven entirely by green light (532 nm, coinciding with the maximum of the terrestrial solar spectrum). The catalyst is a metal complex serving as a container for a radical anion. This active center is generated from a ligand through quenching by a sacrificial electron donor, is shielded by the complex such that it stores the energy of the photon for much longer than a free radical anion could, and is finally ionized by another photon to regenerate the ligand and recover the starting complex quantitatively. The sacrificial donor can be a bioavailable reagent such as ascorbic acid.

Graphical Abstract: Green light and a cheap, even bioavailable, sacrificial donor produce hydrated electrons in the displayed catalytic cycle. The catalyst is a popular metal complex functioning as a container for a radical anion. The cycle could open a pathway toward the solar-driven reductive detoxification of halogenated organic waste. $D_{\text{sac}}^- = \text{MeOPhO}^-$; $D_{\text{sac}}^\bullet = \text{MeOPhO}^\bullet$; $\text{MLCT} = [\text{Ru}^{\text{III}}\text{bpy}_2(\text{bpy}^{\bullet-})]^{2+}$; $\text{OER} = [\text{Ru}^{\text{II}}\text{bpy}_2(\text{bpy}^{\bullet-})]^+$; $\text{GS} = [\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$; $\text{bpy} = 2,2'$ -bipyridine.



DOI: 10.1002/anie.201405693

*Prof. Dr. Martin Goez, Christoph Kerzig, Robert Naumann, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Institut für Chemie, Kurt-Mothes-Str. 2, D-06120 Halle (Saale), Germany.
E-mail: martin.goez@chemie.uni-halle.de

8.6 Publikation F



PCCP

PAPER

View Article Online

View Journal | View Issue



Cite this: *Phys. Chem. Chem. Phys.*,
2014, 16, 25342

Highly efficient green-light ionization of an aryl radical anion: key step in a catalytic cycle of electron formation†

Christoph Kerzig and Martin Goez*

A sustainable generation of hydrated electrons with green light would allow solar-driven applications of this potent reductant, such as the detoxification of halogenated organic waste. Using two-color laser flash photolysis, we have studied the photoionizations of the 1,5-naphthalene disulfonate radical anion and triplet with 532 nm as well as 355 nm. The radical anion is prepared by reducing the triplet with the bioavailable ascorbate monoanion under physiological conditions; its photoionization recovers the starting substrate, so turns the reaction sequence into a catalytic cycle. A comparison of the four ionizations suggests that their efficiency is strongly influenced by the electronic configuration of the state ejecting the electron. The quantum yield for ionizing the radical anion with 532 nm (0.27) is at least four times higher than for the very few known examples of such green-light ionizations and comparable to the most efficient UV ionizations known to date, so this system might represent a breakthrough towards the "green" production of hydrated electrons.

Received 16th September 2014,
Accepted 16th October 2014

DOI: 10.1039/c4cp04156a

www.rsc.org/pccp

1 Introduction

Aqueous photoionizations hold great promise because they permit a controlled release under natural or even physiological conditions of the hydrated electron $e_{aq}^{\bullet-}$, a species that is as strong and reactive a reductant as activated alkali metals and has a natural life long enough for bimolecular attacks on additives.¹ These unique properties of $e_{aq}^{\bullet-}$ have already been put to use under laboratory conditions for the efficient degradation of chlorinated^{2,3} and even fluorinated⁴ organics, which characteristically are toxic, yet extremely persistent, so accumulate in the environment. Hence, the optimization of photoionizations with respect to the quantum yields and operating wavelengths could eventually result in applications of $e_{aq}^{\bullet-}$ on a larger scale, for instance, for the reductive detoxification of organic pollutants.

With that ultimate aim in mind, solar-driven photoionizations appear most desirable. Thermodynamically, however, electron detachment from a stable compound by a single photon demands wavelengths in the UV region, where the intensity of the terrestrial solar spectrum sharply drops. In direct consequence of that energetic aspect, a highly excited state of the substrate is involved,

and as long as that state is still a bound or resonance state,⁵ electron ejection thus has to compete with extremely fast radiationless deactivation. That argument can rationalize why even at 266 nm, which supplies ample photon energy but is completely absorbed by the ozone layer, the quantum yields of reported monophotonic ionizations never exceed 30% and are often more than an order of magnitude lower.^{6–9}

Simultaneously meeting the energetic requirement and avoiding a highly excited state with its associated short life seems only possible by using two photons of lower energy in succession and storing the energy of the first photon in an intermediate that is not an excited state. This concept is substantiated by our repeated observation that radical anions of ketones and quinones exhibit five- to ten-fold higher photoionization quantum yields than the corresponding triplets.^{10–14} A further advantage of these chemical intermediates is the absence of photophysical deactivation, tantamount to an intrinsically longer life, which maximizes the probability of absorbing the ionizing photon even at low photon fluxes. What finally singles out radical anions as special is the fact that their ionization regenerates their parent compounds, which turns the whole reaction sequence, absorption – reductive quenching by a sacrificial donor – absorption, into a catalytic cycle, so in principle allows the production of unlimited amounts of $e_{aq}^{\bullet-}$ without consumption of the photoactive substrate.

The following considerations apply to the optimization of such a cycle: because the quantum yield of excitation is always unity, the first photon may lie in the UV range, but the color of

Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Institut für Chemie, Kurt-Mothes-Str. 2, D-06120 Halle (Saale), Germany. E-mail: martin.goez@chemie.uni-halle.de

† Electronic supplementary information (ESI) available: Experimental details, absorption spectra and properties of the relevant chemical species. See DOI: 10.1039/c4cp04156a



the ionizing photon should be optimally matched to the solar spectrum,¹⁵ that is, should ideally be green. The latter in turn calls for an energy-rich radical anion, as the energy of a green photon (2.33 eV at 532 nm) falls slightly short of the formation energy of $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ (2.77 V vs. NHE).¹ To maximize the radical anion yield, the excited substrate should undergo efficient intersystem crossing to the triplet state, because that state can be quenched with much lower donor concentrations owing to its longer life and produces a triplet radical-ion pair, for which reverse electron transfer is spin-forbidden.¹⁶ The donor, being the only species consumed in the cycle, should be inexpensive and preferentially bioavailable; ideally, it should quench under physiological conditions. Lastly, the ionization step itself should be monophotonic because otherwise two photons would have to impinge on the radical anion within nanoseconds, which can only be achieved by pulsed laser illumination.

All these criteria are fulfilled by the system that we have investigated in this work, using two-color laser flash photolysis. The substrate chosen is the water-soluble 1,5-naphthalene disulfonate (NDS^{2-}), which efficiently forms a high-energy triplet state $^3\text{NDS}^{2-}$ (quantum yield, 0.88; triplet energy, 2.58 eV)¹⁷ upon excitation with 308 nm. As we have found, the triplet is quenched by the ascorbate monoanion (HAsc^-) at neutral pH to give the radical anion $\text{NDS}^{\bullet 3-}$. Because that aryl radical anion is more energy-rich by at least 60 kJ mol⁻¹ than the carbonyl radical anions reported on earlier by us,^{10,11,18} which required near-UV light for their ionization, it appears as an ideal candidate for an ionization with green light.

2 Results and discussion

2.1 Reaction mechanism

Fig. 1a displays the concentration traces of the reaction products $\text{NDS}^{\bullet 3-}$ and $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ in a representative two-color laser flash photolysis experiment on our substrate NDS^{2-} in the presence

of the quencher HAsc^- . The protocol for obtaining these concentrations is described in Section S2.5 of the ESI.†

The function of the first laser pulse (308 nm) is to convert the substrate into its triplet state $^3\text{NDS}^{2-}$; at the pulse intensity selected by us that conversion is maximized (15%) while the undesired UV ionization of the excited naphthalene¹⁹ during that pulse is minimized (0.3%). The ensuing interpulse delay serves to accumulate the radical anion $\text{NDS}^{\bullet 3-}$ through the quenching of $^3\text{NDS}^{2-}$ by HAsc^- ; we chose that waiting period and the quencher concentration for optimum concentrations of $\text{NDS}^{\bullet 3-}$ at the moments the two lasers fire (as high as possible at the start of the second pulse, to enhance the sensitivity; as low as possible during the first pulse, to suppress a photoionization of the radical anion already by that pulse). The second laser pulse (532 nm) finally brings about a green-light ionization of the radical anion on a large scale, as is evidenced in Fig. 1a by the bleaching of more than 50% of $\text{NDS}^{\bullet 3-}$ accompanied by the formation of the same amount of $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$.

No electrons are produced in control experiments without radical anions, that is, when the quencher or the first laser pulse are absent. The radical anions are also the only species converted by the second flash: besides them, only the triplet would absorb at 532 nm (for all spectra, see Section S2 of the ESI†) but features a significantly lower molar absorption coefficient and has largely vanished at the end of the interpulse delay. All these findings are in perfect accordance with the catalytic cycle of photoionization of Fig. 1b.

2.2 Radical anion formation and decay

As has emerged, the photoionizable radical anion $\text{NDS}^{\bullet 3-}$ is the key species in the catalytic cycle of Fig. 1b. To prepare $\text{NDS}^{\bullet 3-}$, we used reductive quenching of the triplet $^3\text{NDS}^{2-}$ by the ascorbate monoanion (HAsc^- (eqn (1))

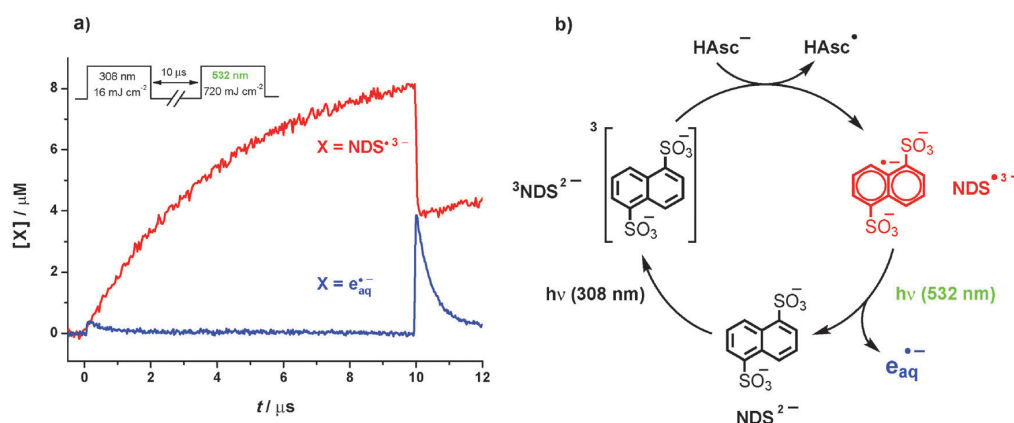


Fig. 1 Green-light photoionization of $\text{NDS}^{\bullet 3-}$. (a) Concentrations of $\text{NDS}^{\bullet 3-}$ (red) and $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ (blue) during a two-pulse laser flash photolysis experiment on a deoxygenated aqueous solution of 1.4×10^{-4} M NDS^{2-} and 2 mM HAsc^- at pH 7.6 with the pulse scheme shown as the inset. The small amount of $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ produced by the first flash is due to a side reaction (UV photoionization of the excited substrate); the $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ yield through green-light ionization of the radical anion by the second flash is higher by one order of magnitude. (b) Cyclic photoionization mechanism for NDS^{2-} in the presence of HAsc^- acting as electron donor. For further details, see text and ESI.†



Our attempts to follow that reaction by monitoring the concentrations of its products were obstructed by the subsequent protonation of $\text{NDS}^{\bullet 3-}$, which removes its absorptions in the visible region and changes the UV absorptions in the range suitable for observing HAsc^{\bullet} . That protonation is mechanistically complex, fast enough to modify the buildup of $\text{NDS}^{\bullet 3-}$ in Fig. 1a, and not suppressible by a faster quenching and a shorter interpulse delay because we already used the maximum concentration of HAsc^- compatible with homogeneous absorption of the initial 308 nm laser pulse.

In contrast, the triplet provides a reliable observable for investigating the quenching. At the maximum of its visible band, 440 nm, the only other absorbing species is $\text{NDS}^{\bullet 3-}$, and the latter in turn has a band centered at 725 nm, where all other species are transparent (compare, the spectra in Section S2 of the ESI†). Hence, the triplet decay is accessible from traces recorded at 440 nm and 725 nm with all other experimental parameters unchanged: the contribution of $\text{NDS}^{\bullet 3-}$ to the 440 nm trace is obtained by multiplying the 725 nm trace with the ratio of molar absorption coefficients ($\epsilon_{440}/\epsilon_{725} = 1.36$), and subtracting it from the 440 nm trace extracts the pure triplet signal with optimum sensitivity and regardless of how the concentration of $\text{NDS}^{\bullet 3-}$ is affected by its protonation. Fig. 2a illustrates that separation, which we found to isolate a first-order decay in accordance with eqn (1).

To determine the quenching rate constant k_q , we repeated that procedure with different quencher concentrations and analyzed the concentration dependence of the triplet lifetime (Fig. 2b, main plot and inset). The Stern–Volmer plot is linear, indicating purely dynamic quenching, with a Stern–Volmer constant of $2.70 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$; with the unquenched lifetime of $57.5 \mu\text{s}$ under our experimental conditions, a quenching rate constant of $4.7 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ thus results.

The reduction of ${}^3\text{NDS}^{2-}$ by HAsc^- is rather slow, considering that photoinduced electron transfer reactions are frequently

diffusion-controlled. An explanation is provided by its Gibbs energy ΔG° ,²⁰ in eV (eqn (2)),

$$\Delta G^\circ = E^\circ(\text{HAsc}^\bullet/\text{HAsc}^-) - E^\circ(\text{NDS}^{2-}/\text{NDS}^{\bullet 3-}) - \Delta E_{0,0} + w_p - w_r \quad (2)$$

With the standard potentials E° for reduction of the donor radical and the acceptor (+0.30 V²¹ and -1.97 V ,²² both vs. NHE) and the triplet energy ($E_{0,0} = 2.58 \text{ eV}$),^{17,23} the distance-independent base value of ΔG° is calculated to be -0.31 eV , to which the reactant Coulombic term $-w_r$ has to be added (the counterpart for the products, w_p , is zero because HAsc^\bullet is uncharged). As w_r amounts to $(0.36 \text{ eV})/a$ when the reaction distance a is specified in ångström units, a negligible contribution of about -0.05 eV is expected using a typical distance¹⁶ of 7 \AA . The slow rate should thus reflect the low exergonicity of the reaction. Consistent with the involvement of a highly charged activated complex there is a remarkable acceleration of the quenching with increasing ionic strength of the solution (kinetic salt effect):²⁴ upon addition of only 75 mM of sodium chloride, we observed a doubling of k_q .

Despite the moderate value of k_q , the triplet is still quenched efficiently by fairly low donor concentrations because its natural life is so long. The half-quenching concentration of HAsc^- is as small as $370 \mu\text{M}$, and the degree of quenching rises to 85% under the conditions of Fig. 1a. However, a significant fraction of quenching events does not yield free radical anions of our substrate. As Fig. 3a shows, the concentration trace for $\text{NDS}^{\bullet 3-}$ is describable by a formation with the same rate as the triplet decay but an efficiency η of only 0.56, and by a subsequent slow decrease with a half life of $25 \mu\text{s}$.

The unexpectedly low η might be caused by two different reactions of the spin-correlated radical pair $\text{NDS}^{\bullet 3-}\text{HAsc}^\bullet$ (eqn (3)), which is the initial product of electron-transfer quenching of the triplet. The pair is born with the multiplicity of its precursors, so in a triplet state. Escape from the cage

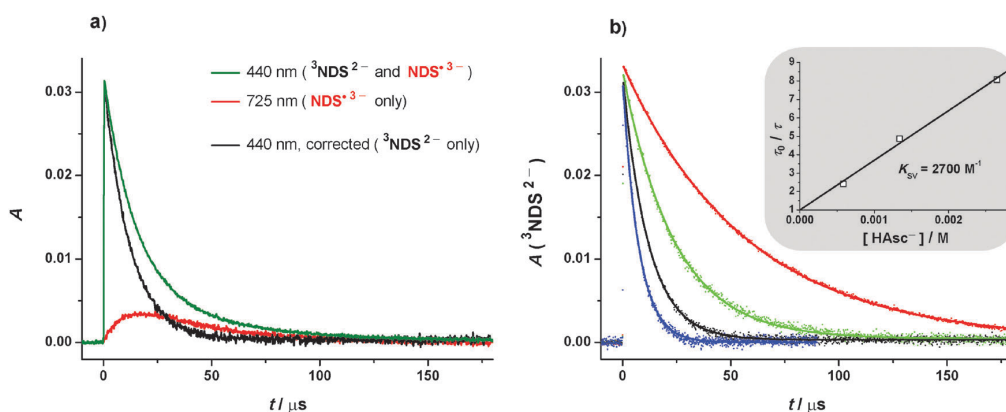


Fig. 2 (a) Extracting the pure triplet signal at 440 nm (black) from experimental absorption traces at 440 nm (green) and 725 nm (red) by weighing the latter trace with the factor 1.36 and subtracting the result from the former trace. Experimental conditions, laser flash photolysis (308 nm, 4.5 mJ cm^{-2}) of an N_2O -saturated solution of $1.4 \times 10^{-4} \text{ M}$ NDS^{2-} quenched with 1.34 mM HAsc^- . (b) Influence of the concentration of HAsc^- on the lifetime τ of ${}^3\text{NDS}^{2-}$. Main plot, ${}^3\text{NDS}^{2-}$ decays without (red) and with HAsc^- (light green, 0.59 mM ; black, 1.34 mM ; blue, 2.65 mM) obtained by the method shown in subfigure a, with all other parameters the same as there; dots, experimental data; solid lines, best-fit functions given by $A_0 \times \exp[-t/\tau]$. Inset, Stern–Volmer plot based on the lifetimes τ determined in the main plot, with the unquenched lifetime τ_0 . For further details, see text.



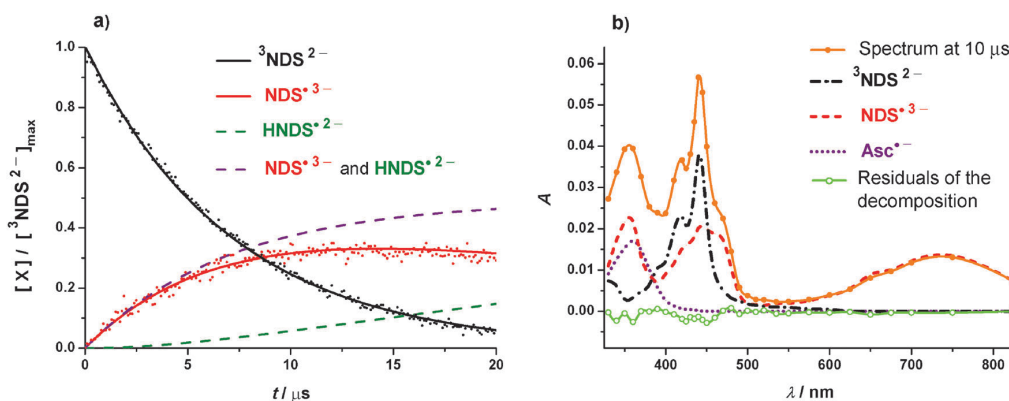
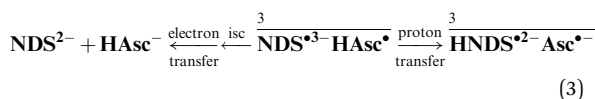


Fig. 3 Radical anion formation and decay in the quenching of ${}^3\text{NDS}^{2-}$ by HAsc^- under the conditions of Fig. 1a but with 2.65 mM of HAsc^- . (a) Measured and simulated concentration traces for species X, normalized to the initial triplet concentration. Black and red dots, experimental data points for the triplet and the radical anion; black solid line, fit of $\exp[-k_1 t]$ to the triplet decay, best-fit parameter $k_1 = 1.42 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$; red solid line, fit of $R(t)$, $R(t) = \eta \frac{k_1}{k_1 - k_2} (\exp[-k_2 t] - \exp[-k_1 t])$ to the radical-anion curve with k_1 fixed at the previous value, best-fit parameters $\eta = 0.56$ and $k_2 = 2.8 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$; purple dashed line, calculated concentration $S(t)$ of unprotonated plus protonated radical anion, *i.e.*, $S(t) = \eta(1 - \exp[-k_1 t])$; dark green dashed line, calculated concentration trace for the protonated radical anion, *i.e.*, difference between the two preceding curves. At 10 μs , the concentration ratio $S(t)/R(t)$, *i.e.*, of the substrate-derived radicals in all their forms and in the form of the radical anion only, is 1.2 with the best-fit parameters given above. (b) Kinetic spectrum at 10 μs after the 308 nm pulse (orange solid line and filled dots); contributions of ${}^3\text{NDS}^{2-}$ (black dash-dotted line), $\text{NDS}^{\bullet 3-}$ (red dashed line), and $\text{Asc}^{\bullet -}$ (purple dotted line); residuals of the decomposition (light green solid line and open dots). Further explanation, see text.

affords the desired free radicals $\text{NDS}^{\bullet 3-}$ but has to compete with two geminate processes: reverse electron transfer leads back to the starting materials but is only possible after intersystem crossing, whereas in-cage proton transfer transforms the primary pair into a secondary one that is no longer capable of releasing $\text{NDS}^{\bullet 3-}$; in ketone–amine systems we have already studied such transformations,²⁵ which are not subject to any spin restrictions and occur within the spin-correlated life of the pairs, that is, on a subnanosecond timescale.



The decomposition into components of the transient spectrum displayed in Fig. 3b rules out the proton-transfer pathway and sustains the electron-transfer route. First, a sharp peak centered at about 340 nm, which has been observed for the protonated radical anions of naphthalene and naphthalene-2-sulfonate,^{26,27} would be expected for $\text{HNDS}^{\bullet 2-}$ but is not yet noticeable at the post-flash delay used in Fig. 3b; because the in-cage proton transfer would have to yield that transient in approximately the same amount as $\text{NDS}^{\bullet 3-}$ to be consistent with the observed η , that signal should have been quite prominent. Second, the 1 : 1 concentration ratio between $\text{Asc}^{\bullet -}$ (which is the only observable form of the free ascorbate-derived radicals; see Section S2.4 of the ESI†) and $\text{NDS}^{\bullet 3-}$ imposed by the primary quenching remains unchanged by back electron transfer, whereas in-cage proton transfer as well as protonation of free $\text{NDS}^{\bullet 3-}$ increase that ratio by removing $\text{NDS}^{\bullet 3-}$ without influencing the concentration of $\text{Asc}^{\bullet -}$. Under the experimental conditions of Fig. 3b, the protonation of free $\text{NDS}^{\bullet 3-}$ alone

accounts for a ratio $[\text{Asc}^{\bullet -}] : [\text{NDS}^{\bullet 3-}]$ of 1.2 (see, figure caption). That value would not alter if the observed η were due to electron return, but would have to rise to 2.1 if in-cage proton transfer were responsible. By decomposing the spectrum as shown in Fig. 3b, we determined a ratio of 1.2, which unambiguously identifies the back electron transfer as the reason for the low η .

As a corollary, intersystem crossing of $\text{NDS}^{\bullet 3-} \text{HAsc}^{\bullet}$ by the radical-pair mechanism²⁸ must be unusually fast, which might reflect a substantial increase of the g value by the sulfonation. On the other hand, in view of the thermodynamic instability of aryl radical anions in water (the pK_a values of the corresponding acids are significantly larger than 14),^{29,30} the protonation of $\text{NDS}^{\bullet 3-}$ is surprisingly slow. Both processes are certainly undesirable because they reduce the overall quantum yield but they do not necessarily compromise the stability of the system: the former quantitatively regenerates the substrate, while the latter is slow enough to be rendered unimportant at our light intensities, where $\text{NDS}^{\bullet 3-}$ is photoionized much faster than it can be protonated.

2.3 Green-light photoionization

To check whether the photoionization of $\text{NDS}^{\bullet 3-}$ is accompanied by side reactions, we recorded kinetic spectra as in Fig. 3b also after the second laser pulse, which gave no indication whatsoever for the presence of any other species besides those included in the mechanism of Fig. 1b. We take this as evidence that ionization is the only chemical reaction pathway of excited $\text{NDS}^{\bullet 3-}$. Based on these findings, we determined the molar absorption coefficient of $\text{NDS}^{\bullet 3-}$ relative to that of $\text{e}_{\text{aq}}^{\bullet -}$, that is, by comparing bleaching and electron formation (see, Section S2.3 of the ESI†). That calibration eliminates all errors due to uncertainties of the optical path length and imperfections of



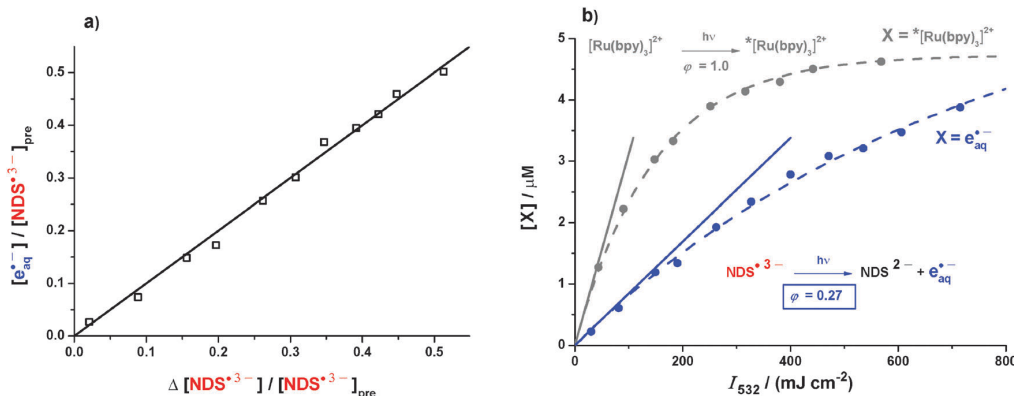
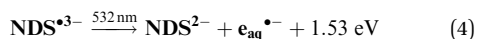


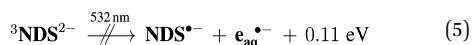
Fig. 4 Intensity dependent measurements of the green-light ionization of $\text{NDS}^{\bullet 3-}$. (a) $\text{e}_{\text{aq}}^{\bullet -}$ formation as a function of $\text{NDS}^{\bullet 3-}$ bleaching at different intensities of the ionizing laser pulse; other experimental parameters as in Fig. 1a. $[\text{NDS}^{\bullet 3-}]_{\text{pre}}$ is the prepulse concentration of the radical anion. (b) Relative actinometry with $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ as standard. Filled circles, intensity dependences of $\text{e}_{\text{aq}}^{\bullet -}$ formation from $\text{NDS}^{\bullet 3-}$ (blue) and MLCT formation from $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (gray). Initial absorbance of both solutions at 532 nm, $4.0 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$. The dashed lines are the best-fit functions $[X]_{\text{max}}(1 - \exp[-aI_{532}])$ with the maximum concentration $[X]_{\text{max}}$ and the fit parameter a . Solid lines, initial slopes $a/[X]_{\text{max}}$, with the photoionization quantum yield given by their ratio, 0.27. Further details, see text.

the excitation homogeneity. With the molar absorption coefficient so obtained the equality of one radical anion being consumed per one electron produced holds at any laser intensity, as the mechanism of Fig. 1b demands; this is established by the plot of Fig. 4a.

The dependence of the electron yield on the intensity of the green laser flash can be seen in Fig. 4b. It evidently features a linear low-intensity regime with a straight-line extrapolation to the origin,³¹ so identifies the green-light ionization of the radical anion as monophotonic. This is also very plausible because for that reaction, eqn (4), the sum of the photon energy (2.33 eV at 532 nm) and the energy gain by the recovery of the substrate from the radical anion (1.97 eV)²² greatly surpasses the formation energy of $\text{e}_{\text{aq}}^{\bullet -}$ (2.77 eV),¹



The same considerations help rationalize why the triplet is not ionized with green light according to eqn (5) despite a weak absorption at 532 nm: triplet energy (2.58 eV)¹⁷ plus photon energy barely outweigh the energetic requirements for the oxidation of the substrate ($E^\circ(\text{NDS}^{\bullet -}/\text{NDS}^{2-}) = 2.03 \text{ eV}$ vs. NHE)³² and the formation of $\text{e}_{\text{aq}}^{\bullet -}$,



We measured the photoionization quantum yield of $\text{NDS}^{\bullet 3-}$ by relative actinometry with ruthenium(tris)bipyridine as the reference. Upon green-light excitation, $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ quantitatively produces a luminescent metal-to-ligand charge-transfer excited state MLCT,³³ which does not decompose even at the highest laser intensities accessible with our setup;³⁴ obtaining the MLCT concentration from the luminescence is straightforward because the system is easily driven so near to complete conversion to MLCT that a reliable calibration curve can be recorded. To this end, Fig. 4b also includes the results of

variable-intensity laser flash photolysis on a solution of $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ at the same optical density at 532 nm as $\text{NDS}^{\bullet 3-}$.

The ratio of initial slopes of the two intensity dependences, for $\text{e}_{\text{aq}}^{\bullet -}$ formation from $\text{NDS}^{\bullet 3-}$ and for MLCT formation from $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, directly gives the quantum yield for green-light ionization of $\text{NDS}^{\bullet 3-}$; saturation effects are absent in this low-intensity range, and as with the above determination of the molar absorption coefficient of $\text{NDS}^{\bullet 3-}$, the comparison method cancels excitation imperfections. The obtained quantum yield ϕ_{532} of 0.27 outperforms the highest ever reported for a monophotonic ionization in the green (the doubly deprotonated terephthalate radical anion, 0.07)³⁵ by as much as a factor of four.

2.4 UV photoionization

By using 355 nm instead of 532 nm we add 1.17 eV to the photon energy, making the photoionization of the triplet in the UV nearly as exergonic as that of the radical anion in the green (1.28 eV vs. 1.53 eV, compare eqn (4) and (5)), and likewise raising the exergonicity of the radical anion photoionization to as much as 2.70 eV. Yet, the absence of thermodynamic restrictions does not remove the disparity of the ionization efficiencies, as is evidenced by Fig. 5.

Fig. 5a compares kinetic traces recorded during 355 nm photoionization of the triplet and of the radical anion, where we applied the photoionizing pulses with intensities compensating for the different absorptions of $^3\text{NDS}^{2-}$ and $\text{NDS}^{\bullet 3-}$. Although the same absolute amount of each intermediate is thus excited, the bleaching is seen to be about five times larger in the case of the radical anion. To ensure that this effect is not caused by the formation of an absorbing product in the triplet photoionization, we performed that experiment in strongly basic solution (at pH 12.3), where the formal radical cation $\text{NDS}^{\bullet -}$ of the substrate is rapidly scavenged by hydroxide ions to give a species that is transparent in the visible range.¹⁹



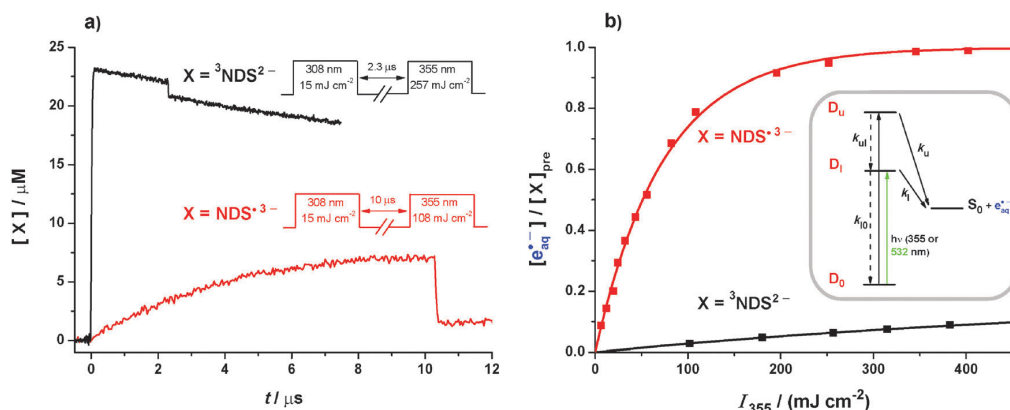


Fig. 5 355 nm photoionization of ³NDS²⁻ (black) and NDS³⁻ (red). In the experiments on ³NDS²⁻, the pH was 12.3; in the experiments on NDS³⁻, the donor concentration was 2.1 mM; all other parameters were as in Fig. 1a except for the pulse sequences given in subfigure 5a. (a) Experimental concentration traces and pulse sequences. (b) Main plot, electron concentrations normalized to the prepulse concentration of the respective electron precursor X as functions of the intensity I_{355} of the ionizing pulse. Inset, kinetic scheme for radical-anion photoionization through two adjacent autoionizing states D_u and D_l . Further explanation, see text.

Kinetic spectra recorded before and after the bleaching were identical, and their decay characteristics were also unchanged. Further control experiments showed that the donor-derived radical anion $\text{Asc}^{\bullet-}$ is inert at 355 nm. Hence, the observed bleaching difference reflects a difference in the quantum yields.

Bleaching of ³NDS²⁻ and NDS³⁻ is accompanied by electron formation; in both cases, the amount of $\text{e}_{\text{aq}}^{\bullet-}$ produced equalled the amount of the precursor destroyed within 1%. The intensity dependences are displayed in Fig. 5b. In the experiments on the radical anion, a small correction ($\leq 5\%$) had to be applied to take into account the triplet still present at the moment of the ionizing pulse (compare Fig. 3a). For the determination of the photoionization quantum yields, we again used relative actinometry with $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ as the standard. The MLCT state of $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ is itself photoionized at 355 nm but that process becomes only noticeable at higher pulse energies;³⁴ by restricting the actinometry to the low-energy regime, we obtained photoionization quantum yields ϕ_{355} at 355 nm of 0.08 for the triplet and 0.42 for the radical anion.

Whereas ϕ_{355} for the triplet and ϕ_{532} for the radical anion are the true quantum yields ϕ_1 for electron detachment from the lowest autoionizing state of the respective intermediate, ϕ_{355} for the radical anion is a compound quantity comprising direct electron ejection from the upper state D_u with the true quantum yield ϕ_u and indirect ejection from the lower state D_l reached by radiationless deactivation (see the spectra in Section S2 of the ESI[†]). That situation can be analyzed with the kinetic scheme given as the inset of Fig. 5b. Setting up the photokinetic equations in the usual way and rearranging leads to eqn (6) for ϕ_u ,

$$\phi_u = \frac{\phi_{355} - \phi_{532}}{1 - \phi_{532}} \quad (6)$$

Inserting the experimental quantities gives 0.20 for ϕ_u . In view of the necessary approximations involved, in particular the neglect of individual rate constants for the vibrationally excited states of D_u and D_l , the absolute number is not very

meaningful but we take this result to indicate that direct electron ejection is slightly more likely for the lower state than for the higher despite the considerable energy difference.

The electronic configuration of the state reached by the second photon might provide an explanation. The following reasoning is based on a Koopmans' picture of photoionization, an approximation that has proved very successful for interpreting the photoelectron spectra of organic hydrocarbons with conjugated π -systems.³⁶ Only in the case of a type-I excitation, meaning the promotion of an electron from the SOMO (singly occupied molecular orbital) to a virtual orbital, does the ionization of a radical anion recover the parent compound in its electronic ground state; type-II or type-III excitations, that is, from a doubly occupied orbital to the SOMO or to a virtual orbital, are correlated with an excited state of the substrate as the by-product of $\text{e}_{\text{aq}}^{\bullet-}$.⁵ Because the singlet energy of NDS²⁻ is at least 3.8 eV, as calculated from the red edge of the absorption band (compare the spectrum in the ESI[†]), type-II and type-III excitations should not lead to ionization of NDS³⁻ at our laser wavelengths. By the same token, ionization of ³NDS²⁻ is unlikely to be feasible by a transition other than from the higher SOMO to a virtual orbital.

The absorption spectra of the triplet and the radical anion of naphthalene have been thoroughly investigated and characterized.^{5,37–39} Because the substitution with the two sulfonate groups does not exert a significant influence on these spectra (compare, Sections S2.1–S2.3 of the ESI[†]), we take the unsubstituted hydrocarbon as a model for NDS²⁻, and use the Mulliken symbols in D_{2h} for identification of the orbitals. Adopting the coordinate system of ref. 39, the lower SOMO of the triplet (SOMO_l) is $1a_u$, and the upper SOMO of the triplet (SOMO_u) as well as the SOMO of the radical anion are $2b_{1g}$.

Owing to interactions with σ^* orbitals, the transition SOMO \rightarrow SOMO + 2 ($2b_{1g} \rightarrow 3b_{3u}$) is responsible for both absorption bands of the radical anion in the visible; although the B_{3g} states so reached lie above the ionization threshold, discrete absorption bands are still observed because of shape resonances.⁵



With 532 nm, which corresponds to the minimum between the bands, both transitions are excited, but because they are both type-I transitions it should not make much of a difference whether the vibrational ground state of the higher-energy electronic state or a vibrationally excited state of the lower-energy electronic state is reached. The situation is different for 355 nm excitation. Although that wavelength practically coincides with the maximum of the near-UV band, this simplicity is deceptive: the band is a superposition of the type-II transition $\text{SOMO} - 1 \rightarrow \text{SOMO} (1a_u \rightarrow 2b_{1g})$ in addition to two—with the splitting again due to interactions with σ^* orbitals—type-I transitions from the SOMO to the $\text{SOMO} + 3 (2b_{1g} \rightarrow 2a_u)$.⁵ The fact that the absorption at 355 nm partly involves a nonionizing transition is consistent with the slightly smaller true quantum yield for ionization of NDS^{*3-} with 355 nm compared to 532 nm.

The type-I transition $\text{SOMO}_u \rightarrow \text{SOMO}_u + 2 (2b_{1g} \rightarrow 3b_{3u})$ contributes to the visible absorption band of the triplet but there is a dominant admixture of type-II transitions, the most important being $\text{SOMO}_l - 3 \rightarrow \text{SOMO}_u + 2$, i.e., $1b_{1g} \rightarrow 3b_{3u}$.³⁸ The next band at higher energy is too far in the UV-C for its wings to be noticeably excited with 355 nm and furthermore contains only 50% of a type-I transition.³⁷ The low quantum yield of 355 nm photoionization of ${}^3\text{NDS}^{2-}$ can thus be rationalized with the same arguments as above, in addition to the shorter life of the higher excited state.

3 Experimental section

Our investigation method was two-color laser flash photolysis with optical detection of the intermediates. The setup is described in detail in Section S1 of the ESI.†

The chemicals were obtained commercially in the highest available purity and used as received (disodium 1,5-naphthalene disulfonate hydrate, >98%, TCI; sodium ascorbate, >99%, Alfa Aesar; ruthenium(tris)bipyridine dichloride hexahydrate, 99%, abcr; sodium chloride, >99.5%, Fluka). Ultrapure Millipor MilliQ water (specific resistance, 18.2 M Ω cm) was the solvent. All solutions were purged with argon (5.0, Air Liquide) or N₂O (4.5, Linde) for 30 minutes before and for the whole duration of the experiments. To avoid the well-known oxidation of sodium ascorbate,⁴⁰ we added the required amount in solid form to the already degassed solutions immediately before starting the experiments. We employed the substrate NDS^{2-} as its disodium salt Na_2NDS because that does not affect the natural pH of our aqueous solutions, in contrast to the disulfonic acid. As Na_2NDS is hygroscopic, we determined its water content (7.02%) by a thermogravimetric analysis (TA Instruments TGA2950) to obtain the exact substrate concentration.

All steady-state absorption spectra were recorded with a Shimadzu UV-2102 spectrophotometer.

4 Conclusions

Of the very few known monophotonic green-light ionizations in polar solvents,^{35,41–44} that of the doubly deprotonated terephthalate radical anion has the highest quantum yield ($\phi_{\text{ion}} = 0.07$)³⁵ reported

so far. The system studied in the present work constitutes a very significant advance because ϕ_{ion} is four times as high for it, which compares favourably with the quantum yields of the most efficient UV photoionizations known to date,⁶ although the energy of the ionizing photon is lower by almost 200 kJ mol⁻¹. As our investigation of the wavelength dependence has shown, however, the energy balance only provides a criterion of whether a photoionization is basically feasible or not but has little predictive power for the quantum yield; our results suggest that the electronic configuration of the excited electron precursor is a far more important factor.

Similar substrates with more highly conjugated aromatic systems appear very promising candidates for optimizing the cyclic photoionization mechanism of Fig. 1b. First, the photochemical generation of their radical anions is possible with light of longer wavelengths, even in the visible range, thus making more effective use of the solar spectrum. Second, aryl radical anions in general are sufficiently energy-rich⁴⁵ for their green-light photoionization to be feasible, but also comparatively long-lived,^{27,46} thus increasing the probability of absorbing the ionizing photon at much lower light levels than those of a pulsed laser.

Acknowledgements

Financial support provided by the Chemical Industry Funds to C.K. is gratefully acknowledged. We thank Till Walther for performing the TGA measurement.

References

- J. W. T. Spinks and R. J. Woods, *An Introduction to Radiation Chemistry*, Wiley, New York, 2nd edn, 1976.
- X. Li, J. Ma, G. Liu, J. Fang, S. Yue, Y. Guan, L. Chen and X. Liu, *Environ. Sci. Technol.*, 2012, **46**, 7342–7349.
- Y. Peng, S. He, J. Wang and W. Gong, *Radiat. Phys. Chem.*, 2012, **81**, 1629–1633.
- Z. Song, H. Tang, N. Wang and L. Zhu, *J. Hazard. Mater.*, 2013, **262**, 332–338.
- Y. Honda, T. Shida and H. Nakatsuji, *J. Phys. Chem. A*, 2012, **116**, 11833–11845.
- F. Saito, S. Tobita and H. Shizuka, *J. Photochem. Photobiol., A*, 1997, **106**, 119–126.
- M. Wang, L.-L. Cheng, H. Zhu, K. Li, Q.-S. Wu, S.-D. Yao and S.-L. Wang, *J. Photochem. Photobiol., A*, 2009, **208**, 104–109.
- M. P. Yurkova, I. P. Pozdnyakov, V. F. Plyusnin, V. P. Grivin, N. M. Bazhin, A. I. Kruppa and T. A. Maksimova, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2013, **12**, 684–689.
- L.-L. Cheng, M. Wang, H. Zhu, K. Li, R.-R. Zhu, X.-Y. Sun, S.-D. Yao, Q.-S. Wu and S.-L. Wang, *Spectrochim. Acta, Part A*, 2009, **73**, 955–959.
- M. Goez and B. H. M. Hussein, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2004, **6**, 5490–5497.
- M. Goez and V. Zubarev, *Chem. Phys.*, 2004, **307**, 15–26.



- 12 M. Goez and V. Zubarev, *J. Phys. Chem. A*, 1999, **103**, 9605–9613.
- 13 M. Goez, V. Zubarev and G. Eckert, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 5347–5348.
- 14 M. Goez and V. Zubarev, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2006, **45**, 2135–2138.
- 15 <http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5/ASTMG173/ASTMG173.html>, retrieved 15.09.2014.
- 16 G. J. Kavarnos and N. J. Turro, *Chem. Rev.*, 1986, **86**, 401–449.
- 17 M. Nemoto, H. Kokubun and M. Koizumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1969, **42**, 2464–2470.
- 18 M. Goez and C. Kerzig, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2012, **51**, 12606–12608.
- 19 S. Steenken, C. J. Warren and B. C. Gilbert, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1990, 335–342.
- 20 S. E. Braslavsky, *Pure Appl. Chem.*, 2007, **79**, 293–465.
- 21 P. Wardman, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1989, **18**, 1637–1755.
- 22 A. P. Shestov and N. A. Osipova, *Sb. Statei, Nauchno-Issled. Inst. Org. Poluprod. Krasitelei*, 1961, **2**, 13–45.
- 23 K. Kasama, A. Takematsu and S. Arai, *J. Phys. Chem.*, 1982, **86**, 2420–2427.
- 24 A. A. Frost and R. G. Pearson, *Kinetics and Mechanism*, John Wiley and Sons, New York, 2nd edn, 1961.
- 25 M. Goez and I. Sartorius, *J. Phys. Chem. A*, 2003, **107**, 8539–8546.
- 26 J. H. Fendler, H. A. Gillis and N. V. Klassen, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 1974, **70**, 145–153.
- 27 A. Treinin and E. Hayon, *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, **98**, 3884–3891.
- 28 R. Kaptein and L. J. Oosterhoff, *Chem. Phys. Lett.*, 1969, **4**, 195–197.
- 29 V. D. Parker, M. Tilset and O. Hammerich, *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, 7905–7906.
- 30 Z. V. Todres, *Ion-Radical Organic Chemistry: Principles and Applications*, CRC Press, Boca Raton, 2nd edn, 2008.
- 31 U. Lachish, A. Shafferman and G. Stein, *J. Chem. Phys.*, 1976, **64**, 4205–4211.
- 32 S. M. Hubig, *J. Lumin.*, 1991, **47**, 137–145.
- 33 S. Campagna, F. Puntoriero, F. Nastasi, G. Bergamini and V. Balzani, *Top. Curr. Chem.*, 2007, **280**, 117–214.
- 34 M. Goez, D. von Ramin-Marro, M. H. O. Musa and M. Schiewek, *J. Phys. Chem. A*, 2004, **108**, 1090–1100.
- 35 P. Natarajan and R. W. Fessenden, *J. Phys. Chem.*, 1989, **93**, 6095–6100.
- 36 S. F. Nelsen, M. N. Weaver, D. Yamazaki, K. Komatsu, R. Rathore and T. Bally, *J. Phys. Chem. A*, 2007, **111**, 1667–1676.
- 37 T.-K. Ha and U. P. Wild, *J. Comput. Chem.*, 1982, **3**, 1–5.
- 38 H. Chakraborty and A. Shukla, *ArXiv e-prints*, 2014, arXiv:1406.6954.
- 39 T. Bally, C. Carra, M. P. Fülischer and Z. Zhu, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1998, 1759–1765.
- 40 M. B. Davies, J. Austin and D. A. Partridge, *Vitamin C: Its Chemistry and Biochemistry*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1st edn, 1991.
- 41 M. Hara, S. Samori, X. Cai, M. Fujitsuka and T. Majima, *J. Phys. Chem. A*, 2005, **109**, 9831–9835.
- 42 J. K. Thomas and P. L. Piciulo, *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, **101**, 2502–2503.
- 43 L. J. Johnston and R. W. Redmond, *J. Phys. Chem. A*, 1997, **101**, 4660–4665.
- 44 R. W. Redmond, J. C. Scaiano and L. J. Johnston, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**, 398–402.
- 45 M. Montalti, A. Credi, L. Prodi and M. T. Gandolfi, *Handbook of Photochemistry*, Taylor and Francis, Boca Raton, 3rd edn, 2006.
- 46 Y. Yamamoto, S. Shiraki and Y. Kawamura, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1992, 2241–2245.



Supplementary Information for
**Highly efficient green-light ionization of an aryl radical anion:
key step in a catalytic cycle of electron formation**

*C. Kerzig, M. Goetz**

Contents

| | | |
|-----|---|---|
| 1 | Laser flash photolysis | 1 |
| 2 | Spectra and pertinent properties of the species in the system under study | 2 |
| 2.1 | Ground state NDS^{2-} of 1,5-naphthalene disulfonate | 2 |
| 2.2 | Triplet state ${}^3\text{NDS}^{2-}$ | 3 |
| 2.3 | Radical anion $\text{NDS}^{\bullet 3-}$ | 3 |
| 2.4 | Ascorbate ion HAsc^- and its derived radical species | 5 |
| 2.5 | Hydrated electron $\text{e}_{\text{aq}}^{\bullet -}$ | 5 |

1 Laser flash photolysis

For the laser flash photolysis experiments, the beams of a XeCl excimer laser (Lambda Physik LPX-210i, 308 nm) and a frequency-multiplied Nd:YAG laser (Continuum Surelite-III, 355 nm or 532 nm) were individually collimated, exactly superimposed with dielectric mirrors and directed through a suprasil cell with a rectangular entrance window of 4.0 mm width and 2.9 mm height, and a path length of 2.0 mm in the direction of the laser beam. The excitation intensities of the Nd:YAG laser were varied by the Q-switch delay, those of the excimer laser by a step-motor driven attenuator (metrolux ML2100/ML8010). The transient absorption was observed along the 4 mm axis of the cell. The detection system consisted of a xenon arc lamp (XBO 150) with IR filter, a step-motor driven filter wheel to suppress stray light, a step-motor driven grating monochromator (Oriel 77220), a photomultiplier (Hamamatsu R928) with programmable HV supply (Stanford Research PS310), a homemade preamplifier with a risetime of 5 ns and a digital storage oscilloscope (Tektronik TDS 540A). The timing of the two lasers was synchronized by a programmable delay generator (Quantum Composers QC9528). To avoid a depletion of the reactants, the irradiated volume was replaced by fresh solution after each data acquisition using a syringe-pump (Hamilton PSD/2) driven flow-through system.

All absorption measurements were corrected for luminescence, stray light and other artifacts by recording traces with the observation light unblocked and blocked by a shutter, but with all other experimental parameters unmodified.

2 Spectra and pertinent properties of the species in the system under study

The UV-Vis absorption spectra, in the spectral ranges relevant for the experiments, of all chemical species in our system are displayed in Figure S1.

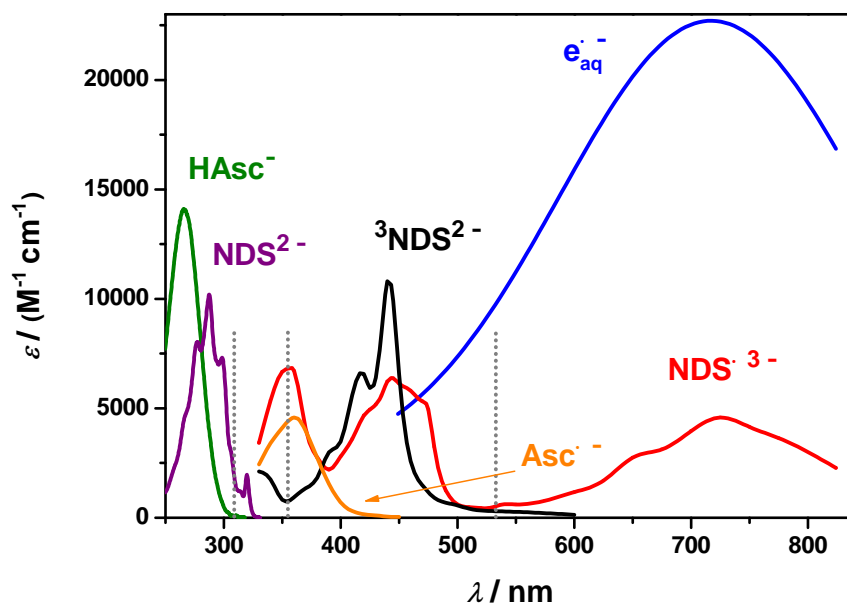


Figure S 1: Calibrated absorption spectra of all relevant species in the system under study. Gray dotted vertical lines indicate our excitation wavelengths. For abbreviations and further details, see text.

2.1 Ground state NDS^{2-} of 1,5-naphthalene disulfonate

NDS^{2-} only absorbs light below 330 nm. The long-wavelength absorption band is red-shifted by about 10 nm compared to naphthalene and exhibits the vibrational structure typical for that class of compounds. The absorption spectrum, which agrees well with literature data,^[1,2] remains unchanged in the pH range from 1 to 13.

We excited NDS^{2-} with 308 nm ($\epsilon_{308} = 2260 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), where our electron donor HAsc^- is almost transparent. Although shorter wavelengths might seem better matched to the spectrum of NDS^{2-} , the rapidly rising absorption of HAsc^- , which is present in ten-fold excess over NDS^{2-} , would lead to unacceptably strong filter effects in that range.

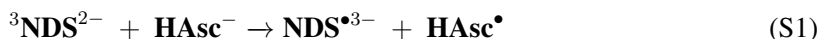
2.2 Triplet state ${}^3\text{NDS}^{2-}$

Excited NDS^{2-} efficiently forms a high-energy triplet state ($\phi_T = 0.88$, $E_T = 2.58$ eV)^[3]. Because of these favorable photophysical properties, which are quite similar to those of unsubstituted naphthalene in polar solvents,^[4] NDS^{2-} is a popular water-soluble triplet donor and a reference compound for chemical actinometry.^[5,6] We recorded the absorption spectrum of ${}^3\text{NDS}^{2-}$, which compares well to that of the naphthalene triplet,^[7] with 308 nm laser pulses that were attenuated so strongly as to avoid any photoionization. For calibration, we took the extinction coefficient at maximum from the literature ($\varepsilon_{445} = 9900 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).^[6]

At the excitation intensities used in the experiments of the main paper, ${}^3\text{NDS}^{2-}$ decays by first-order kinetics with a natural triplet lifetime of $\tau_0 = 57.5 \mu\text{s}$. However, the triplet decay becomes more complex (mixed first- and second order kinetics) at high laser powers, *i.e.*, ${}^3\text{NDS}^{2-}$ concentrations. We attribute that effect to triplet-triplet annihilation because we observed a delayed fluorescence, which is characteristic for such processes.^[8]

2.3 Radical anion $\text{NDS}^{\bullet 3-}$

The quenching reaction, Equation (S1), has been investigated in detail in the main paper.



The radical anion is already protonated to some degree on the timescale of its formation; this effect cannot be avoided by increasing the quenching rate because the nonnegligible absorption of HAsc^- at the excitation wavelength precludes using higher quencher concentrations. A much more severe complication arises if the efficiency of the electron transfer η , which is *a priori* unknown, deviates from unity. Because η cannot be larger than unity, the direct comparison of the triplet decay and the rise of the radical-anion absorption can only yield a lower limit for the extinction coefficient of $\text{NDS}^{\bullet 3-}$ in that case (Equation (S2), where E and ε are the extinctions and extinction coefficients of the species given as the respective subscripts and the times t refer to the end of the 308 nm pulse, *i.e.*, to $t = 0$).

$$\varepsilon_{\text{NDS}^{\bullet 3-}} = \frac{\varepsilon_{{}^3\text{NDS}^{2-}}}{\eta} \frac{E_{\text{NDS}^{\bullet 3-}}(t)}{E_{{}^3\text{NDS}^{2-}}(0) - E_{{}^3\text{NDS}^{2-}}(t)} \quad (\text{S2})$$

A complementary approach is photoionizing the radical anion and comparing its bleaching with the electron formation. As the efficiency of photoionization η' in an elementary step cannot surpass unity, such measurements provide an upper limit for the extinction coefficient (Equation (S3), with the bleaching $-\Delta E_{\text{NDS}^{\bullet 3-}}$ and the increase of the electron extinction $\Delta E_{\text{e}_{\text{aq}}^{\bullet -}}$),

$$\varepsilon_{\text{NDS}^{\bullet 3-}} = \eta' \varepsilon_{\text{e}_{\text{aq}}^{\bullet -}} \frac{-\Delta E_{\text{NDS}^{\bullet 3-}}}{\Delta E_{\text{e}_{\text{aq}}^{\bullet -}}} \quad (\text{S3})$$

but, as described in the main text, extensive control experiments gave no evidence for the formation of other species in the green-light photoionization of the radical anion, *i.e.*, indicated that η' is unity. By taking the extinction differences directly at the end of the ionizing pulse, we eliminated spectral distortions by the protonation of $\text{NDS}^{\bullet 3-}$ because that reaction is slow compared to the pulse duration (5 ns). To increase the precision of the calibration, we performed these experiments at different laser intensities with and without N_2O (see, Section 2.5) and determined the extinction coefficient $\varepsilon_{\text{NDS}^{\bullet 3-}}$ of the radical anion at 824 nm ($2280 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) relative to that of the electron at the same wavelength from the slope of the plot shown in Figure S2.

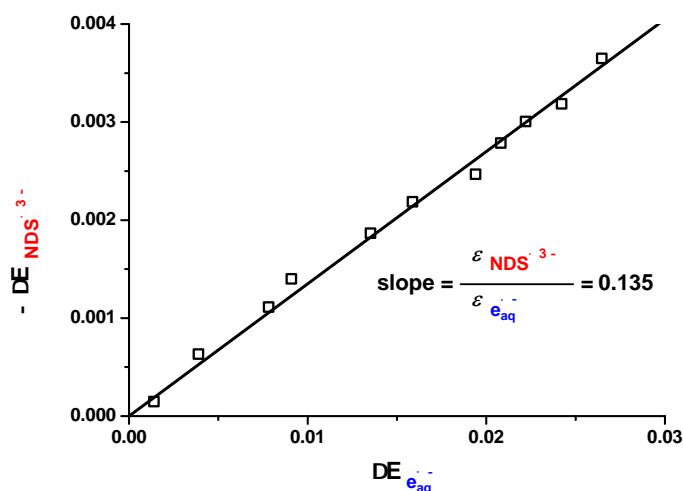


Figure S2: Radical anion bleaching $-\Delta E_{\text{NDS}^{\bullet 3-}}$ as function of the rise of the electron absorption $\Delta E_{e_{\text{aq}}}$, both at 824 nm. Pulse sequence and experimental parameters as in Figure 1a of the main text. The slope of the regression line equals the ratio of extinction coefficients of the two species.

Below 420 nm, an additional correction of the radical anion spectrum is necessary because the added electron scavenger N_2O converts $e_{\text{aq}}^{\bullet -}$ into hydroxyl radicals, which in turn oxidize our quencher extremely rapidly ($k = 1.1 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$),^[9] followed by immediate deprotonation to give $\text{Asc}^{\bullet -}$; under our experimental conditions, that whole reaction sequence is completed within less than 100 ns, and the somewhat slower reaction of the hydroxyl radicals with our substrate NDS^{2-} ($k = 5.2 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$)^[1] cannot compete owing to the 14-fold smaller concentration of the latter. With the known electron concentration (obtained from the absorption at 824 nm) and the known spectrum of the ascorbate radical anion (see next section), this correction is thus straightforward. The three absorption maxima of $\text{NDS}^{\bullet 3-}$ (355 nm, 445 nm, and 725 nm) are in good agreement with those of the 2-naphthalene sulfonate radical anion in water (380 nm, 435 nm, and 720 nm)^[10] and those of the naphthalene radical anion in DMF (368 nm, 437 nm, and 775 nm)^[11].

2.4 Ascorbate ion \mathbf{HAsc}^- and its derived radical species

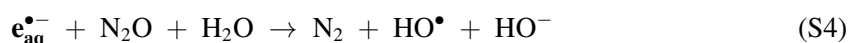
Because \mathbf{HAsc}^- also absorbs weakly at the wavelength of our first laser pulse ($\varepsilon_{308} = 70 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), we performed a control experiment on our system, but with the substrate \mathbf{NDS}^{2-} left out. Under the usual excitation conditions, we could not detect any transients, so conclude that \mathbf{HAsc}^- does not undergo any direct photoreaction, specifically no photoionization, in all experiments of the main paper. As our quencher concentrations never exceeded 2.65 mM, corresponding to an absorption of only 8% of the laser energy by \mathbf{HAsc}^- , inner filter effects are also negligible.

At the pH of our measurements in the main paper (7.6), the neutral radical \mathbf{HAsc}^\bullet produced by the photoreduction according to Equation (S1) is deprotonated practically instantaneously to yield the donor derived radical anion $\mathbf{Asc}^{\bullet-}$,^[12] which is stable for several milliseconds in neutral aqueous solution.^[13] To obtain its spectrum in an independent experiment, we photoionized the ascorbate dianion ($\mathbf{Asc}^{2-} \rightarrow \mathbf{Asc}^{\bullet-} + \mathbf{e}_{\text{aq}}^{\bullet-}$), which is the predominant species in strongly alkaline ascorbate solutions, using an intense (280 mJ cm^{-2}) 308 nm laser flash. In N_2O -saturated solution, we recorded a spectrum (maximum at 360 nm), which perfectly agreed with literature reports.^[12] The much higher extinction coefficient of the ascorbate dianion at 308 nm ($6300 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) allowed us to reduce its concentration to $4 \times 10^{-5} \text{ M}$ in these measurements, *i.e.*, 50 times lower than that of the monoanion in all other experiments, which slowed down the reaction of \mathbf{Asc}^{2-} with hydroxyl radicals so much that a calibration of the spectrum by equating the amounts of $\mathbf{Asc}^{\bullet-}$ and $\mathbf{e}_{\text{aq}}^{\bullet-}$ became straightforward.

2.5 Hydrated electron $\mathbf{e}_{\text{aq}}^{\bullet-}$

For exact concentration determinations of $\mathbf{e}_{\text{aq}}^{\bullet-}$, we monitored that species not at its absorption maximum (717 nm) but at 824 nm. Although the extinction coefficient ($\varepsilon_{824} = 16900 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) is only about three quarters of the maximum value ($\varepsilon_{717} = 22700 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), the detection sensitivity is significantly higher because the emission spectrum of our xenon lamp exhibits a maximum at 824 nm. To obtain the spectrum of $\mathbf{e}_{\text{aq}}^{\bullet-}$, we photoionized our reaction medium, water, via its well-known two-photon absorption with an intense 266 nm laser flash^[14] and used the recently redetermined extinction coefficient at the absorption maximum ($22700 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)^[15] for calibration.

N_2O scavenges $\mathbf{e}_{\text{aq}}^{\bullet-}$ selectively and rapidly according to Equation (S4).^[16] In a saturated aqueous solution, $\mathbf{e}_{\text{aq}}^{\bullet-}$ are removed practically instantaneously on the timescale of our experiments (see, Figure S3).



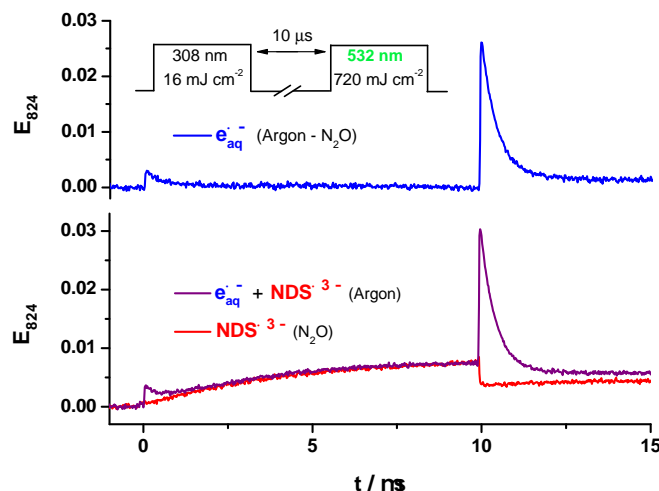


Figure S3: Separation of the absorptions of $\text{NDS}^{\bullet 3-}$ and $\text{e}_{\text{aq}}^{\bullet -}$: Bottom, absorption traces at 824 nm in Ar-saturated solution (violet, both species contributing) and in N_2O -saturated solution (red, only $\text{NDS}^{\bullet 3-}$ contributing); top, difference of the two traces, giving the pure signal of $\text{e}_{\text{aq}}^{\bullet -}$. Experimental conditions as in Figure 1a of the main text. The very small absorption remaining in the top trace at long times after the second laser flash is caused by secondary formation of $\text{NDS}^{\bullet 3-}$ through scavenging of $\text{e}_{\text{aq}}^{\bullet -}$ by the substrate (which does not occur in the N_2O experiment), and does not influence the initial signal rise after the pulse.

Under our experimental conditions, the resulting hydroxyl radicals are scavenged predominantly (97 %) by HAsc^- . That reaction does not cause any absorbances above 420 nm, so does not interfere with the determinations of $\text{e}_{\text{aq}}^{\bullet -}$ formation and $\text{NDS}^{\bullet 3-}$ bleaching. Only a negligible fraction of $\text{e}_{\text{aq}}^{\bullet -}$ is scavenged by the substrate to give $\text{NDS}^{\bullet 3-}$ (compare the later part of the top trace of Figure S3).

References

- [1] M. Sánchez-Polo, J. Rivera-Utrilla, J. D. Méndez-Díaz, S. Canonica, U. von Gunten, *Chemosphere* **2007**, *68*, 1814–1820.
- [2] W. Pasiuk-Bronikowska, T. Bronikowski, M. Ulejczyk, *Wat. Res.* **1997**, *31*, 1767–1775.
- [3] M. Nemoto, H. Kokubun, M. Koizumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1969**, *42*, 2464–2470.
- [4] M. Montalti, A. Credi, L. Prodi, M. T. Gandolfi, *Handbook of Photochemistry*, Taylor and Francis, Boca Raton, 3rd edn, **2006**.
- [5] K. Kasama, A. Takematsu, S. Arai, *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 2420–2427.
- [6] I. Carmichael, W. P. Helman, G. L. Hug, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1987**, *16*, 239–260.

-
- [7] G. Grabner, K. Rechthaler, B. Mayer, G. Köhler, K. Rotkiewicz, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 1365–1376.
- [8] C. Bohne, E. B. Abuin, J. C. Scaiano, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4226–4231.
- [9] J. L. Redpath, R. L. Willson, *Int. J. Radiat. Biol.* **1973**, *23*, 51–65.
- [10] A. Treinin, E. Hayon, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 3884–3891.
- [11] S. Hayano, M. Fujihira, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1971**, *44*, 1496–1503.
- [12] M. B. Davies, J. Austin, D. A. Partridge, *Vitamin C: Its Chemistry and Biochemistry*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1st edn, **1991**.
- [13] B. H. J. Bielski, H. W. Richter, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1975**, *258*, 231–237.
- [14] C. L. Thomsen, D. Madsen, S. R. Keiding, J. Thøgersen, O. Christiansen, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 3453–3462.
- [15] P. M. Hare, E. A. Price, D. M. Bartels, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 6800–6802.
- [16] J. W. T. Spinks, R. J. Woods, *An Introduction to Radiation Chemistry*, Wiley, New York, 2nd edn, **1976**.

8.7 Publikation G

Chemical
Science

EDGE ARTICLE

View Article Online
View Journal

Cite this: DOI: 10.1039/c5sc04800a

Combining energy and electron transfer in a supramolecular environment for the “green” generation and utilization of hydrated electrons through photoredox catalysis†

Christoph Kerzig and Martin Goetz*

We present a new mechanism that sustainably produces hydrated electrons, *i.e.*, extremely strong reductants, yet consumes only green photons (532 nm) and the bioavailable ascorbate as sacrificial donor. The mechanism couples an energy-transfer cycle, in which a light-harvesting ruthenium polypyridine complex absorbs a first photon and passes the excitation energy on to a pyrene-based redox catalyst, with an electron-transfer cycle, in which the resulting triplet is reductively quenched and the energy-rich aryl radical anion is finally ionized by a second photon. Thus separating the roles of primary and secondary absorber permitted choosing a redox catalyst with a nonabsorbing ground state but efficiently ionizable radical anion; the quantum yield of the ionization step in our complex mechanism surpasses that in a simple photoredox cycle featuring only the metal complex by a factor of four. We suppressed undesired cross reactions through the noncovalent interactions of an anionic micelle with the charges of the reactants, intermediates, and products: the cationic light-harvesting complex remains affixed to the micelle surface, which blocks the access of the negatively charged sacrificial donor, aryl radical anion and hydrated electron, but allows the pyrene ground-state almost unhindered entry into the Stern layer despite a carboxylate substituent by virtue of its large dipole moment. We demonstrate the applicability of the mechanism to the reductive detoxification of halogenated organic waste, which hitherto required UV-C for electron generation, by decomposing the typical model compound chloroacetate.

Received 11th December 2015

Accepted 26th February 2016

DOI: 10.1039/c5sc04800a

www.rsc.org/chemicalscience

1 Introduction

Visible-light driven photoredox catalysis is currently evolving into a remarkably versatile and powerful method for sustainable syntheses.^{1–7} Its operating principle is the activation of reactants through photoinduced electron transfer, so when the photon energy is insufficient for a desired process and shorter-wavelength radiation is unavailable, two photons must be pooled in an upconversion process, following Nature's precedent from photosynthesis. Examples of such upconversions in homogeneous photoredox catalysis are still extremely rare but were all reported very recently in high-impact journals,^{8–11} suggesting that the time is ripe for a broader application of this strategy.

As two-photon energized forms, excited doublet states of photogenerated radical anions⁹ or excited singlet states afforded by triplet–triplet annihilation^{10,11} have been used to turn photoredox catalysts into “super reductants” with visible light. In an alternative concept, we have employed cyclic green-light

ionizations of the catalyst molecules *via* their radical anions⁸ to liberate hydrated electrons e_{aq}^- , which then reductively attack any additives. Our present work again pursues this approach because the intermediacy of e_{aq}^- brings a twofold advantage: kinetically, the much longer natural life of e_{aq}^- (ref. 12) compared with excited doublets^{13–15} or singlets¹⁶ permits a concomitant reduction of the additive concentrations for the same degree of scavenging. Thermodynamically, the impressive reductive power of e_{aq}^- (2.77 V *vs.* normal hydrogen electrode NHE)¹² allows not only the decomposition of non-activated chlorinated^{17,18} or even fluorinated^{19–21} organic molecules but also the direct reduction of molecular nitrogen²² or carbon dioxide.²³ Up to now, e_{aq}^- for all these promising applications were only accessible by radiolysis¹⁷ or excitation in the UV-C (≈ 250 nm),^{18–23} as displayed in Fig. 1, but with the upconversion system of this report we shall demonstrate the first green-light driven degradation of chloroacetate, a typical model compound for chlorinated organic waste.¹⁸

Our “all-green” electron source is a complex reaction scheme with a significantly improved quantum yield of the photoionization step over that of our previous attempt.⁸ Again inspired by Nature, we have assigned each absorption process to a different parent molecule, using a light-harvesting complex for the primary excitation and the radical anion of the redox catalyst for

Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Institut für Chemie, Kurt-Mothes-Str. 2, D-06120 Halle (Saale), Germany. E-mail: martin.goez@chemie.uni-halle.de

† Electronic supplementary information (ESI) available: Experimental section, quantum mechanical calculations, spectra and relevant properties of all intermediates, additional details on all experiments. See DOI: 10.1039/c5sc04800a



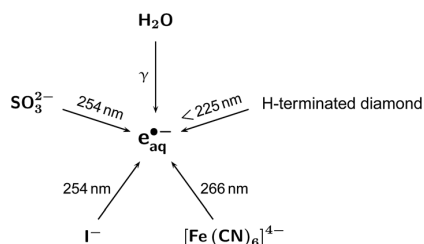


Fig. 1 Previous pathways to e_{aq}^- for the applications listed in the Introduction.^{17–23}

the photoionization proper. Such a separation greatly facilitates the independent optimization of each component for its main function; specifically, it opens up the possibility of including redox catalysts that do not absorb in the visible range before their conversion into radical anions.

The choice of our redox catalyst has been guided by the anticipation that, intrinsically, aryl radical anions should be efficiently photoionizable whenever thermodynamics permits because their rigid molecular skeletons favour electron detachment from an excited doublet state $D_{1\dots n}$ by slowing down the competing radiationless deactivation.²⁴ On the same grounds, the photoionization quantum yield should rise with increasing D_0 – D_1 gap,²⁵ that is, when the aromatic system shrinks; thereby, however, the parent molecule becomes more difficult to reduce, so demands progressively shorter wavelengths for a photochemical generation of the radical anion. This reasoning is borne out by our recent investigation of a naphthalene-derived radical anion,²⁴ which exhibits the highest quantum yield of a green-light ionization known to date but is inaccessible with a single green photon; ref. 9 provides the other extreme with the much more extended π system of a perylene bisimide, whose radical anion is no longer photoionizable but easily available *via* green-light induced electron transfer.

The medium-sized pyrene chromophore, with its extremely slow radiationless deactivation¹⁶ as additional benefit, appears a near-perfect compromise because its high-lying radical anion can yet be prepared with green light through triplet sensitization followed by electron-transfer quenching. As we will show, neither the energetics nor optimized concentrations afford sufficient suppression of undesired reaction pathways in the resulting three-component system, but that problem is solved by the supramolecular environment of an anionic micelle, which fixes the light-harvesting complex on the core surface while allowing the redox catalyst to act as a relay between Stern layer and aqueous bulk.

2 Results and discussion

Our experimental method is one- and two-flash laser photolysis (532 nm) on a nanosecond timescale. Full particulars can be found in the ESI† (Section 1; hereafter abbreviated as ESI-1,† *etc.*), to which we will refer extensively in the following for details.

The mechanism consists of an energy-transfer cycle followed by an electron-transfer cycle, each driven by one green photon. It is displayed in Fig. 2a, together with the structural formulas of the key compounds; Fig. 2b gives an energy diagram; Table 1 lists the pertaining rate constant; and exhaustive information on spectroscopic and other relevant properties of the reactants and intermediates has been compiled in ESI-2 and ESI-3.†

For the electron-transfer cycle, we employ pyrene-1-carboxylate Py^- as a water-soluble redox catalyst and eject e_{aq}^- , with concomitant regeneration of Py^- , from its radical anion $Py^{\cdot 2-}$. This energy-rich radical anion, which boasts of an intense absorption band in the blue-green, is conveniently prepared through electron transfer to the triplet ${}^3Py^-$ from a sacrificial donor; as such, we use the bioavailable ascorbate (vitamin C) and maximize its reducing power by converting it into its dianion Asc^{2-} through working at a very high pH. Completing this cycle by direct excitation of Py^- is only feasible in the UV, however, as Py^- is transparent throughout the visible range.

To access ${}^3Py^-$ also with visible light, we have prefixed the electron-transfer cycle with an energy-transfer cycle featuring the popular light-harvesting compound $[Ru(bpy)_3]^{2+}$, which absorbs well into the green and upon excitation quantitatively transforms into its lowest triplet state ${}^3[Ru(bpy)_3]^{2+}$ within picoseconds.²⁷ Both oxidative and reductive quenching of ${}^3[Ru(bpy)_3]^{2+}$ by Py^- are barred by thermodynamics, but energy-transfer quenching is weakly exergonic, so provides a viable indirect route to ${}^3Py^-$.

The whole sequence utilizes the energy of the first green photon (532 nm, 2.33 eV) in a remarkably economical way: only one-fifth is lost on the way to the electron precursor $Py^{\cdot 2-}$ ($E^\circ(Py^-/Py^{\cdot 2-}) = -1.85\text{ V vs. NHE}$).¹⁶ The stored remainder combines with the energy of the second green photon to give a total of 1.4 eV above the threshold of electron formation.

The hydrated electron is so reactive that it attacks not only the additive one intends to decompose but also the catalytic ingredient of each cycle, $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ and Py^- . This unwanted competition puts upper bounds on the catalyst concentrations to keep the mechanism useable as an electron source. Defining an order-of-magnitude reduction of the natural lifetime of e_{aq}^- by reaction S_1 or S_2 as an acceptable limit, these bounds are about $1 \times 10^{-4}\text{ M}$ for $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ and $3 \times 10^{-4}\text{ M}$ for Py^- in water. Below, we shall demonstrate that our supramolecular approach renders negligible reaction S_1 even with the mechanism of Fig. 2a in isolation; in a practical application, both S_1 and S_2 are suppressed by the competition with reaction X when the additive concentration is high enough.

As we found in homogeneous aqueous solution, the energy transfer from ${}^3[Ru(bpy)_3]^{2+}$ to Py^- (reaction EnT) is quite fast despite its small driving force, such that the above maximum concentration of Py^- amounts to roughly the half-quenching concentration, whereas the electron-transfer quenching of ${}^3Py^-$ by Asc^{2-} (reaction ET) is slower by an order of magnitude. When the concentration of $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ falls below one-fifth of that of Py^- , reaction EnT becomes practically irreversible already in the absence of Asc^{2-} , and that limit is reached even sooner when ${}^3Py^-$ is removed from the equilibrium by reaction ET.



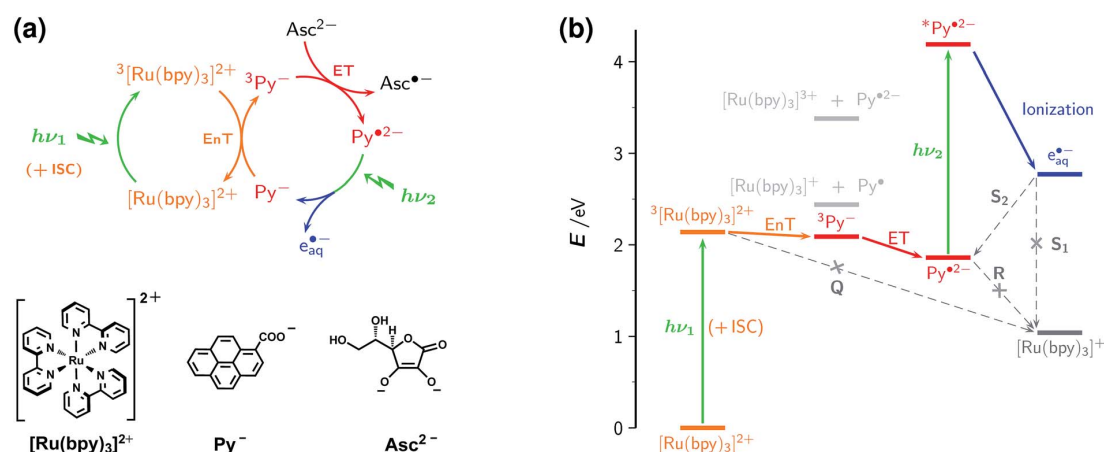


Fig. 2 Operating principles of the green-light driven, sustainable source of hydrated electrons e_{aq}^- . (a) Reaction mechanism (top) and structural formulas (bottom) of the light-harvesting complex $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, the redox catalyst Py^- , and the sacrificial electron donor Asc^{2-} . (b) Thermodynamics relative to the sum of energies of $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, Py^- , and Asc^{2-} (or $\text{Asc}^{\cdot-}$; the difference²⁶ is visually indiscernible), with pertinent triplet energies and redox potentials taken from the literature.^{12,16,26} Desired processes and intermediates are displayed in colour, unwanted ones in gray, with crosses denoting reactions that are suppressed by the micellar environment. Equations for the labeled reactions are given in Table 1. Further details, see text.

However, kinetic complications arise from two additional processes through each of which a reactant belonging to one cycle scavenges a pivotal intermediate of the respective other cycle. First, the sacrificial electron donor Asc^{2-} disturbs the energy-transfer cycle in that manner by reductively quenching not only the product ${}^3\text{Py}^-$, as projected, but also the energy donor ${}^3[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, and the much more favourable Coulombic interaction causes that undesired reaction (Q) to be 16 times faster than reaction ET.⁸ Second, the energy-transfer sensitizer $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ in its ground state removes the key species $\text{Py}^{\cdot-}$ from the electron-transfer cycle by oxidizing it in a fast thermal reaction (R).

The seemingly simple answer to the first problem, namely, increasing the concentration of Py^- well above that of Asc^{2-} , is impracticable owing to the accompanying loss of e_{aq}^- through reaction S_2 . Similarly, the second problem could be solved by reducing the concentration of $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, but only at the expense of absorbing fewer photons in the energy-transfer cycle, so ultimately producing fewer electrons.

As a general strategy to address both problems without these adverse side effects, we have used a supramolecular environment to decelerate strongly all electron-transfer reactions involving the light-harvesting complex in its ground or excited

Table 1 Reactions relevant for the electron source of Fig. 2 including a model reaction (X) for the utilization of the product e_{aq}^- ; their rate constants in homogeneous aqueous phase and aqueous SDS micellar solution, and cross reference with the ESI†

| Label ^a | Reaction | Rate constant ^b | | Section of ESI† or reference |
|----------------------------------|--|----------------------------|--------------------------------|------------------------------|
| | | In water | In SDS | |
| EnT Q | ${}^3[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ natural life | 2.0×10^6 | 1.5×10^6 | 3.5 |
| | ${}^3[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+} + \text{Py}^- \rightarrow [\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+} + {}^3\text{Py}^-$ | 5.4×10^9 | 8.8×10^8 ^c | 3.2 |
| | ${}^3[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+} + \text{Asc}^{2-} \rightarrow [\text{Ru}(\text{bpy})_3]^+ + \text{Asc}^{\cdot-}$ | 7.6×10^9 | 3.9×10^7 | ref. 8 |
| ET | ${}^3\text{Py}^-$ natural life | 4.0×10^4 | 4.0×10^4 | 3.2 |
| | ${}^3\text{Py}^- + \text{Asc}^{2-} \rightarrow \text{Py}^{\cdot-} + \text{Asc}^{\cdot-}$ | 4.9×10^8 | 2.5×10^8 | 3.3 |
| R: | $\text{Py}^{\cdot-}$ natural life | 1.5×10^4 | 1.5×10^4 | 3.3 |
| | $\text{Py}^{\cdot-} + [\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+} \rightarrow \text{Py}^- + [\text{Ru}(\text{bpy})_3]^+$ | 6.4×10^9 | 1.8×10^7 | 3.5 |
| S ₁ S ₂ | e_{aq}^- natural life | 3.8×10^5 | 3.8×10^5 | 3.6 |
| | $e_{\text{aq}}^- + [\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+} \rightarrow [\text{Ru}(\text{bpy})_3]^+$ | 5.0×10^{10} | 2.7×10^9 | ref. 28 |
| | $e_{\text{aq}}^- + \text{Py}^- \rightarrow \text{Py}^{\cdot-}$ | 1.5×10^{10} | 1.5×10^{10} | ref. 29, 3.6 |
| (X) | $e_{\text{aq}}^- + \text{ClCH}_2\text{COO}^- \rightarrow \text{Cl}^- + \cdot\text{CH}_2\text{COO}^-$ | 1.3×10^9 | 1.3×10^9 | 3.6, 4.2 |

^a In Fig. 2, where applicable. Desired reactions in bold, unwanted reactions in normal typeface. ^b In s^{-1} for first-order reactions (without labels in the first column), in $\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ for all others. ^c Apparent rate constant for the concentrations used in this work.



state, that is, reactions Q, R, and S₁. This end can be achieved simply by working in solutions of micelles with a negative surface charge, such as sodium dodecyl sulfate SDS. The doubly charged cationic species [Ru(bpy)₃]²⁺ and ³[Ru(bpy)₃]²⁺ associate very strongly³⁰ with the anionic micelles, whereas the doubly negatively charged reductants Asc²⁻ and Py²⁻ are anticipated to be firmly repelled. Those predictions are vindicated by the rates of reactions Q and R, which we found to be 200 and 350 times lower than in homogeneous aqueous solution. By the same token, reaction S₁ featuring the singly charged reductant e_{aq}⁻ still becomes 20-fold slower in SDS, thus essentially sealing off that unwanted decay channel of e_{aq}⁻.

In welcome contrast, the microheterogeneous environment decreases the rates of the two key reactions EnT and ET much less, by factors of only 6 and 2. This weak influence of SDS is most surprising at first glance: on one hand, Py⁻ must approach the anionic micelle from the aqueous phase to undergo reaction EnT with the micelle-bound metal complex, as follows from our observation of a predominantly dynamic quenching; the Coulombic repulsion by the micelle should thus decelerate reaction EnT to a similar degree as it does reaction S₁. On the other hand, as long as ³Py⁻ afforded by reaction EnT resides within the micelle, the subsequent reaction ET should be suppressed equally strongly by SDS as is reaction Q, because both involve the same dianionic quencher Asc²⁻; the alternative, a fast exit of ³Py⁻, seems irreconcilable with the fast entry of Py⁻

suggested by reaction EnT, given the quite similar charge distributions in ³Py⁻ and Py⁻ (compare, ESI-2†).

Ion-dipole interactions provide an explanation. Py⁻ has a dipole moment as high as 14 D,³¹ which is oriented in a direction (see, ESI-2†) practically coinciding with a line from C_{10a} to C_{5a}. The attractive interaction between that dipole and the negative surface charge of the micelle partly compensates the Coulombic repulsion and is maximized when Py⁻ moves toward the micelle in the manner displayed in Fig. 3a, that is, with its aromatic system first. As the size of the pyrene skeleton is comparable to the thickness of the Stern layer³² and the energy donor ³[Ru(bpy)₃]²⁺ is localized (Fig. 3a) such that it protrudes considerably into that layer,^{33,34} reaction EnT does not necessitate an entry of Py⁻ into the micelle interior but only requires that quencher to prick the Stern layer. This geometrical arrangement, with part of the pyrene system still outside, furthermore rationalizes why the ensuing reaction ET is almost as fast as in homogeneous aqueous phase despite the dianionic reductant Asc²⁻: neither does that donor need to enter Stern layer, nor is an exit of ³Py⁻ from the Stern-layer necessary; instead, by virtue of its partially embedded π system, the redox catalyst also serves as a switching relay that enables the energy and electron transfers in the order given by Fig. 2.

This delicate localization balance is corroborated by the effects of a more lipophilic light-harvesting complex or redox catalyst. A replacement of [Ru(bpy)₃]²⁺ by the tris(4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline)-ruthenium dication decelerated the

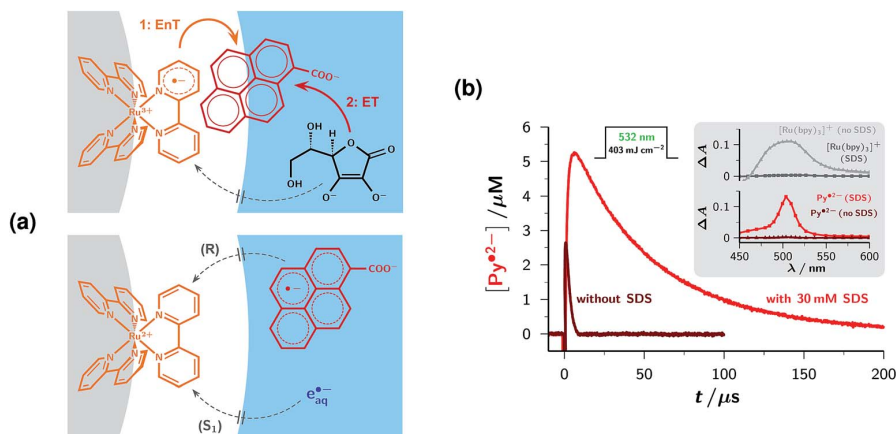


Fig. 3 Optimizing formation and decay of the radical anion Py^{•2-} by an anionic micelle. (a) Drawn-to-scale pictures of the relevant zones of an SDS micelle (gray, core, radius 19.6 Å; white, Stern layer, diameter 6.8 Å)³² in water (blue) and calculated molecular sizes, illustrating the most probable locations of the reaction partners and intermediates. The light-harvesting complex is attached to the boundary of the micelle core,^{33,34} and (top) in its excited form ³[Ru(bpy)₃]²⁺ the ligand protruding farthest into the Stern layer has been turned into a radical anion.²⁷ The high dipole moment³¹ of the redox catalyst Py⁻ helps overcome the Coulombic repulsion and enables Py⁻ to enter the Stern layer in the orientation shown in the upper drawing, such that it can acquire sufficient orbital overlap with ³[Ru(bpy)₃]²⁺ to undergo the Dexter energy transfer²⁵ EnT. The sacrificial donor Asc²⁻ (top), as well as the delocalized radical anion Py^{•2-} and the hydrated electron e_{aq}⁻ (bottom), can only reside in the aqueous phase. These properties ensure the unhindered sequence of reactions EnT and ET while strongly suppressing the undesired reactions Q, R, and S₁ (compare, Fig. 2b and Table 1). (b) Main plot, concentration traces of the electron precursor Py^{•2-} in deoxygenated homogeneous aqueous solution (brown) and 30 mM aqueous SDS (red) in the photolysis of 6 × 10⁻⁵ M [Ru(bpy)₃]²⁺, 3 × 10⁻⁴ M Py⁻ and 1.5 mM Asc²⁻ at pH 12.7 with a single green pulse, intensity given above the traces. The increased yield and much longer life of Py^{•2-} in the micellar environment are obvious. Inset, transient absorption spectra (top, [Ru(bpy)₃]⁺, gray in water, dark gray in SDS; bottom, Py^{•2-}, same color coding as in the main plot) at 10 μs after the laser flash and separated by the procedure described in ESI-3.5,† demonstrating the practically exclusive presence of [Ru(bpy)₃]⁺ in homogeneous solution and that of Py^{•2-} in the micellar system. Further information, see text.



energy transfer to Py^- by an order of magnitude despite an unchanged thermodynamic driving force (ESI-S.5†); this observation finds a natural explanation in the more lipophilic ligands, which drag the complex more towards the micelle interior, thus obstructing the access of Py^- . In contrast, supplanting the carboxylate Py^- by the butyrate, which is 35 times more strongly bound to SDS but practically identical to Py^- with respect to triplet energy and redox potential (ESI-S.1†), led to quasi-instantaneous energy transfer from $^3[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ through static quenching but complete suppression of the desired electron transfer from Asc^{2-} to the resulting triplet.

Fig. 3b demonstrates the improvement achieved by the described supramolecular approach. Not only does the addition of SDS almost double the maximum concentration of the electron precursor Py^{2-} , which is mainly due to the deceleration of the competing reaction Q, but it also prolongs the life of that key intermediate by a factor of 30. When we omitted the green-light sensitizer $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ and excited Py^- direct with a 355 nm flash, we observed a further increase of the lifetime of Py^{2-} by 7% only, which bears out the virtual elimination of reaction R by the anionic micelles. The underlying cause, a difference in accessibility of the Stern layer to Py^- and Py^{2-} , is consistent with expectation because the conversion of Py^- into Py^{2-} both reduces the assisting dipole moment by a factor of 2.7 (ESI-S.2†) and adds an impeding negative charge, which is delocalized over the aromatic system. Including the green photoionizing flash in the two experiments of Fig. 3b provides verification that the analogous suppression of reaction S_1 by the surfactant solution prolongs the electron life accordingly. The spectra after completion of the primary photochemistry (see, the inset of Fig. 3b) finally establish that in homogeneous aqueous medium the reaction takes an unwanted deviation towards the reduced

complex $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^+$, which can be prevented almost completely by the SDS micelles. All these findings show that the well-known $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ — pyrene dyads^{35–38} are unusable for our purpose despite their quasi-instantaneous analogue of reaction EnT, because after electron-transfer quenching of the redox-catalyst (*i.e.*, pyrene) part the equivalent of reaction R would immediately relocate the excess electron to the light-harvesting moiety.

Fig. 4a turns to the green-light ionization of the redox catalyst Py^{2-} , the other cornerstone of the mechanism of Fig. 2. Concentration traces of Py^{2-} and e_{aq}^- in a representative experiment with two successive green laser flashes are displayed in the main plot. The first flash hits the pristine system containing the starting concentration of Py^- but no Py^{2-} yet, whereas the second flash arrives when Py^{2-} has reached its maximum concentration. The formation of more Py^{2-} from residual Py^- by that second flash has been blanked by the procedure explained in ESI-S.4.1,† thus exclusively filtering out the effect of green photons on Py^{2-} .

Evidently, the first flash initiates the gradual buildup of Py^{2-} described above but generates no e_{aq}^- , whereas the second flash abruptly removes about 70% of Py^{2-} and instantaneously produces the equivalent amount of e_{aq}^- . The first inset of Fig. 4a confirms the validity of this 1:1 stoichiometric ratio between radical anion disappearance and electron formation for arbitrary intensities of the second laser flash, so pinpoints Py^{2-} as the direct electron precursor.

The dependence of the electron yield on the intensity of the ionizing flash (see, second inset of Fig. 4a) clearly features a linear low-intensity regime with zero intercept, which characterizes³⁹ the green-light ionization of Py^{2-} as monophotonic. We regard this property as a precondition for the practical applicability of the mechanism of Fig. 2a as a green-light

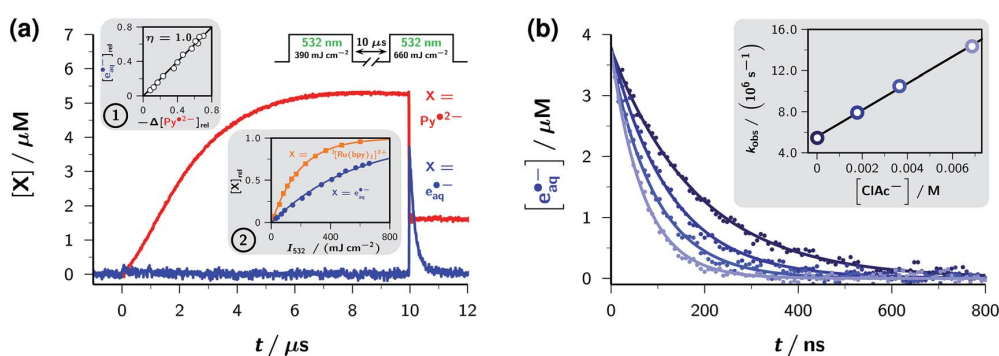


Fig. 4 Generating (a) and using (b) e_{aq}^- with the mechanism of Fig. 2a. (a) Main plot, concentration traces of Py^{2-} (red) and e_{aq}^- (blue) in an experiment with the pulse scheme displayed above the traces, on the solution of Fig. 3b with 30 mM SDS; Py^{2-} trace after the second pulse corrected with the procedure of ESI-S.4.1.† Inset 1, e_{aq}^- formation as function of Py^{2-} bleaching, with the concentration changes $-\Delta[\text{Py}^{2-}]_{\text{rel}}$ and $[\text{e}_{\text{aq}}^-]_{\text{rel}}$ taken relative to the concentration of Py^{2-} immediately before the second pulse. Inset 2, relative actinometry of green-light ionization of Py^{2-} with excitation of $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (formation of the emissive state $^3[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$) as reference reaction. Blue data points, $[\text{e}_{\text{aq}}^-]_{\text{rel}}$ as in Inset 1 as function of the intensity I_{532} of the second laser pulse. The monoexponential fit by the blue curve, $1 - \exp[-I_{532}/(558 \text{ mJ cm}^{-2})]$, validates the monophotonic ionization mechanism. Orange data points and fit curve $1 - \exp[-I_{532}/(187 \text{ mJ cm}^{-2})]$, intensity dependence of $^3[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ emission normalized to maximum. The ratio of these best-fit constants times the ratio of the molar absorption coefficients of the species excited with 532 nm ($^3[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, $1000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$; Py^{2-} , $6200 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) gives the photoionization quantum yield, 0.054. (b) Decomposition of the model compound chloroacetate $\text{ClCH}_2\text{COO}^-$ by e_{aq}^- generated as in (a). Main plot, decay of e_{aq}^- in the presence of variable amounts of $\text{ClCH}_2\text{COO}^-$; inset, resulting Stern–Volmer plot. The same colour coding of the concentrations has been used in the main plot and in the inset. Further explanation, see text and ESI-S.4.†



driven electron source: a biphotonic ionization of type $\text{Py}^{\cdot 2-} \xrightarrow{h\nu} {}^*\text{Py}^{\cdot 2-} \xrightarrow{h\nu} \text{Py}^- + \text{e}_{\text{aq}}^-$ would not only require one photon more than dictated by thermodynamics but also demand the absorption of two photons during the life of the excited state ${}^*\text{Py}^{\cdot 2-}$, that is, within nanoseconds or less, so could never be effected with a low-flux light source such as the sun.

Relative actinometry results are displayed in the second inset of Fig. 4a. The excitation of $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ served as the reference reaction at comparable optical density of the absorber and in the same medium but in the absence of the additives Py^- and Asc^{2-} , thus eliminating possible errors of absolute light intensities and illumination homogeneity. The use of the intensity dependences over the entire range, through the best-fit parameters, maximizes experimental precision and avoids saturation effects. The actinometry gave a quantum yield ϕ_{532} of 0.054 for the process $\text{Py}^{\cdot 2-} \xrightarrow{532 \text{ nm}} \text{Py}^- + \text{e}_{\text{aq}}^-$. This outperforms ϕ_{532} of the only other green-light driven, sustainable electron source known to date (*via* the one-electron reduced form $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^+$ of our light-harvesting complex)⁸ by a factor of four, and is only topped by ϕ_{532} of a few aryl radical anions^{24,40} that cannot be accessed with green light. It also compares favourably with the formation of e_{aq}^- by the sulfite process, which has twice the quantum yield but only at twice the photon energy,⁴⁸ that is, needs UV-C (254 nm), which is not contained in the terrestrial solar spectrum.

To test the applicability of our system as an “all-green” electron source for the decomposition of organic waste, we repeated the experiments of Fig. 4a in the presence of varying amounts of the chloroacetate anion $\text{ClCH}_2\text{COO}^-$, a well-established model compound for such an assay.^{18,41} The main plot of Fig. 4b displays the electron decays under these circumstances. Increasing $[\text{ClCH}_2\text{COO}^-]$ clearly has no influence on the initial electron concentration but progressively shortens the electron life; hence, the additive does not interfere with the complex mechanism of Fig. 2a – in particular, reacts neither with $\text{Py}^{\cdot 2-}$ nor with ${}^*\text{Py}^{\cdot 2-}$ – but scavenges only the product e_{aq}^- , as desired. The analysis shown as the inset of Fig. 4b yields the bimolecular rate constant for this dissociative electron transfer, which ejects the chlorine atom as its nontoxic anion (reaction X in Table 1). The result agrees with the reported value⁴¹ when the higher ionic strength of our medium is taken into account.

The aliphatic chloro-organic $\text{ClCH}_2\text{COO}^-$ is not sufficiently activated to be decomposable by the recently published two-photon redox catalysis *via* the excited radical anion ${}^*\text{PD}^{\cdot -}$ of a perylene diimide:⁹ the return of ${}^*\text{PD}^{\cdot -}$ to the ground-state perylene diimide supplies about 0.5 eV less than the oxidation of (unexcited) $\text{Py}^{\cdot 2-}$ to Py^- ; as $\text{Py}^{\cdot 2-}$ obviously cannot reduce $\text{ClCH}_2\text{COO}^-$, Py^- cannot either. But even when such a process is thermodynamically feasible, such as between ${}^*\text{Py}^{\cdot 2-}$ and $\text{ClCH}_2\text{COO}^-$ in the present work, the very short life^{13,15,42,43} limits the usefulness of an excited radical anion as an electron donor in a bimolecular process. This is borne out by the fact (Fig. 4b) that at millimolar concentrations $\text{ClCH}_2\text{COO}^-$ does not measurably quench the high-energy but short lived species ${}^*\text{Py}^{\cdot 2-}$, whereas it quenches up to 70% of the energetically lower

but much longer lived e_{aq}^- . To quench ${}^*\text{Py}^{\cdot 2-}$ to an appreciable degree, proportionally higher concentrations of $\text{ClCH}_2\text{COO}^-$ would thus have to be employed; conversely, this determines the levels to which $[\text{ClCH}_2\text{COO}^-]$ can be decreased by e_{aq}^- or ${}^*\text{Py}^{\cdot 2-}$ within a reasonable amount of time. The monomolecular autoionization of ${}^*\text{Py}^{\cdot 2-}$ is free from this constraint on the quencher concentration, and transforms the excited radical anion into the much more persistent but still extremely strong reductant e_{aq}^- ; this suggests that whenever electron ejection from the excited radical anion is thermodynamically feasible, this pathway of a reductive two-photon catalysis is more efficient. Lifetime arguments also promise an inherent advantage over photoredox catalysis through triplet–triplet annihilation:^{10,41} cyclic photoionizations *via* radical anions do not rely on bimolecular processes between two excited species.

Since the light-harvesting complex is efficiently shielded by its micellar host, the fate of the radical anion of the redox catalyst determines the stability of our cyclic system. Under our conditions, $\text{Py}^{\cdot 2-}$ does not decay through recombination with $\text{Asc}^{\cdot -}$ but through protonation by the solvent²⁹ (ESI-S3.3 and 3.4†). Although the resulting natural life of $\text{Py}^{\cdot 2-}$ is gratifyingly long (67 μs ; compare, Fig. 3b), that slow reaction would ultimately destroy the catalyst. However, the photoionization blocks this by turning $\text{Py}^{\cdot 2-}$ into the indefinitely stable Py^- . Even at the wavelength available for this work, which does not match the sharp absorption band of the radical anion very well, more than two-thirds of $\text{Py}^{\cdot 2-}$ can be withdrawn by the photoionization (Fig. 4a), and thus protected against protonation; at the nearby (504 nm instead of 532 nm) maximum, where the molar absorption coefficient of $\text{Py}^{\cdot 2-}$ is an order of magnitude higher (see, ESI-3†), quantitative return to Py^- would be easily achievable.

To illustrate the advantage of using independent light absorbers for the two photons, we finally focus on an optimization of the light-harvesting complex. As has emerged, requirements already met satisfactorily by $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ comprise its absorption spectrum, its intersystem crossing quantum yield, its triplet energy, and its localization within the micelle, whereas its excited-state lifetime offers the biggest potential for improvement. To address this issue, we replaced $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ with the tris(phenanthroline) complex $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$, which is a perfect stand-in with respect to the former four properties but enjoys twice as long a life in its excited state ${}^3[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$. Consistent with expectation, this substitution doubled the yield of $\text{Py}^{\cdot 2-}$, as Fig. S8a of the ESI† shows.

3 Conclusions

In summary, the main characteristic of the described mechanism is the kaleidoscopic role of the redox catalyst, which successively acts as energy acceptor (Py^-), electron acceptor (${}^3\text{Py}^-$), and photon acceptor plus electron emitter ($\text{Py}^{\cdot 2-}$). To expedite the first step of that sequence, a close proximity of the light-harvesting complex to Py^- is beneficial, whereas the suppression of cross reactions dictates that complex to be spatially separated from $\text{Py}^{\cdot 2-}$, from the sacrificial donor Asc^{2-} ,



and from the product of the cycle e_{aq}^- . This dilemma is resolved by noncovalent interactions, which fix the complex on the core surface of an SDS micelle, allow Py^- and ${}^3Py^-$ to shuttle between Stern layer and aqueous bulk, but bar the approach of all the other species. A recurrent theme is the prolongation of the “shelf life” of the stored photon energy by chemical transformations: for the first photon, reaction EnT achieves a factor of 35 and reaction ET a further factor of 3; with respect to the second photon, the electron ejection brings about an increase by at least three orders of magnitude. Harnessing visible-light photoredox catalysis thus into a tool for the production of e_{aq}^- provides access to one of the most potent reductants under extremely mild conditions and in a manner that can be controlled both spatially and temporarily.

Acknowledgements

This work was supported by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (grant Go615/15-1). C.K. is grateful to the Fonds der Chemischen Industrie for a PhD scholarship. We thank R. Naumann for recording the calibrated absorption spectra of ${}^3[Ru(bpy)_3]^{2+}$ and $[Ru(bpy)_3]^+$.

References

- D. A. Nicewicz and D. W. C. MacMillan, *Science*, 2008, **322**, 77–80.
- K. Zeitler, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2009, **48**, 9785–9789.
- J. M. R. Narayanan and C. R. J. Stephenson, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **40**, 102–113.
- J. Xuan and W.-J. Xiao, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2012, **51**, 6828–6838.
- Chemical Photocatalysis*, ed. B. König, DeGruyter, Berlin, 2013.
- C. K. Prier, D. A. Rankic and D. W. C. MacMillan, *Chem. Rev.*, 2013, **113**, 5322–5363.
- D. Ravelli, M. Fagnoni and A. Albini, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**, 97–113.
- M. Goez, C. Kerzig and R. Naumann, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2014, **53**, 9914–9916.
- I. Ghosh, T. Ghosh, J. I. Bardagi and B. König, *Science*, 2014, **346**, 725–728.
- M. Majek, U. Faltemeier, B. Dick, R. Pérez Ruiz and A. Jacobi von Wangelin, *Chem.–Eur. J.*, 2015, **21**, 15496–15501.
- M. Haering, R. Pérez Ruiz, A. Jacobi von Wangelin and D. D. Diaz, *Chem. Commun.*, 2015, **51**, 16848–16851.
- J. W. T. Spinks and R. J. Woods, *An Introduction to Radiation Chemistry*, John Wiley and Sons, New York, 2nd edn, 1976.
- P. Brodard, A. Sarbach, J.-C. Gumy, T. Bally and E. Vauthey, *J. Phys. Chem. A*, 2001, **105**, 6594–6601.
- M. Sakamoto, X. Cai, M. Fujitsuka and T. Majima, *J. Phys. Chem. A*, 2006, **110**, 11800–11808.
- D. A. Horke and J. R. R. Verlet, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 19546–19552.
- M. Montalti, A. Credi, L. Prodi and M. T. Gandolfi, *Handbook of Photochemistry*, Taylor and Francis, Boca Raton, 3rd edn, 2006.
- Y. Peng, S. He, J. Wang and W. Gong, *Radiat. Phys. Chem.*, 2012, **81**, 1629–1633.
- X. Li, J. Ma, G. Liu, J. Fang, S. Yue, Y. Guan, L. Chen and X. Liu, *Environ. Sci. Technol.*, 2012, **46**, 7342–7349.
- L. Huang, W. B. Dong and H. Q. Hou, *Chem. Phys. Lett.*, 2007, **436**, 124–128.
- Z. Song, H. Tang, N. Wang and L. Zhu, *J. Hazard. Mater.*, 2013, **262**, 332–338.
- H. Park, C. D. Vecitis, J. Cheng, W. Choi, B. T. Mader and M. R. Hoffmann, *J. Phys. Chem. A*, 2009, **113**, 690–696.
- D. Zhu, L. H. Zhang, R. E. Ruther and R. J. Hamers, *Nat. Mater.*, 2013, **12**, 836–841.
- L. Zhang, D. Zhu, G. M. Nathanson and R. J. Hamers, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2014, **53**, 9746–9750.
- C. Kerzig and M. Goez, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16**, 25342–25349.
- N. J. Turro, V. Ramamurthy and J. C. Scaiano, *Modern Molecular Photochemistry of Organic Molecules*, University Science Books, Sausalito, 2010.
- J. J. Warren, T. A. Tronic and J. M. Mayer, *Chem. Rev.*, 2010, **110**, 6961–7001.
- S. Campagna, F. Puntoriero, F. Nastasi, G. Bergamini and V. Balzani, *Top. Curr. Chem.*, 2007, **280**, 117–214.
- D. Meisel, M. S. Matheson and J. Rabani, *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, **100**, 117–122.
- Y. Yamamoto, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1994, 1555–1559.
- S. W. Snyder, S. L. Buell, J. N. Demas and B. A. DeGraff, *J. Phys. Chem.*, 1989, **93**, 5265–5271.
- N. V. Nucci, B. Zelent and J. M. Vanderkooi, *J. Fluoresc.*, 2008, **18**, 41–49.
- C. D. Bruce, M. L. Berkowitz, L. Perera and M. D. E. Forbes, *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106**, 3788–3793.
- I. V. Soboleva, J. von Stamm, G. B. Dutt, M. G. Kuzmin and F. C. De Schryver, *Langmuir*, 1999, **15**, 6201–6207.
- N. J. Turro, I. V. Khudyakov and K. R. Gopidas, *Chem. Phys.*, 1992, **162**, 131–143.
- W. E. Ford and M. A. J. Rodgers, *J. Phys. Chem.*, 1992, 2917–2920.
- J. A. Simon, S. L. Curry, R. H. Schmehl, T. R. Schatz, P. Piotrowiak, X. Jin and R. P. Thummel, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 11012–11022.
- A. Harriman, M. Hissler, A. Khatyr and R. Ziessel, *Chem. Commun.*, 1999, 735–736.
- B. Maubert, N. D. McClenaghan, M. T. Indelli and S. Campagna, *J. Phys. Chem. A*, 2003, **107**, 447–455.
- U. Lachish, A. Shafferman and G. Stein, *J. Chem. Phys.*, 1976, **64**, 4205–4211.
- P. Natarajan and R. W. Fessenden, *J. Phys. Chem.*, 1989, **93**, 6095–6100.
- G. V. Buxton, C. L. Greenstock, W. P. Heiman and A. B. Ross, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1988, **17**, 513–886.
- D. Gosztola, M. P. Niemczyk, W. Svec, A. S. Lukas and M. R. Wasielewski, *J. Phys. Chem. A*, 2000, **104**, 6545–6551.
- M. Goez and C. Kerzig, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2012, **51**, 12606–12608.



Supplementary information for

**Combining energy and electron transfer in a supramolecular environment
for the “green” generation and utilization of hydrated electrons
through photoredox catalysis**

*By Christoph Kerzig and Martin Goez**

Contents

| | | |
|-----|---|----|
| 1 | General experimental details | 1 |
| 2 | Quantum mechanical computations | 2 |
| 3 | Absorption spectra and pertinent properties of all species | 4 |
| 3.1 | Ground state Py [−] of pyrene-1-carboxylate | 5 |
| 3.2 | Triplet state ³Py [−] | 6 |
| 3.3 | Radical anion Py ^{•2−} | 7 |
| 3.4 | Ascorbate-derived species | 9 |
| 3.5 | [Ru(bpy)] ₃ ²⁺ and derived species | 9 |
| 3.6 | Hydrated electron e _{aq} ^{•−} | 11 |
| 4 | Analyzing the green-light photoionization | 12 |
| 4.1 | Py ^{•2−} bleaching | 12 |
| 4.2 | e _{aq} ^{•−} formation | 12 |
| 5 | Supplementary references | 14 |

1 General experimental details

For the laser flash photolysis measurements, a two-pulse nanosecond system with optical detection was employed. A detailed description of our setup has been given previously.^[S1] Briefly, the individually collimated beams of two frequency-doubled Nd:YAG lasers (532 nm) were used to irradiate the solutions, which were pumped through a suprasil cell. Transient absorptions and emissions were monitored at right angle to the excitation beam. A uniform concentration of transient species in the cell was ensured by keeping the substance concentrations so low that less

than 4 % of the laser light was absorbed. For supporting experiments that required UV excitation, a frequency-tripled Nd:YAG laser (355 nm) or a XeCl excimer laser (308 nm) was used.

All commercially available chemicals were obtained in the highest purity and used as received (pyrene-1-carboxylic acid, 97 %, Aldrich; pyrene-1-butyric acid, > 98 %, TCI; ruthenium-tris(bipyridine) dichloride hexahydrate, 99 %, abcr; ruthenium-tris(phenanthroline) dichloride hydrate, 98 %, Aldrich; ruthenium-tris(4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline) dichloride, Alfa Aesar; sodium ascorbate, $\geq 99\%$, Roth; sodium dodecyl sulfate, $\geq 99.5\%$, Roth; sodium chloroacetate, 98 %, Aldrich; 4-methoxy phenol, 99 %, Aldrich; sodium hydroxide for adjusting the pH, > 99 %, Aldrich). Ultrapure Millipor MilliQ water (specific resistance, 18.2 M Ω cm) was the solvent throughout.

To avoid degradation, all solutions were freshly prepared in the dark, and then immediately purged with argon (5.0, Air Liquide) or N₂O (5.0, Air Liquide) for 30 minutes before and for the whole duration of the laser flash photolysis experiments. To prevent the oxidation of ascorbate by molecular oxygen,^[S2] which is quite fast in alkaline aqueous solution, the required amount of sodium ascorbate was added in solid form to the already degassed solutions.

Steady-state absorption and luminescence spectra were measured using a UV-2102 spectrophotometer (Shimadzu) and a LS 50B spectrometer (Perkin Elmer), respectively.

2 Quantum mechanical computations

Quantum mechanical computations of the ground state **Py**⁻, triplet state ³**Py**⁻, and radical anion **Py**^{•2-} of the redox catalyst were carried out with the Gaussian 09 package^[S3]. Since Hartree-Fock calculations with the basis set 6-31G(d,p) have already proven successful for explaining experimental observations on **Py**⁻,^[S4] these methods were used for our initial calculations as well. Our results for the optimized structure and the dipole moment of **Py**⁻ perfectly agree with those reported by Nucci *et al.*^[S4]. To visualize the effect of the carboxylate substituent on the pyrene chromophore, we computed the orbitals of **Py**⁻ by an NBO population analysis. As is seen from the orbitals presented in Figure S1, the carboxylate substituent neither affects the π orbitals of the ring significantly (HOMO, LUMO) nor is its negative charge considerably delocalized over the pyrene skeleton (HOMO-2). Moreover, as we found, the frontier orbitals as well as the other ring π orbitals of **Py**⁻ are virtually identical to those of unsubstituted pyrene.

The optimized structure of **Py**⁻, together with the dipole vector and the NBO charges, is displayed in Figure S2 (left). Despite the agreement of the **Py**⁻ structure and dipole moment with the previous calculations^[S4], the NBO charges differ substantially. We have no explanation for the discrepancies but note that the charges in Ref.^[S4] incorrectly sum to zero, whereas the total of our charges equals the expected value for the monoanion, -1.

To avoid HF optimizations with computationally intensive configuration interactions, which would be necessary to describe the pyrene species with singly occupied orbitals, *i.e.*, ³**Py**⁻ and

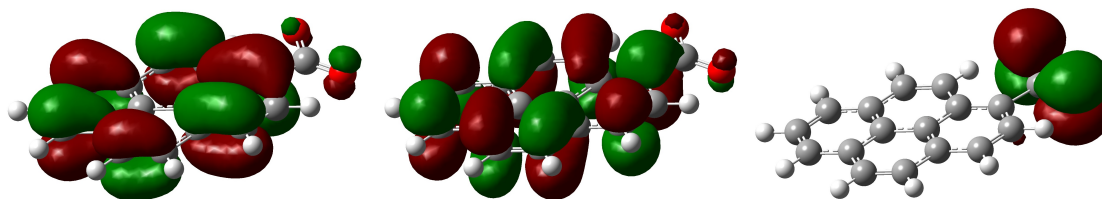


Figure S1: Representative orbitals of Py^- (left, HOMO; center, LUMO; right, HOMO-2) computed at the HF/6-31G(d,p) level of theory. Further explanation, see text.

$\text{Py}^{\bullet 2-}$, we used DFT calculations with the B3LYP functional because this method is known to be well-suited for the efficient computation of complex molecules or even open-shell species^[55–57]. Furthermore, as a refinement over Ref.^[54] we added diffuse functions on heavy atoms as they are recommended for calculations on anionic species^[58]. Before turning to $^3\text{Py}^-$ and $\text{Py}^{\bullet 2-}$, we compared the HF and DFT calculations of Py^- . As is evident from Figure S2 and Table S1, the results provided by these methods — including geometry, dipole moment and charge distribution — are very similar.

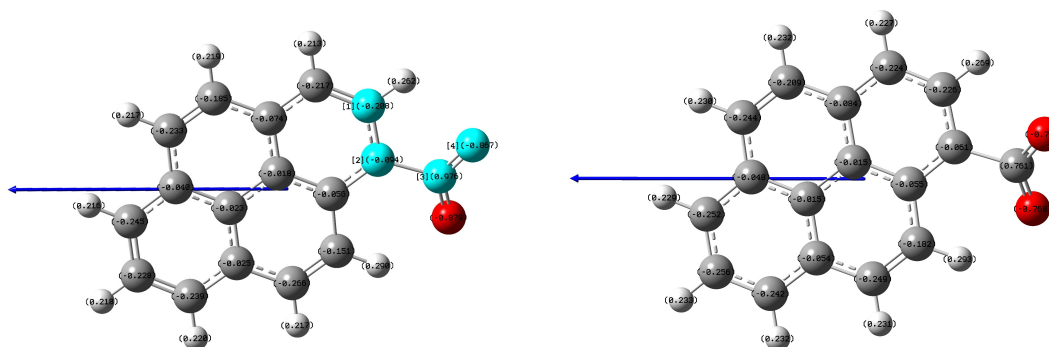


Figure S2: Comparison of the optimized structures, charge distributions and dipole orientations of Py^- obtained with HF/6-31G(d,p) (left) and B3LYP/6-31+G(d,p) (right). The blue atoms in the left structure span the dihedral angle of Table S1. For details, see text.

For $^3\text{Py}^-$, compared to Py^- , we obtained a more twisted structure, a slightly shorter length of the C–C bond between ring and substituent and a dipole moment decrease by less than 20% (see, Figure S3 and Table S1). This is due to a weak charge migration from carboxylate to pyrene upon conversion of Py^- into $^3\text{Py}^-$ (compare, the charge distributions presented in Figures S2 (right) and S3). The shortened C–C distance is still comparable to an aliphatic bond indicating the negligible influence of the carboxylate compared to the protonated substituent, COOH, which causes a significant contraction of the respective C–C bond and clearly influences the pyrene chromophore^[54].

Because of the delocalization of the further negative charge mainly over the pyrene ring system, the dipole moment of the radical anion $\text{Py}^{\bullet 2-}$ is about two-thirds lower than that of Py^- (Table S1).

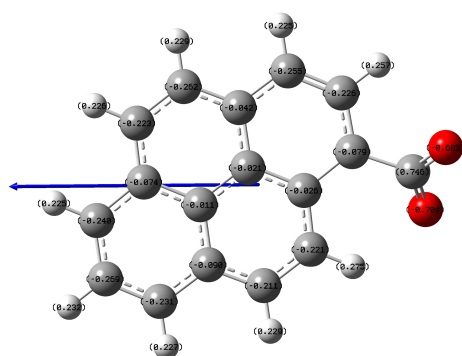


Figure S3: Optimized structure, charge distribution and dipole orientation of ${}^3\text{Py}^-$ (B3LYP/6-31+G(d,p)).

| species | dipole moment | dihedral angle ^[c] | C–C bond length ^[d] |
|---|---------------|-------------------------------|--------------------------------|
| Py^- ^[a] | 13.8 D | 16.3° | 1.56 Å |
| Py^- ^[b] | 14.2 D | 27.5° | 1.56 Å |
| ${}^3\text{Py}^-$ ^[b] | 11.8 D | 45.8° | 1.51 Å |
| $\text{Py}^{\bullet 2-}$ ^[b] | 5.3 D | 3.0° | 1.56 Å |

[a] HF/6-31G(d,p). [b] B3LYP/6-31+G(d,p). [c] Dihedral angle as highlighted in Figure S2 (left). [d] C–C bond between ring and substituent.

Table S1: Computed dipole moments, dihedral angles and bond lengths of the pyrene species in our system. For details, see text.

All geometry optimizations were accompanied by frequency analyses, which did not yield negative vibrational frequencies, indicating convergence on minimum energy structures.

3 Absorption spectra and pertinent properties of all species

Figure S4 displays the calibrated UV-Vis absorption spectra of all chemical species in our system. Further information concerning the spectral calibration of excited states or radical ions is given in the sections below.

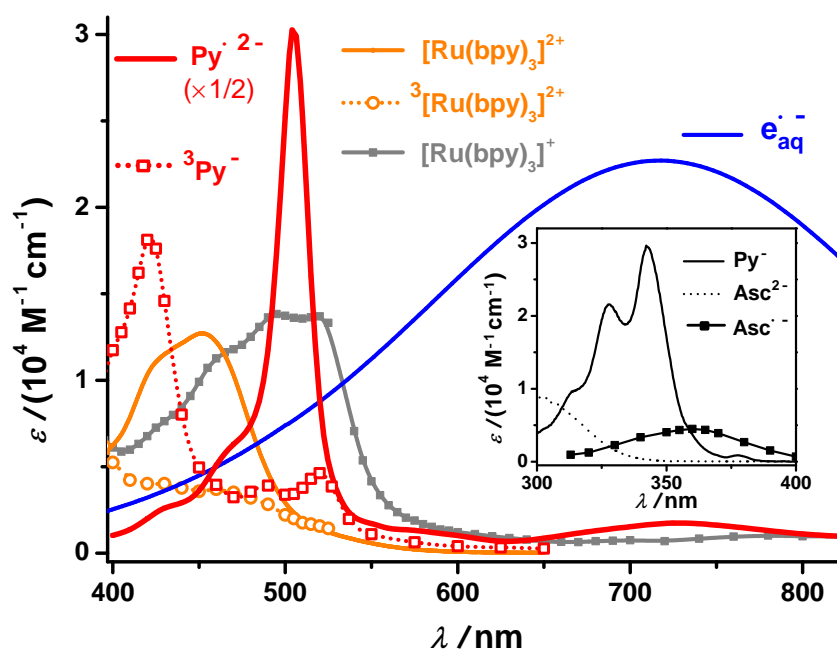


Figure S4: Calibrated absorption spectra (in aqueous solution at pH 12.7 containing 30 mM SDS) of all species in our system. For clarity, the spectral range has been divided into two parts, 300 – 400 nm (inset) and 400 – 825 nm (main plot); moreover, the spectrum of $\text{Py}^{\bullet 2-}$ has been multiplied by 1/2. For abbreviations and further details, see text.

3.1 Ground state Py^- of pyrene-1-carboxylate

The $\text{p}K_{\text{a}}$ value of pyrene-1-carboxylic acid is 4,^[S9,S10] hence, the carboxylate (Py^-) is its only form existing under our experimental conditions (pH 12.7). Although Py^- is a strong photobase with a $\text{p}K_{\text{a}}$ increase by up to 4 units in the lowest excited states,^[S10] a protonation of excited Py^- does not occur in our strongly alkaline reaction medium.

Py^- absorbs light below 390 nm (see, Figure S4) with a spectrum that is quite similar to that of pyrene in polar solvents^[S11].

When sodium dodecyl sulfate (SDS) is added at concentrations above the critical micelle concentration (cmc), the absorption spectrum of Py^- exhibits a slight red shift and a decrease in molar absorptivity (Figure S5, main plot), indicating a compartmentalization of Py^- in the anionic micelles.

To determine the association constant of Py^- with the SDS micelles, we recorded its absorption spectrum at various SDS concentrations, and performed a Benesi–Hildebrand^[S12] analysis for the wavelengths with the most pronounced absorption changes, 340 and 351 nm (Figure S5, inset). The concentrations of SDS micelles were calculated from the starting surfactant concentrations with the average aggregation number (60)^[S13] and the cmc (8.2 mM)^[S13]. The linear Benesi–Hildebrand plots at both detection wavelengths clearly identify the association as a 1:1 process; the parameters of the linear regressions yield very similar association constants with an average value of 700 M^{-1} . With that constant, the fraction of

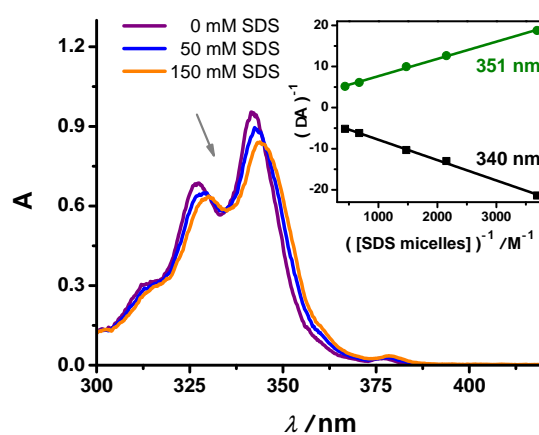


Figure S5: Main plot, changes of the absorption spectrum of an aqueous solution of Py^- ($3 \times 10^{-5} \text{ M}$) at pH 12.7 upon the addition of SDS. Inset, Benesi–Hildebrand plot of the absorbance changes at 340 and 351 nm. For further details, see text.

Py^- that is bound to the micelles can be calculated. It amounts to 0.2 under the general conditions of this study (30 mM SDS; compare, main paper). We also investigated the association of pyrene-1-butyrate with SDS micelles using the same experimental method as displayed in Figure S5 and obtained an association constant of 25000 M^{-1} , which is in good agreement with the result of a previous study (24000 M^{-1})^[S14].

For supporting experiments with generation of $^3\text{Py}^-$ or $\text{Py}^{\bullet 2-}$ in the absence of $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (see, Sections 3.2 and 3.3), we directly excited Py^- with a 355 nm laser pulse that was sufficiently attenuated to suppress a biphotonic ionization, which otherwise is a typical photoreaction of water-soluble pyrene derivatives^[S15,S16].

For the triplet energy and reduction potential of Py^- , which enter Figure 1b of the main paper, we have taken the values of pyrene in polar solvents^[S11] because the absorption spectra of

the carboxylate and its unsubstituted parent are extremely similar in all relevant forms (ground state, triplet, and radical anion) and the differences of the Hammett constants for COO^- and H are negligible.^[S11]

3.2 Triplet state ${}^3\text{Py}^-$

To investigate the triplet-triplet energy transfer from the green-light excited ${}^3[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ to Py^- (reaction EnT), we used the ${}^3[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ luminescence (emission maximum, 620nm), which exclusively responds to the concentration of the energy donor, without any interference from other species in our system.

In homogeneous aqueous solution (Figure S6a, main plot), all luminescence traces decay with clear first-order kinetics (fit function, $I(t) = I(0) \times \exp[-t/\tau]$). With increasing Py^- concentration, the amplitude $I(0)$ remains constant whereas the lifetime τ decreases, indicating purely dynamic quenching. The Stern–Volmer plots (Figure S6a, inset) are linear regardless of whether they are based on the luminescence lifetimes τ_0/τ or on the integrated luminescence curves I_0/I , and yield a rate constant of $5.4 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

In aqueous micellar solution of SDS, the mechanism of the triplet-triplet energy transfer is more complex (Figure S6b). There is only a negligible contribution of static quenching (less than 5% under our experimental conditions), but the luminescence decay becomes biphasic and the Stern–Volmer plot exhibits a slight downward curvature, which is typical for a reduced accessibility of some fraction of the strongly micelle-bound luminophore to the quencher largely residing in the aqueous phase.^[S17]

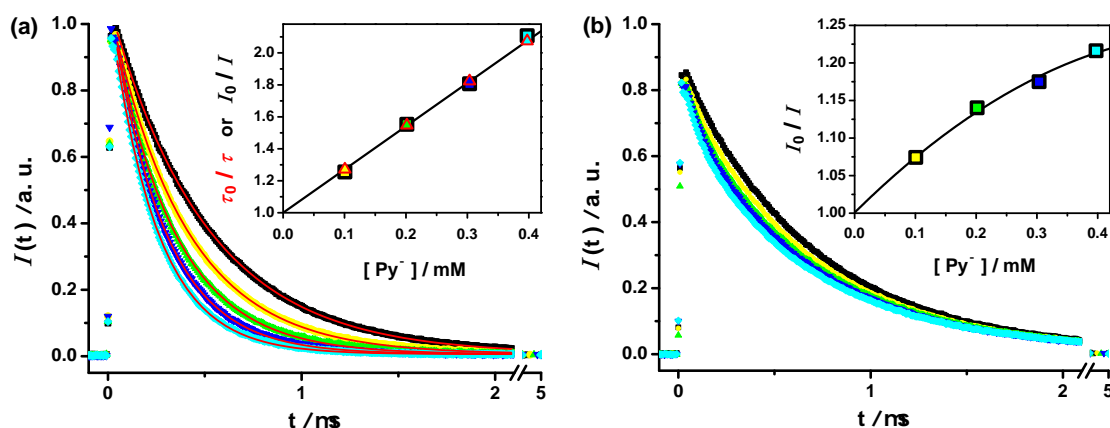


Figure S6: Energy transfer from ${}^3[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ to Py^- studied by time-resolved measurements of the ${}^3[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ luminescence at 620 nm, $I(t)$, in deoxygenated aqueous solutions of $6 \times 10^{-5} \text{ M}$ $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ at pH 12.7, upon excitation with a 532 nm pulse of 351 mJ cm^{-2} ; (a), without SDS; (b), with 30 mM SDS. Each main plot shows the luminescence traces at different Py^- concentrations (black, 0 mM; yellow, 0.1 mM; green, 0.2 mM; blue, 0.3 mM; light blue, 0.4 mM). The insets give the corresponding Stern–Volmer plots on the basis of the integrated luminescence curves I_0/I (squares), and in (a) additionally on that of the lifetimes τ_0/τ (triangles), using the same colour coding for the concentrations as in the main plots. For further details, see text.

Under the experimental conditions of the main paper ($6 \times 10^{-5} \text{ M } [\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ and $3 \times 10^{-4} \text{ M } \text{Py}^-$) the energy transfer efficiencies, calculated from $1 - I/I_0$, are 0.45 in homogeneous aqueous solution and 0.15 in 30 mM SDS micellar solution. Neglecting the small curvature of the Stern–Volmer plot, the latter efficiency corresponds to an apparent rate constant of $8.8 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ for the energy transfer in SDS. A higher SDS concentration does not appreciably increase the transfer efficiency because the static contribution is too small, and a lower SDS concentration is detrimental because it increases the number of micelles occupied by two $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ molecules, which results in fast self-quenching of $^3[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$.^[S18]

The small energy difference of only 0.03 eV between $^3[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ and $^3\text{Py}^-$ ^[S11] implies a reversibility of the energy transfer. Although we could not detect a delayed luminescence of $^3[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, we observed shorter lifetimes of $^3\text{Py}^-$ in the presence of the light-harvesting complex (10 μs in water and 16 μs in 30 mM aqueous SDS) compared to experiments in its absence (25 μs in both media), for which we accessed $^3\text{Py}^-$ by exciting Py^- with a 355 nm pulse followed by fast intersystem crossing^[S9]. A closed-form solution of the kinetic equations in homogeneous solution was obtained by Mathematica[®] and yielded a biexponential time-dependence. From the slower of the two apparent rate constants, which dominates the long-time behaviour, we extracted a rate constant of $1.8 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ for the energy transfer from $^3\text{Py}^-$ to ground-state $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$; the experimental equilibrium constant is thus in perfect agreement with the one calculated from the reported^[S11] triplet energies. We stress that the reverse energy transfer is rendered negligible under the experimental conditions of the main paper, where $^3\text{Py}^-$ is rapidly removed by the sacrificial donor Asc^{2-} (see, Section 3.3).

The absorption spectra of $^3\text{Py}^-$ obtained under the conditions of Figure S6 are virtually identical in water and in 30 mM SDS, except for a scaling factor reflecting the different degrees of energy transfer. They show maxima at 420 nm and 520 nm, which are in good agreement with those of pyrene in polar solvents^[S11] and those of other pyrene derivatives in aqueous solution^[S15]. The absolute extinction coefficient was calibrated with the known extinction coefficient of $^3[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ as the reference^[S1] and the energy transfer efficiency determined as described above.

In control experiments on $^3\text{Py}^-$ alone, *i.e.*, generated with a 355 nm pulse in the absence of light-harvesting complex and sacrificial donor, we did not observe any bleaching or electron formation upon excitation with an intense green laser pulse. Hence, despite an absorption band in that range (compare, Figure S4), the triplet $^3\text{Py}^-$ is photostable at 532 nm.

3.3 Radical anion $\text{Py}^{\bullet 2-}$

To isolate the reactions involving $\text{Py}^{\bullet 2-}$ but not the light-harvesting complex, we produced $^3\text{Py}^-$ with 355 nm as described above, and quenched it with the sacrificial donor Asc^{2-} . Figure S7a displays experimental absorption traces recorded at 504 nm, the maximum of the $\text{Py}^{\bullet 2-}$ spectrum, where $^3\text{Py}^-$ contributes negligibly and all ascorbate-derived species are completely transparent

(compare, Figure S4). The time dependences are describable by a formation with the same rate as the ${}^3\text{Py}^-$ decay, which can be observed at 420 nm, and a subsequent slow decrease of $\text{Py}^{\bullet 2-}$. Whereas the formation rate constant (reaction ET) is about twice as high in homogeneous aqueous solution ($4.9 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) compared to 30 mM SDS solution ($2.5 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$), the decay of $\text{Py}^{\bullet 2-}$ is largely independent of the environment, suggesting that $\text{Py}^{\bullet 2-}$ does not interact with the anionic micelles. Moreover, the $\text{Py}^{\bullet 2-}$ natural lifetime (67 μs) does not change with the laser power, so does not depend on the concentrations of $\text{Py}^{\bullet 2-}$ or $\text{Asc}^{\bullet -}$. Hence, we conclude that the decay is mainly due to the protonation of $\text{Py}^{\bullet 2-}$ by the solvent to give a product that weakly absorbs at the blue edge of the visible spectrum and is fully transparent above 450 nm; this was also reported in pulse radiolysis studies^[S19,S20].

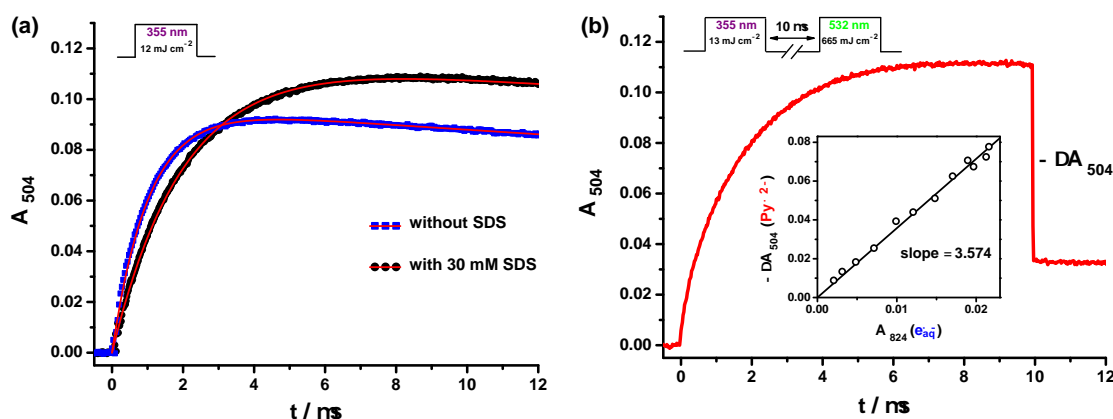


Figure S7: $\text{Py}^{\bullet 2-}$ generation and decay (a) and green-light ionization (b) in the absence of the light-harvesting complex. Pulse schemes given above the traces, deoxygenated aqueous solutions at pH 12.7 of $4 \times 10^{-5} \text{ M Py}^-$ and 2 mM Asc^{2-} . (a) Influence of SDS on the $\text{Py}^{\bullet 2-}$ kinetics. Blue squares (water) and black circles (30 mM SDS), experimental data points for $\text{Py}^{\bullet 2-}$ observed at 504 nm; red solid lines, fits of $R(t) = \frac{k_{\text{ET}}}{k_{\text{ET}} - k_{\text{P}}} (\exp[-k_{\text{P}}t] - \exp[-k_{\text{ET}}t])$ to the $\text{Py}^{\bullet 2-}$ curves with k_{P} fixed at $1.5 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ and the best-fit parameters $k_{\text{ET}} = 9.8 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ (water) or $k_{\text{ET}} = 5.0 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ (30 mM SDS). The increased signal height of $\text{Py}^{\bullet 2-}$ in the SDS solution is due to the more efficient excitation caused by a spectral shift (compare, Figure S5) (b) Main plot, $\text{Py}^{\bullet 2-}$ absorption during a two-pulse laser flash photolysis experiment on a solution containing 30 mM SDS and saturated with N_2O . Inset, $\text{Py}^{\bullet 2-}$ bleaching, $-\Delta A_{504}(\text{Py}^{\bullet 2-})$, as a function of the $\text{e}_{\text{aq}}^{\bullet -}$ absorption build-up, $A_{824}(\text{e}_{\text{aq}}^{\bullet -})$, at different intensities of the second laser pulse; other experimental parameters as in the main plot. The slope of the regression line equals the ratio of the molar absorption coefficients of the two species at the respective wavelengths. The separation of $\text{Py}^{\bullet 2-}$ and $\text{e}_{\text{aq}}^{\bullet -}$ signals was carried out as described in Section 3.6. Further explanation, see text.

Because the light-harvesting complex was omitted, the only species absorbing at 532 nm are thus $\text{Py}^{\bullet 2-}$ and ${}^3\text{Py}^-$, and the latter is photochemically inert at this wavelength. As can be seen in the main plot of Figure S7b, the green pulse bleaches $\text{Py}^{\bullet 2-}$. That bleaching is accompanied by the formation of hydrated electrons $\text{e}_{\text{aq}}^{\bullet -}$ (not shown).

A plot of $\text{Py}^{\bullet 2-}$ bleaching as a function of $\text{e}_{\text{aq}}^{\bullet -}$ formation, which was obtained by varying the intensity of the green laser pulse with all other experimental parameters being identical,

(Figure S7b, inset; for the details of the $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ measurements, see Section 3.6) yields a straight line. That relationship clearly identifies the photoionization of $\text{Py}^{\bullet 2-}$ as the common cause of both effects. The slope of the regression line, together with the molar absorption coefficient of $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ at 824 nm ($\epsilon_{824}(e_{\text{aq}}^{\bullet-})=16900 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), gives a molar absorption coefficient $\epsilon_{504}(\text{Py}^{\bullet 2-})$ of $60400 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, provided that every bleached radical anion yields a hydrated electron. But any side reaction would lead to an overestimation of $\epsilon_{504}(\text{Py}^{\bullet 2-})$, and our value is about 5 % lower than that determined by pulse radiolysis ($63800 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, after recalculation to take into account the currently accepted molar absorption coefficient of $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$)^[S20,S21], so we conclude that photoionization is the only chemical decay pathway of the excited radical anion. This is in accordance with the absence of side reactions in our recent study on a photoexcited naphthalene radical anion.^[S22]

As exemplified by the trace displayed in Figure S7b, a complete two-pulse kinetic spectrum was recorded and the absorption spectrum of $\text{Py}^{\bullet 2-}$ was extracted from the bleaching. Both that absorption spectrum and the intensity dependence of the green-light ionization of $\text{Py}^{\bullet 2-}$ are completely identical in aqueous solution and in SDS (30 mM). All these findings demonstrate that $\text{Py}^{\bullet 2-}$ does not interact with the SDS micelles.

3.4 Ascorbate-derived species

The $\text{p}K_{\text{a}}$ of the equilibrium between the ascorbate mono- and dianion, $\text{HAsc}^{-} \rightleftharpoons \text{Asc}^{2-} + \text{H}^{+}$, is 11.79.^[S2] At the general pH of our experiments, 12.7, Asc^{2-} is thus the predominant species (89 %). To test whether the small amount of HAsc^{-} has any effect, we carried out control experiments as in Figure S7a, but at pH 8. Under these conditions, we did not observe any quenching of ${}^3\text{Py}^{-}$; hence, the more reactive^[S23] Asc^{2-} is required for reaction ET (Table 1 of the main paper). The ascorbate radical anion $\text{Asc}^{\bullet-}$ formed in that reaction does not absorb above 450 nm and thus need not be considered in the spectral separation shown in Figure 2b of the main paper. For the calibrated spectrum of $\text{Asc}^{\bullet-}$ in SDS (Figure S4), we generated that radical independently by ionizing Asc^{2-} ($4 \times 10^{-5} \text{ M Asc}^{2-}$, 30 mM SDS) with an intense 308 nm laser pulse and equated the amounts of $\text{Asc}^{\bullet-}$ and $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$. The spectrum in SDS is practically identical with that recently obtained by the same procedure in homogeneous aqueous solution^[S24]. Although the stability of $\text{Asc}^{\bullet-}$ decreases in strongly alkaline solution,^[S25] it still persists for several tens of microseconds under our conditions. In our complete reaction system, we observed no appreciable recombination of $\text{Asc}^{\bullet-}$ and $\text{Py}^{\bullet 2-}$.

3.5 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ and derived species

We recorded the absorption spectra of the $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ -derived intermediates (${}^3[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ and $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^+$) using our laser flash photolysis setup with a single green (532 nm) laser. For their calibration in our reaction medium, aqueous SDS, we applied the same methods as in our

recent investigation^[S1]. Briefly, in the case of $^3[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, we extrapolated the intensity dependence (compare, the reference curve in the inset of Figure 3a of the main paper) to full conversion of $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ into $^3[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$; and in the case of $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^+$, we quenched the excited state with 4-methoxy phenolate and used the known extinction coefficient of the phenoxy radical, which is formed in the same amount as is $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^+$, for comparison. The calibrated spectra in SDS micellar solution (Figure S4), which are corrected for $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ depletion, have very similar shapes compared to aqueous solution^[S1] but are slightly red-shifted. Moreover, they do not change when the SDS amount is further increased, indicating that all $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ -derived species are quantitatively complexed by the micelles under our general experimental conditions (30 mM SDS). The micellar environment also increases the lifetime of $^3[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ somewhat, from 500 ns to 670 ns.

We studied the electron transfer from $\text{Py}^{\bullet 2-}$ to $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (reaction R) at the isobestic point of $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ and $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^+$, 461 nm (homogeneous aqueous solution) or 464 nm (SDS solution), where the interconversion of the complex-derived species is masked but $\text{Py}^{\bullet 2-}$ absorbs strongly ($\epsilon(\text{Py}^{\bullet 2-}) \approx 10000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). From the resulting pseudo first-order rate constants of the $\text{Py}^{\bullet 2-}$ decay in the presence of $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ and the natural life of the aryl radical anion (67 μs ; see, Section 3.3), we determined the rate constants of reaction R in micellar ($1.8 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) as well as homogeneous aqueous ($6.4 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) solution. For the latter measurements, we had to attenuate the laser intensity to minimize the formation of $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^+$ through reaction Q, which otherwise is quite efficient in the non-micellar medium.

To separate the transient absorptions of $\text{Py}^{\bullet 2-}$ and $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^+$ as displayed in the inset of Figure 2b of the main paper, we again used the pure $\text{Py}^{\bullet 2-}$ signal at the above-mentioned isobestic point. Normalizing the independently calibrated $\text{Py}^{\bullet 2-}$ spectrum (Section 3.3) to the value at that wavelength yields the contribution of $\text{Py}^{\bullet 2-}$, and subtraction of that contribution gives the difference spectrum of $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^+$ and $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$.

As replacements for $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, we also tested the complexes ruthenium-tris(phenanthroline) ($[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$) and ruthenium-tris(4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline) ($[\text{Ru}(\text{dpp})_3]^{2+}$). The excited states of these three light-harvesting compounds have very similar energies^[S26] but widely differing lifetimes (670 ns, 1500 ns, and 6200 ns under our experimental conditions).

The expectation that a longer excited-state life increases the efficiency of reaction EnT is fulfilled with $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$, as the doubling of the $\text{Py}^{\bullet 2-}$ concentration in Figure S8a demonstrates, but not with $[\text{Ru}(\text{dpp})_3]^{2+}$, where the maximum $\text{Py}^{\bullet 2-}$ concentration is reached much later and is slightly lower than with $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$. Because the emission spectra, *i.e.*, the triplet energies, of $^3[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ and $^3[\text{Ru}(\text{dpp})_3]^{2+}$ are virtually identical also in our micellar environment (see, Figure S8b), the difference in the energy-transfer rate constants cannot be due to different energetics but can only be explained by a restricted access of the acceptor Py^- to the more lipophilic, hence more deeply embedded, donor $^3[\text{Ru}(\text{dpp})_3]^{2+}$.

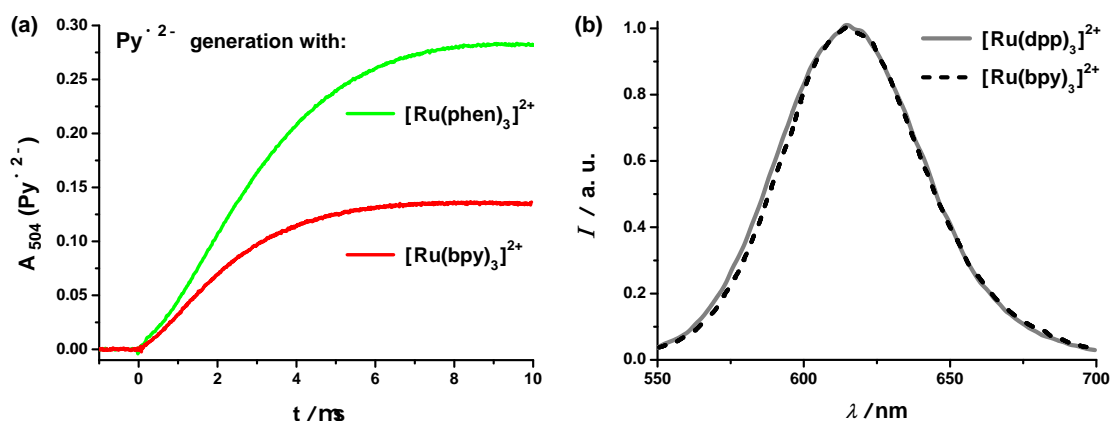


Figure S8: (a) Comparison of $\text{Py}^{\bullet 2-}$ generation with the green-light excited complexes $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ and $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$ as sensitizers under the experimental conditions of Figure 2b (main paper). The laser intensities were adjusted such as to ensure identical concentrations of the excited donor in both experiments. (b) Normalized luminescence spectra of $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ and $[\text{Ru}(\text{dpp})_3]^{2+}$ in aqueous SDS (30 mM) solution at pH 12.7. For further explanation, see text.

3.6 Hydrated electron $\text{e}_{\text{aq}}^{\bullet -}$

The absorption spectrum of $\text{e}_{\text{aq}}^{\bullet -}$ was obtained by 308 nm photoionization of Asc^{2-} and subsequent spectral separation of the reaction products $\text{Asc}^{\bullet -}$ and $\text{e}_{\text{aq}}^{\bullet -}$, as described previously.^[S24] For its calibration, the generally accepted molar absorption coefficient at maximum ($\epsilon(\text{e}_{\text{aq}}^{\bullet -}) = 22700 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)^[S21] was used. Both the absorption spectrum and the natural life of $\text{e}_{\text{aq}}^{\bullet -}$, 2.6 μs , are unaffected by the addition of SDS (30 mM) to our strongly alkaline solutions (pH 12.7).

In all photoionization experiments on $\text{Py}^{\bullet 2-}$ (Sections 3.3 and 4 of the ESI, and Figure 3 of the main paper), we monitored $\text{e}_{\text{aq}}^{\bullet -}$ at 824 nm ($\epsilon_{824}(\text{e}_{\text{aq}}^{\bullet -}) = 16900 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) because of an improved detection sensitivity at that wavelength^[S1]. To separate the signals of $\text{e}_{\text{aq}}^{\bullet -}$ from those of other absorbing species, we saturated the solutions with N_2O , which selectively removes $\text{e}_{\text{aq}}^{\bullet -}$ within the duration of our laser pulses^[S27] (compare, Figure S9b). The resulting hydroxyl radicals predominantly terminate by the reaction with the radical scavenger ascorbate^[S28, S29], which is present in large excess compared to any other oxidizable substance in our system. In control experiments, where we omitted N_2O and instead separated the transients through parallel detection at several wavelengths, we did not observe any differences with respect to $\text{Py}^{\bullet 2-}$ formation or bleaching.

In the absence of additives such as $\text{ClCH}_2\text{COO}^-$, the main deactivation pathway (more than 96 %) of $\text{e}_{\text{aq}}^{\bullet -}$ in the reaction system of the main paper ($3 \times 10^{-4} \text{ M Py}^-$, $6 \times 10^{-5} \text{ M } [\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, 1.5 mM Asc^{2-} , 30 mM SDS) is its reaction with surplus redox catalyst Py^- (reaction S2). The rate constant of this reaction has been determined to be $1.5 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ^[S20] at pH 12.7 and, as we found, is practically identical in our reaction medium. Under our general conditions, the

scavenging of $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ by $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, reaction S1, is a minor process ($2.7 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$)^[S30], which amounts to about 4 %.

To compare our rate constant for the decomposition of $\text{ClCH}_2\text{COO}^-$ by $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ (reaction (X), see Figure 3b of the main paper) with the literature, we extrapolated it with the Brønsted–Bjerrum equation^[S29] to zero ionic strength. The result of that procedure, $0.82 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, is slightly lower than the recommended value, $1.0 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ^[S29]. We trace this small derivation back to an overestimation of the correction for the kinetic salt effect, which frequently occurs at higher ionic strengths ($> 0.01 \text{ M}$)^[S31].

4 Analyzing the green-light photoionization

4.1 $\text{Py}^{\bullet 2-}$ bleaching

At the absorption maximum of $\text{Py}^{\bullet 2-}$, 504 nm, the huge molar absorption coefficient of $60400 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ allows a sensitive detection and minimizes the contributions of all other absorbing transients (compare, Figure S4). In addition, the quasi-instantaneous contributions largely balance: The conversion of $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ into ${}^3[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ by a laser pulse is accompanied by a negative absorption, which is slight because of the nearby isosbestic point at 514 nm and is almost completely compensated by the small amount of static energy transfer (see, Section 3.2) that turns ${}^3[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ into the more strongly absorbing ${}^3\text{Py}^-$. The remaining minute effects, as well as those of all slower processes, most notably the secondary formation of $\text{Py}^{\bullet 2-}$ by the bleaching laser pulse, are all proportional to the amount of ${}^3[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ produced by that pulse. Because the prepulse concentration of the redox catalyst differs from its weight-in concentration by less than 2%, the bleaching can be isolated simply by scaling the interpulse trace with a factor and subtracting it from the trace after the second pulse; the scaling factor is determined from the luminescence intensities (maximum, 620 nm) after each pulse, which are proportional to the ${}^3[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ concentration but insensitive to all other species.

An example of that correction is displayed in Figure S9a. A comparison of the bleaching results in this complex system with those obtained in the simplified system (without $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$; see Figure S7b) shows the validity of the described experimental procedure.

4.2 $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ formation

At our detection wavelength for $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$, 824 nm (compare, Section 3.6), ${}^3[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ^[S32] and $\text{Py}^{\bullet 2-}$ ^[S20] absorb as well, albeit slightly. To separate the signals, we carried out experiments with and without the selective $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ scavenger N_2O ^[S27]. Their difference yields a zero line before the second ionizing laser flash (see, the violet trace displayed in Figure S9b) indicating the inertness of N_2O towards both the chemicals of our catalytic system and the excited states or radical species

present upon irradiation. However, after the second laser pulse, these measurements give a substantial difference, which is due to $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$. Whereas the initial rise of that difference signal only captures the $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ formation, the subsequent decay to a nonzero offset is caused by reaction S2, which converts $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ into absorbing $\text{Py}^{\bullet 2-}$ (compare, Section 3.6) but occurs in the N_2O -free solution only.

In the presence of $\text{ClCH}_2\text{COO}^-$, a further $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ acceptor whose scavenging product does not absorb at 824 nm, the initial $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ signal observed by the difference measurements remains constant but the offset decreases accordingly; this is in line with the competing scavenging of $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ by Py^- and $\text{ClCH}_2\text{COO}^-$. This offset does not adversely affect the determination of the $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ lifetime by a monoexponential fit, as seen in the inset of Figure S9b.

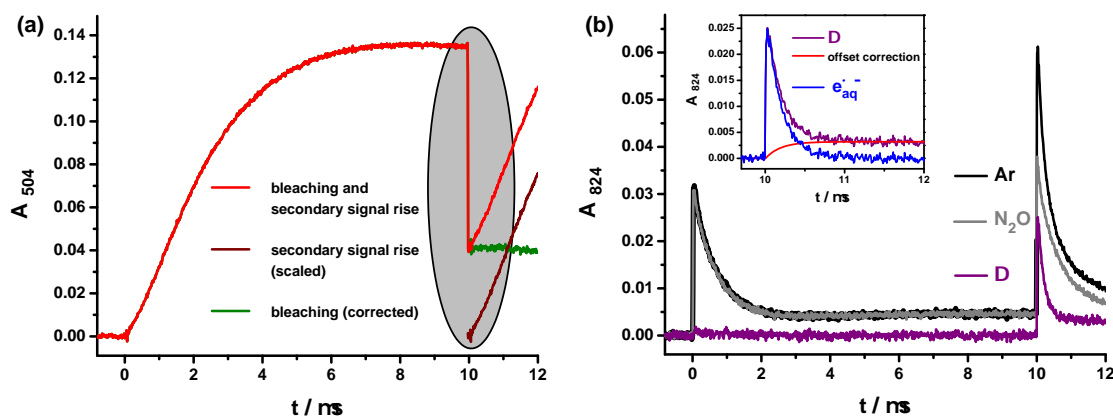


Figure S9: Extraction of the pure $\text{Py}^{\bullet 2-}$ bleaching from the 504 nm trace (a) and separation of the $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ signals from those of $\text{Py}^{\bullet 2-}$ and $^3[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ at 824 nm (b) in a green-light two-pulse laser flash photolysis measurement. Experimental conditions and pulse energies as in Figure 3a of the main paper. (a) To facilitate the $\text{Py}^{\bullet 2-}$ bleaching analysis, which was carried out in N_2O -saturated solution to suppress $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ signals, the $\text{Py}^{\bullet 2-}$ formation and other reactions caused by the second pulse (red trace) are blanked by subtracting the interpulse trace (dark red trace), after multiplication with a weighting factor, from the trace following the second pulse. The weighting factor (1.08) takes into account the relative excitation of our energy donor by the two pulses and is given by the ratio of postpulse luminescences at 620 nm (which are directly proportional to the $^3[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ concentrations). (b) The difference of the absorption traces in Ar-saturated (black) and N_2O -saturated solution nearly perfectly isolates the $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ signal (violet). The only reaction that is not blanked by this procedure is the scavenging of $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ by Py^- to give $\text{Py}^{\bullet 2-}$, which absorbs at 824 nm and causes an offset in the violet curve (main plot). That further signal rise does not influence the initial $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ signal and can be completely removed by a monoexponential fit with the $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ lifetime and the observed offset as limit (inset). For further explanation, see text.

As we recently reported, the green-light photoionization of $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^+$ also yields $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ [S1], so the small amount of $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^+$ formed through reaction Q during the interpulse delay can contribute to the overall accessible $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ concentration as well. In consequence, the electron yield slightly surpasses the $\text{Py}^{\bullet 2-}$ bleaching (Figure S9b). This contribution can be quantitatively determined by repeating the experiment under the same conditions but without Py^- (an example is given in Figure S10), and then eliminated by subtraction of the traces. This correction method has been applied to all measurements of the $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ concentration in the main paper (Figure 3) and in the supplementary information (Figure S9b).

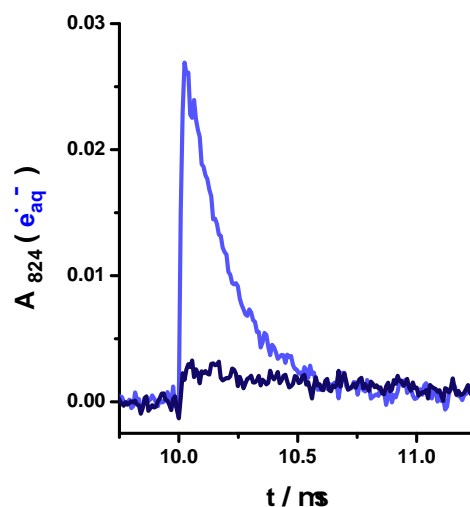


Figure S10: Identifying the contribution of $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^+$ photoionization to the $e_{\text{aq}}^{\bullet-}$ signal at 824 nm by measurements with Py^- (light blue trace) and without Py^- (dark blue trace) under the conditions of Figure 3a (main paper).

5 Supplementary references

- [S1] M. Goetz, C. Kerzig, R. Naumann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 9914–9916.
- [S2] M. B. Davies, J. Austin, D. A. Partridge, *Vitamin C: Its Chemistry and Biochemistry*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1st edn, **1991**.
- [S3] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, *Gaussian 09 Revision B.01*, Gaussian Inc., Wallingford CT, 2009.
- [S4] N. V. Nucci, B. Zelent, J. M. Vanderkooi, *J. Fluoresc.* **2008**, *18*, 41–49.

- [S5] A. Adhikary, A. Kumar, D. Becker, M. D. Sevilla, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 24171–24180.
- [S6] M. C. Foti, C. Daquino, I. D. Mackie, G. A. DiLabio, K. U. Ingold, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 9270–9282.
- [S7] M. Goez, C. Kerzig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 12606–12608.
- [S8] C. J. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*, Wiley, Chichester, 2nd edn, **2004**.
- [S9] B. Zelent, J. M. Vanderkooi, N. V. Nucci, I. Gryczynski, Z. Gryczynski, *J. Fluoresc.* **2009**, *19*, 21–31.
- [S10] E. V. Donckt, R. Dramaix, J. Nasielski, C. Vogels, *Trans. Faraday Soc.* **1969**, *65*, 3258–3262.
- [S11] M. Montalti, A. Credi, L. Prodi, M. T. Gandolfi, *Handbook of Photochemistry*, Taylor and Francis, Boca Raton, 3rd edn, **2006**.
- [S12] H. A. Benesi, J. H. Hildebrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 2703–2707.
- [S13] N. J. Turro, M. Grätzel, A. M. Braun, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1980**, *19*, 675–696.
- [S14] F. H. Quina, V. G. Toscano, *J. Phys. Chem.* **1977**, *81*, 1750–1754.
- [S15] C. Bohne, E. B. Abuin, J. C. Scaiano, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4226–4231.
- [S16] Y. Mori, H. Shinoda, T. Nakano, T. Kitagawa, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 11743–11749.
- [S17] J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Springer, New York, 3rd edn, **2010**.
- [S18] U. Lachish, M. Ottolenghi, J. Rabani, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 8062–8063.
- [S19] A. M. Funston, S. V. Lymar, B. Saunders-Price, G. Czapski, J. R. Miller, *J. Phys. Chem. B* **2007**, 6895–6902.
- [S20] Y. Yamamoto, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1994**, 1555–1559.
- [S21] P. M. Hare, E. A. Price, D. M. Bartels, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 6800–6802.
- [S22] C. Kerzig, M. Goez, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 25342–25349.
- [S23] P. Wardman, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1989**, *18*, 1637–1755.
- [S24] C. Kerzig, M. Goez, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 13829–13836.

- [S25] B. H. J. Bielski, H. W. Richter, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1975**, *258*, 231–237.
- [S26] A. A. Vlcek, E. S. Dodsworth, W. J. Pietro, A. B. P. Lever, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 1906–1913.
- [S27] J. W. T. Spinks, R. J. Woods, *An Introduction to Radiation Chemistry*, Wiley, New York, 2nd edn, **1976**.
- [S28] J. I. Mujika, J. M. Matxain, *J. Mol. Model.* **2013**, *19*, 1945–1952.
- [S29] G. V. Buxton, C. L. Greenstock, W. P. Helman, A. B. Ross, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1988**, *17*, 513–886.
- [S30] D. Meisel, M. S. Matheson, J. Rabani, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 117–122.
- [S31] A. A. Frost, R. G. Pearson, *Kinetics and Mechanism*, John Wiley and Sons, New York, 2nd edn, **1961**.
- [S32] O. Shimizu, J. Watanabe, S. Naito, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *332*, 295–298.

Danksagung

Zunächst möchte ich an meinen geschätzten Betreuer, Herrn Prof. Dr. Martin Goez, ein besonderes Wort des Dankes richten. Durch die mir gewährten Freiräume bei der Auswahl der Teilprojekte sowie bei deren Bearbeitung weckte er in mir nicht nur die Passion zum wissenschaftlichen Arbeiten, sondern er trug auch durch zahlreiche konstruktive Diskussionen bei Problemen und durch wertvolle Anregungen beim „Verkaufen“ der Ergebnisse maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit bei. Darüber hinaus unterstützte mich mein Doktorvater bei Stipendien- bzw. Drittmittelanträgen und lehrte mir auch diverse Dinge fernab der Wissenschaft.

Ein großes Dankeschön geht an alle Mitglieder der Arbeitsgruppe Goez für die tolle Arbeitsatmosphäre und, insbesondere an Marcel, Robert, Sebastian und Till (die letzten beiden sind unsere Ehrenmitglieder), für die schöne Zeit während der Mittagspausen und bei gemeinsamen außeruniversitären Unternehmungen. Außerdem danke ich Marcel und Robert für die hervorragende Zusammenarbeit bei gemeinschaftlichen Forschungsprojekten.

Dem Fonds der Chemischen Industrie (FCI) sei für die finanzielle Unterstützung der Arbeit im Rahmen eines Promotionsstipendiums gedankt. Diese Förderung ermöglichte es mir, meine Ergebnisse auf diversen internationalen Konferenzen zu präsentieren.

Bei Prof. Dr. Heiko Ihmels bedanke ich mich für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Ein besonderer Dank gilt den Studenten (Georg, Selgar, Rouven, Matthias und Tim), deren Abschlussarbeiten ich betreut habe. Trotz des erheblichen Zeitaufwandes, die eine gute Betreuung mit sich bringt, habe auch ich viel dabei gelernt. Insbesondere Selgar, Matthias und Tim haben durch die fleißige Laborarbeit an meinen Projekten zu dieser Dissertation beigetragen.

Nicht zu vergessen ist an dieser Stelle meine liebevolle Familie, der ich für die erhebliche Unterstützung während des gesamten Studiums zum Dank verpflichtet bin. Insbesondere danke ich meiner Lebensgefährtin Steffi und unserem gemeinsamen Sohn dafür, dass sie mein Leben so sehr bereichern. Mit ihrer Geduld für meine zum Teil langen Arbeitszeiten und ihrem immerwährenden Rückhalt hat Steffi maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Lebenslauf

Persönliche Angaben

Name Christoph Kerzig
Geburtsdatum 22.10.1987
Geburtsort Wippra
Familienstand ledig, ein Kind (2015)
Staatsangehörigkeit Deutsch
Wohnanschrift Liebenauer Str. 114
06110 Halle (Saale)



Akademische Ausbildung

seit 04/2013 Chemie Promotion und wissenschaftlicher Mitarbeiter an der MLU Halle-Wittenberg in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Martin Goez
10/2011 – 03/2013 Chemie Master – Studium an der MLU Halle-Wittenberg, Abschlussnote: 1,1
10/2008 – 09/2011 Chemie Bachelor – Studium an der MLU Halle-Wittenberg, Abschlussnote: 1,2

Wehrdienst

07/2007 – 08/2008 freiwillig verlängerter Grundwehrdienst in Lüneburg

Schulbildung

2005 – 2007 Gymnasium am Markt in Hettstedt, Abitur mit Prädikat „sehr gut“
2000 – 2005 Novalis-Gymnasium in Hettstedt

Sprachkenntnisse

Deutsch Muttersprache
Englisch sehr gute Kenntnisse in Wort und Schrift
Französisch Grundkenntnisse

Stipendien und Auszeichnungen

- 09/2016 Posterpreis (25th Lecture Conference on Photochemistry)
09/2013 Chemiefonds-Stipendium (Promotionsstipendium)
06/2012 SFi-Nachwuchspreis
12/2011 Jacob-Volhard-Stipendium

Betreute universitäre Abschlussarbeiten

- 2016 Tim Kohlmann, Masterarbeit, fachlich betreut
Matthias Hoffmann, Bachelorarbeit, fachlich betreut und begutachtet
2015 Rouven Stuckert, Vertiefungsarbeit im Masterstudium, fachlich betreut
Tim Kohlmann, Bachelorarbeit, fachlich betreut
2014 Selgar Henkel, Bachelorarbeit, fachlich betreut und begutachtet
2013 Georg Westphal, Bachelorarbeit, fachlich betreut und begutachtet

Halle (Saale), 22.11.2016

Christoph Kerzig

Publikationsliste

Publikationen in Fachzeitschriften

9. T. Kohlmann, R. Naumann, C. Kerzig, M. Goez, "Green-light ionization of 3-aminoperylene in SDS micelles — a promising access to hydrated electrons despite a myth debunked" submitted to *Photochem. Photobiol. Sci.*.
8. C. Kerzig, M. Goez, "Photoionization access to cyclodextrin-encapsulated resveratrol phenoxy radicals and their repair by ascorbate across the phase boundary" *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 20802–20811.
7. M. Brautzsch, C. Kerzig, M. Goez, "Sustainable, inexpensive and easy-to-use access to the super-reductant $e_{aq}^{\bullet-}$ through 355 nm photoionization of the ascorbate dianion — an alternative to radiolysis or UV-C photochemistry" *Green Chem.* **2016**, *18*, 4761–4771.
6. C. Kerzig, M. Goez, "Combining energy and electron transfer in a supramolecular environment for the "green" generation and utilization of hydrated electrons through photoredox catalysis" *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 3862–3868.
5. C. Kerzig, S. Henkel, M. Goez, "A new approach to elucidating repair reactions of resveratrol" *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 13915–13920.
4. C. Kerzig, M. Goez, "Generating hydrated electrons through photoredox catalysis with 9-anthrolate" *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 13829–13836.
3. C. Kerzig, M. Goez, "Highly efficient green-light ionization of an aryl radical anion: key step in a catalytic cycle of electron formation" *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 25342–25349.
2. M. Goez, C. Kerzig, R. Naumann, "An All-Green Catalytic Cycle of Aqueous Photoionization" *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 9914–9916.
1. M. Goez, C. Kerzig, "Counterintuitive Influence of Protonation on Radical-Anion Photoionization" *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 12606–12608.

Konferenzbeiträge*Vorträge*

5. T. Kohlmann, R. Naumann, C. Kerzig, M. Goez, "The photoionization of 3-aminoperylene revisited: from correcting major errors in the literature to turning this molecule into a sustainable green-light driven source of hydrated electrons" 25th Lecture Conference on Photochemistry, September 26 – 28, **2016**, Jena.
4. C. Kerzig, M. Goez, "Generating and repairing the resveratrol phenoxy radical inside cyclodextrin cavities" CECP, February 14 – 18, **2016**, Bad Hofgastein.
3. R. Naumann, M. Goez, C. Kerzig, "An All-Green Catalytic Cycle of Aqueous Photoionization" 24th Lecture Conference on Photochemistry, September 29 – October 1, **2014**, Köln.
2. C. Kerzig, M. Goez, "Efficient green-light photoionizations" FCI Stipendiatentreffen, February 21, **2014**, Berlin.
1. C. Kerzig, M. Goez, "Unexpected Facilitation of Radical-Anion Photoionization by Protonation" 23rd Lecture Conference on Photochemistry, October 8 – 10, **2012**, Potsdam.

Posterpräsentationen

8. C. Kerzig, M. Goez, "Photoionization access to cyclodextrin-encapsulated resveratrol phenoxy radicals and their repair by ascorbate across the phase boundary" 25th Lecture Conference on Photochemistry, September 26 – 28, **2016**, Jena.
 7. M. Brautzsch, C. Kerzig, M. Goez, "Near UV-photoionization of the ascorbate dianion as a sustainable source of hydrated electrons to study radical anions" CECP, February 14 – 18, **2016**, Bad Hofgastein.
 6. R. Naumann, C. Kerzig, M. Goez, "Sustainable production of hydrated electrons via an all-green catalytic cycle" ISPPCC, July 5 – 9, **2015**, Kraków.
 5. C. Kerzig, R. Naumann, M. Goez, "Generating and ionizing a pyrene radical anion with green light: a sustainable catalytic cycle of electron formation" ISPPCC, July 5 – 9, **2015**, Kraków.
 4. S. Henkel, C. Kerzig, M. Goez, "Photoionization and Redox Properties of (E)-Resveratrol" 24th Lecture Conference on Photochemistry, September 29 – October 1, **2014**, Köln.
-

-
3. C. Kerzig, M. Goetz, "Highly Efficient Green-Light Ionization of an Aryl Radical Anion" 25th IUPAC Symposium on Photochemistry, July 13 – 18 , **2014**, Bordeaux.
 2. C. Kerzig, M. Goetz, "Near UV-Photoionization of Anthrol Derivatives in Aqueous Solution" CECP, February 9 – 13 , **2014**, Bad Hofgastein.
 1. R. Naumann, M. Goetz, C. Kerzig, "Photoionization of $[Ru(bpy)_3]^{2+}$: Generation of Hydrated Electrons Via a Novel Green Light-Driven Catalytic Cycle" CECP, February 9 – 13 , **2014**, Bad Hofgastein.
-

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne fremde Hilfe verfasst, keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt und die den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Ich erkläre des Weiteren, dass ich bisher keine vergeblichen Promotionsversuche unternommen habe und die vorliegende Dissertation in der gegenwärtigen oder einer anderen Fassung keiner anderen Fakultät vorgelegt habe.

Halle (Saale), 22.11.2016

Christoph Kerzig

„Leidenschaft ist immer siegreich.“

Theodor Fontane
(1819-1898)