

**Erhöhung der Quantenausbeute von Photoreduktionen  
(Photokatalytischer Effekt)**

Von *H. E. A. KRAMER, M. HAFNER, U. STEINER* und  
*S. SCHREINER*

Aus dem Institut für Physikalische Chemie  
der Universität Stuttgart

Bei der Photoreduktion von Farbstoffen (F) durch ein Reduktionsmittel (R) kann der Zusatz einer dritten Substanz (P) eine beträchtliche Erhöhung der Quantenausbeute bewirken, obwohl der Farbstoff durch P allein nur mit geringer Quantenausbeute photoreduziert wird (photokatalytischer Effekt).

Solche Systeme sind z. B.:

F	R	P
Thionin	ATU oder Ascorbinsäure	Azulen oder Thiobenzophenon
Toluidinblau	ATU (Allylthioharnstoff)	Azulen oder 9,10-Dimethylantrazen
Kresylblau	ATU	Azulen
Lumiflavin	Mandelsäure	Fluoranthren, Triphenylen oder Phenanthren
Safranin	ATU	9,10-Dimethylantrazen oder Dimethylanilin

Das System Thionin (F), Allylthioharnstoff (R) und Azulen (P) wurde mit Hilfe der Blitzlichtphotolyse und kontinuierlicher Belichtung genauer untersucht. Der Reaktionspartner des Azulens ist weder Thionin in seinem Grundzustand (keine Änderung des Absorptionsspektrums) noch in seinem ersten angeregten Singulettzustand (keine Löschung der Fluoreszenz), sondern die basische Form des Thionintripletts, die durch Azulen zum Semithioninradikal reduziert wird. Im System Thionin und Azulen wird dieses Semithionin wieder zum größten Teil in Thionin zurückverwandelt. Ist außerdem aber noch Allylthioharnstoff ( $\sim 10^{-2}$  M) zugegen, so wird das Semithionin schließlich zu Leukothionin weiterreduziert, wobei die Quantenausbeute erheblich größer ist als im System Thionin + ATH allein. Wie Blitzlichtexperimente zeigen, reagiert der ATH nicht direkt mit dem Semithionin, sondern der Reaktionsmechanismus ist hier komplizierter.

Bei großen ATH-Konzentrationen ( $\leq 10^{-1}$  M) dagegen findet die Primärreaktion zwischen Thionintriplett und ATH statt; unter diesen Bedingungen hat der Zusatz von Azulen keinen Einfluß auf die Quantenausbeute.