

***Der Einfluß von Charge Transfer Wechselwirkungen auf die  
Bildung von  $O_2(^1\Sigma_g^+)$ ,  $O_2(^1\Delta_g)$  und  $O_2(^3\Sigma_g^-)$  bei der Löschung  
von  $\pi\pi^*$  und  $n\pi^*$ -angeregten Tripletzuständen durch  $O_2$***

*Dissertation*  
Zur Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaften

Vorgelegt beim Fachbereich Chemische und Pharmazeutische Wissenschaften  
der Johann Wolfgang Goethe-Universität  
in Frankfurt am Main

von  
Zahra Mehrdad  
aus Ghazvin/Iran

Frankfurt am Main 2002

(D F 1)

vom Fachbereich Chemische und Pharmazeutische Wissenschaften der  
Johann Wolfgang Goethe-Universität als Dissertation angenommen.

Dekan: Prof. Dr. W. J. Müller

Gutachter: Prof. Dr. R. Schmidt

Prof. Dr. J. Wachtveitl

Datum der Disputation:

## **Danksagung**

*Die vorliegende Arbeit entstand unter der Leitung von Prof. Dr. Reinhard Schmidt am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Johann Wolfgang Goethe Universität in Frankfurt am Main.*

*Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. R. Schmidt, möchte ich an erster Stelle für die interessante Themenstellung, die hervorragende Betreuung und verständnisvolle Unterstützung sehr herzlich danken.*

*Weiterhin gilt mein Dank der Deutsche Forschungsgesellschaft für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.*

*Bedanken möchte ich mich auch bei Herrn Prof. Dr. E. W. Grabner und Frau A. Noll für die Bestimmung von Oxidationspotentialen.*

*Mein Dank gilt auch Herrn Dr. F. Shafii sowie Herrn Dr. C. Schweitzer für die hilfreichen Diskussionen und für das gute Arbeitsklima.*

Ein Teil der in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse wurde bereits veröffentlicht oder zur Veröffentlichung eingereicht:

1. C. Schweitzer, Z. Mehrdad, A. Noll, E-W. Grabner, R. Schmidt  
*Oxygen quenching of  $n\pi^*$  Triplet Phenyl Ketones: Local excitation and local deactivation*  
Helv. Chim. Acta, 84, 2493, **2001**.
2. Z. Mehrdad, C. Schweitzer, R. Schmidt  
*Formation of  $O_2(^1\Sigma_g^+)$ ,  $O_2(^1\Delta_g)$  and  $O_2(^3\Sigma_g^-)$  during Oxygen Quenching of  $n\pi^*$  Triplet Phenyl Ketones: The Role of Charge Transfer and Sensitizer-Oxygen Complex Structure*  
J. Phys. Chem. A, 106, 228, **2002**.
3. Z. Mehrdad, A. Noll, E-W. Grabner, R. Schmidt  
*Sensitization of singlet oxygen via encounter complexes and via exciplexes of  $\pi\pi^*$  triplet excited sensitizers and oxygen*  
J. Photochem. Photobiol. Sci., 1, 263, **2002**.
4. C. Schweitzer, Z. Mehrdad, A. Noll, E-W. Grabner, R. Schmidt  
*The Mechanism of Photosensitized Generation of Singlet Oxygen During Oxygen Quenching of Triplet States and the General Dependence of the Rate Constants and Efficiencies of  $O_2(^1\Sigma_g^+)$ ,  $O_2(^1\Delta_g)$  and  $O_2(^3\Sigma_g^-)$  Formation on Sensitizer Triplet State Energy and Oxidation Potential*  
J. Phys. Chem. A, zur Veröffentlichung eingereicht.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1.</b>	<b>EINLEITUNG</b>	<b>3</b>
<b>2.</b>	<b>THEORETISCHER TEIL</b>	<b>10</b>
2.1.	Die Zustände des molekularen Sauerstoffs	10
2.2.	Photophysikalische Prozesse in organischen Molekülen	12
2.3.	Mechanismen der Desaktivierung von Singulett-Sauerstoff	15
2.3.1.	Strahlende Desaktivierung von Singulett-Sauerstoff	15
2.3.2.	Strahlungslose Desaktivierung von Singulett-Sauerstoff	17
2.3.2.1.	e-v Desaktivierung von $O_2(^1\Delta_g)$ und $O_2(^1\Sigma_g^+)$	18
2.3.2.2.	Charge Transfer Löschung	21
2.3.2.3.	Löschung durch Energie Transfer	25
2.3.3.	Sensibilisierung von Singulett-Sauerstoff	25
<b>3.</b>	<b>EXPERIMENTELLER TEIL</b>	<b>30</b>
3.1.	Verwendete Chemikalien	30
3.2.	Allgemeine Arbeitsmethoden	31
3.2.1.	Photoakustische Kalorimetrie	31
3.2.2.	Elektrochemische Messungen	33
3.2.3.	Stationäre Phosphoreszenzspektroskopie	33
3.2.4.	Zeitaufgelöste Emissionsspektroskopische Messungen	34
3.2.5.	Präparation der Proben	38
3.2.6.	Bestimmung der Triplettlebensdauer des Sensibilisators durch Phosphoreszenzmessung	39
3.2.7.	Methodik der Singulett-Sauerstoff Messung	41
3.2.7.1.	Direkte Anregung des Sensibilisators	41

3.2.7.1.1. Messung der $O_2(^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^3\Sigma_g^-)$ Phosphoreszenz bei 765 nm	42
3.2.7.1.2. Messung der Phosphoreszenz $O_2(^1\Delta_g \rightarrow ^3\Sigma_g^-)$ bei 1275 nm	45
3.2.7.1.3. Integrale Messung der Fluoreszenz $O_2(^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^1\Delta_g)$ bei 1930 nm	51
3.2.7.2. Indirekte Anregung des Sensibilisators	55
3.2.7.2.1. Wahl der Versuchsbedingungen	55
3.2.7.2.2. Änderung der Auswertgleichungen	60
<b>4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION</b>	<b>63</b>
4.1. Sensibilisierung von Singulett-Sauerstoff durch $T_1$ angeregte Fluorenderivate	63
4.1.1. Stand der Forschung	63
4.1.2. Ergebnisse	70
4.1.3. Diskussion	77
4.2. Die Rolle von Charge Transfer Komplexen bei der Löschung von $n\pi^*$ Triplettzuständen durch $O_2$	94
4.2.1. Stand der Forschung	94
4.2.2. Ergebnisse	97
4.2.3. Diskussion	104
<b>5. ZUSAMMENFASSUNG</b>	<b>117</b>
<b>6. LITERATUR</b>	<b>121</b>
<b>7. VERZEICHNIS DER SYMBOLE</b>	<b>127</b>

## 1. EINLEITUNG

Sauerstoff ist einer der wenigen Rohstoffe, der uns nahezu unbegrenzt zur Verfügung steht. Sein Gewichtsanteil beträgt etwa 50% in der obersten Erdkruste, 89% des Seewassers und 23% der Atmosphäre. Die Gesamtmenge des molekularen Sauerstoffs der Atmosphäre beträgt etwa  $10^{15}$  t.

Molekular Sauerstoff spielt eine große Rolle in natürlichen photochemischen Prozessen. Er hat im Grundzustand Triplettmultiplizität und nicht wie die allermeisten Stoffe der Natur Singulettmultiplizität. Die Triplettmultiplizität ist der Grund, warum die meisten Reaktionen von molekularem Sauerstoff, obwohl sie eigentlich aus energetischen Gründen ablaufen sollten, erst nach Zündung oder in Gegenwart von Katalysatoren stattfinden. Die Spinauswahlregel besagt, daß Prozesse mit Multiplizitätswechsel verboten sind. Dieses Verbot gilt auch für die Oxidationsreaktion von organischen Substanzen im Singulettgrundzustand mit  $O_2$  im Triplettgrundzustand zu Produkten im Singulettgrundzustand.

Über dem Triplettgrundzustand von molekularem Sauerstoff  $O_2(^3\Sigma_g^-)$  liegen zwei angeregte Singulettzustände  $O_2(^1\Sigma_g^+)$  und  $O_2(^1\Delta_g)$ . Die Strahlungsübergänge zwischen den drei niedrigsten Zuständen sind für elektrische Dipolübergänge streng verboten. Daher ist die direkte Anregung von Sauerstoff in der Gasphase oder in Lösung sehr ineffizient. Viel leichter erhält man  $O_2(^1\Sigma_g^+)$  oder  $O_2(^1\Delta_g)$  durch Übertragung elektronischer Energie von einem Sensibilisator. Da die Anregungsenergie für  $O_2(^1\Delta_g)$  nur  $E_\Delta = 94 \text{ kJ mol}^{-1}$  beträgt, das entspricht der Strahlungswellenlänge von 1275 nm, vermag fast jeder im sichtbaren Bereich absorbierenden Stoff (Absorption zwischen 400 und 750 nm) nach Strahlungsanregung Energie auf ein Sauerstoffmolekül zu übertragen. Entsprechendes

gilt auch natürlich für Stoffe, welche nur im UV-Gebiet absorbieren. Die Effizienz dieser Energieübertragung, man spricht auch von Sensibilisierung, hängt wesentlich von der Lebensdauer des angeregten Zustandes des Sensibilisators ab.

Der Mechanismus umfaßt eine umfangreiche Desaktivierungskaskade von  $S_n$  ( $n \geq 1$ ) über  $S_1$ ,  $T_n$  und  $T_1$  Singulett- und Triplettzustände des Sensibilisators. Bei der Fluoreszenz ( $S_1$ ) Löschung durch  $O_2$  wird in der Regel der  $T_1$  Zustand des Sensibilisators gebildet. Ist der Energieabstand zwischen dem  $S_1$  Zustand und dem  $T_1$  Zustand größer oder gleich  $E_\Delta$ , und liegt kein  $T_n$  Zustand unterhalb von  $S_1$ , dann wird bei der Löschung durch  $O_2$  Singulett-Sauerstoff  $O_2(^1\Delta_g)$  gebildet. Dies wurde erstmals 1975 von Brauer und Wagener [1] gezeigt. Wegen der im Vergleich zu Singulettzuständen längeren Triplettlebensdauern ist die Effizienz der Löschung von Triplettzuständen durch  $O_2$  in luftgesättigten Systemen wesentlich größer als bei der Löschung von angeregten Singulettzuständen. Ist die Energie  $E_T$  des  $T_1$  Zustandes größer als  $E_\Delta = 94 \text{ kJ mol}^{-1}$ , dann wird bei dessen Löschung durch  $O_2$  mit der Effizienz  $S_\Delta$  Singulett-Sauerstoff  $O_2(^1\Delta_g)$  gebildet. Wegen seiner Singulettmultiplizität entfällt für Reaktionen von  $O_2(^1\Delta_g)$  mit Singulettmolekülen das Spinverbot. Dies und die zusätzliche Anregungsenergie von  $94 \text{ kJ mol}^{-1}$  machen Singulett-Sauerstoff zu einem sehr reaktiven Oxidationsmittel. Die weitreichende Bedeutung des Wirkungssystems Sensibilisator/Sauerstoff/Licht wird nicht nur anhand der Vielzahl der bis heute bereits untersuchten Systeme und des entsprechenden Umfangs der veröffentlichten Literatur deutlich. Die enorme Reaktivität wird in vielen chemischen Synthesen, in Industrie oder medizinischen Verfahren genutzt. Aufgrund der großen Bedeutung von  $O_2(^1\Delta_g)$  Singulett-Sauerstoff wurden für Hunderte von Sensibilisatoren Effizienzen  $S_\Delta$  bestimmt. Trotzdem ist es erst vor kurzem gelungen, quantitative

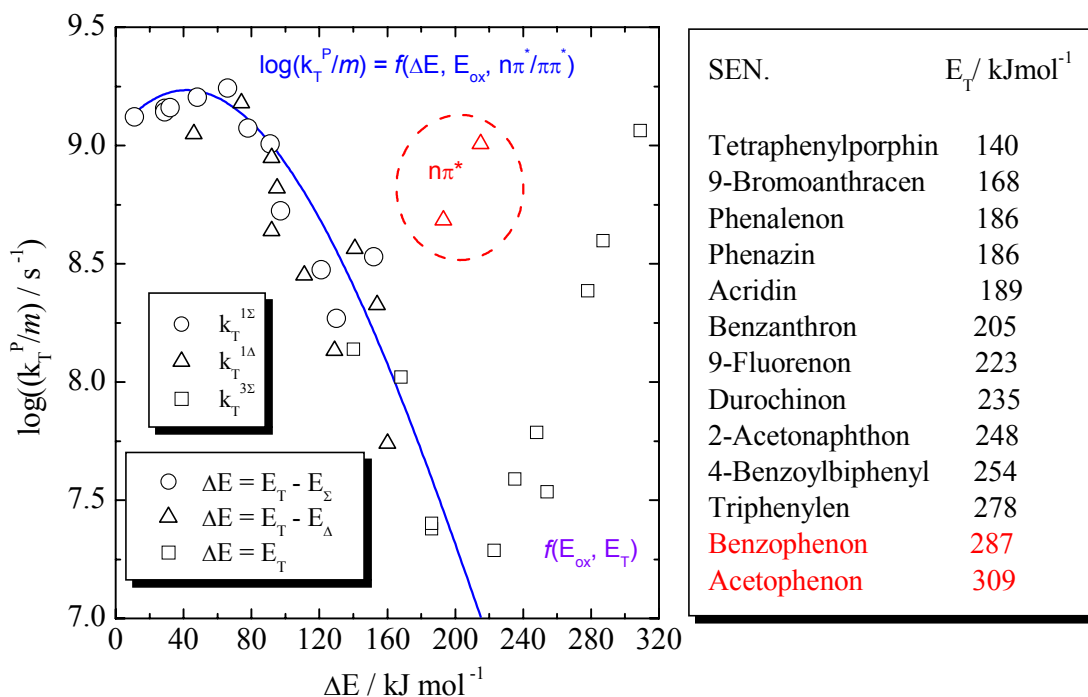


Zusammenhänge zwischen der Effizienz der Bildung von und molekularen Parametern der Sensibilisatoren zu finden.

Nur wenig oberhalb des  $^1\Delta_g$  Zustandes gibt es mit  $^1\Sigma_g^+$  einen weiteren Singulettzustand von  $O_2$ . Die Anregungsenergie beträgt  $E_\Sigma = 157 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Singulett-Sauerstoff  $O_2(^1\Sigma_g^+)$  wird in Stößen mit vielatomigen Molekülen spinerlaubt und vollständig zu  $O_2(^1\Delta_g)$  deaktiviert. Bei diesem sogenannten e-v Prozeß wird elektronische Anregungsenergie von  $O_2$  in Schwingungsenergie terminaler Bindungen des Lösers umgewandelt. Die Geschwindigkeitskonstanten der e-v Deaktivierung nehmen exponentiell mit der Energie der Streckschwingung der deaktivierenden Bindung zu. Dies führt dazu, daß die Lebensdauer  $\tau_\Sigma$  von  $O_2(^1\Sigma_g^+)$  in flüssiger Phase kurz ist und nur in perchlorierten Lösungsmitteln mit Werten 130 ns ( $CCl_4$ ) bzw. 200 ns ( $C_2Cl_4$ ) Maximalwerte erreicht. In gewöhnlichen Lösungsmitteln gilt  $\tau_\Sigma < 1 \text{ ns}$ .

Durch die Entwicklung einer Methode zur getrennten Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten  $k_T^{1\Sigma}$ ,  $k_T^{1\Delta}$  und  $k_T^{3\Sigma}$  der Bildung von  $O_2(^1\Sigma_g^+)$ ,  $O_2(^1\Delta_g)$ , und  $O_2(^3\Sigma_g^-)$  bei der Löschung des  $T_1$  Zustandes des Sensibilisators durch  $O_2$ , war es erstmals möglich die Energieabhängigkeit der drei miteinander konkurrierenden Prozesse zu studieren. Bodesheim et al. [2] fanden bei den Untersuchungen von  $\pi\pi^*$  und  $n\pi^*$  Triplett-sensibilisatoren, daß die für die Multiplizität des jeweiligen Desaktivierungskanals ( $m = 1$  für Singulett oder 3 für Triplett) normierten Geschwindigkeitskonstanten  $k_T^P/m$  ( $= k_T^{1\Sigma}$ ,  $k_T^{1\Delta}$  und  $k_T^{3\Sigma}/3$ ) für Sensibilisatoren mit Triplettenergien  $E_T \leq 240 \text{ kJ mol}^{-1}$  einer gemeinsamen Abhängigkeit von der Überschußenergie des jeweiligen Prozesses ( $\Delta E = E_T - E_\Sigma$ ,  $\Delta E = E_T - E_\Delta$  bzw.  $\Delta E = E_T$ ) folgen, siehe Abbildung 1.1. Mit zunehmenden Überschußenergien nehmen die oben genannten Geschwindigkeitskonstanten ab. Diese Energieabhängigkeit

reflektiert die Abhängigkeit der Franck-Condon (FC) Faktoren von  $\Delta E$  für die drei miteinander konkurrierenden Prozesse der Inneren Konversion (ic) von schwach gebundenen, angeregten Komplexen von  $T_1$  angeregtem Sensibilisator und  $O_2(^3\Sigma_g^-)$ , also den ic Prozessen  $^1(T_1\cdot^3\Sigma) \rightarrow ^1(T_1\cdot^1\Sigma)$ ,  $^1(T_1\cdot^3\Sigma) \rightarrow ^1(T_1\cdot^1\Delta)$  und  $^3(T_1\cdot^3\Sigma) \rightarrow ^3(S_0\cdot^3\Sigma)$ .



**Abbildung 1.1:** Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante  $\log(k_T^P/m)$  von der Überschußenergie  $\Delta E$  [2].

Für Sensibilisatoren mit  $E_T \geq 240 kJ mol^{-1}$  kehrt sich die Korrelation um. Es wurden in diesem Bereich eine starke Zunahme für  $k_T^{3\Sigma}$  mit  $\Delta E = E_T$  beobachtet. Diese Zunahme wurde qualitativ mit einer Charge Transfer induzierten Löschung des Triplett angeregten Sensibilisators durch  $O_2$  erklärt. Für Sensibilisatoren mit hohem  $E_T$  ist die Energiedifferenz zu Charge Transfer Zuständen mit partieller Ladungsverschiebung von Sensibilisator auf  $O_2$  nicht mehr groß. Für einen

vollständigen Elektronentransfer von  $T_1$  angeregtem Molekül auf  $O_2$  nimmt die Freie Reaktionsenthalpie  $\Delta G_{CET}$  mit zunehmenden  $E_T$  und abnehmendem Oxidationspotential  $E_{Ox}$  ab.

Tatsächlich zeigten die Untersuchungen von Wilkinson und Mitarbeitern [3,4] mit Naphthalin- und Biphenylderivaten mit nahezu konstanten Triplettenergien aber stark variierendem  $E_{Ox}$ , daß  $\log(k_T^{1\Sigma} + k_T^{1\Delta})$  und  $\log(k_T^{3\Sigma}/3)$  Funktionen von  $\Delta G_{CET}$  sind. Dabei ist die Abhängigkeit von  $\log(k_T^{1\Sigma} + k_T^{1\Delta})$  deutlich schwächer als die von  $\log(k_T^{3\Sigma}/3)$ . Die Untersuchung von Schmidt und Shafii et al. [5,6] lieferten wichtige Erkenntnisse zum Einfluß von Charge Transfer Wechselwirkungen auf die Bildung von Singulett-Sauerstoff. Dabei konnte in systematischen Studien mit Naphthalin und Biphenyl Derivaten, bei denen erstmals  $k_T^{1\Sigma}$ ,  $k_T^{1\Delta}$  getrennt bestimmt wurde, gezeigt werden, daß es zwei Desaktivierungskanäle gibt, die zur Bildung von  $O_2(^1\Sigma_g^+)$ ,  $O_2(^1\Delta_g)$ , und  $O_2(^3\Sigma_g^-)$  führen. Der eine geht von den zunächst gebildeten Stoßkomplexen, d.h. Encounter Komplexen  $^{1,3}(T_1 \cdot ^3\Sigma)$  ohne Charge Transfer Stabilisierung (nCT Komplexe) und der anderen von Exciplexen  $^{1,3}(T_1 \cdot ^3\Sigma)$  mit partiellem Charge Transfer (pCT Komplexe) aus. Die Geschwindigkeitskonstante des nCT Kanals hängt von  $\Delta E$  und die des pCT Kanals von  $\Delta G_{CET}$  ab. Dabei wurden für die  $\Delta G_{CET}$  Abhängigkeit signifikante Unterschiede zwischen den Naphthalinen mit einer mittleren Triplettenergie von  $E_T = 250 \text{ kJ mol}^{-1}$  und den Biphenylen mit  $E_T = 268 \text{ kJ mol}^{-1}$  beobachtet.

Um festzustellen, ob solche systematischen Unterschiede mit der molekularen Struktur der Sensibilisatoren zusammenhängen, oder ob es eine generelle Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten  $k_T^{1\Sigma}$ ,  $k_T^{1\Delta}$  und  $k_T^{3\Sigma}$  von  $E_{Ox}$  und  $E_T$  gibt, sollte in der vorliegenden Arbeit noch eine weitere homologe Reihe von

aromatischen  $T_1(\pi\pi^*)$  Sensibilisatoren untersucht werden. Dazu wurden eine Reihe von unterschiedlich substituierten Fluorenen mit einer mittleren Triplettenergie von  $E_T = 285 \text{ kJ mol}^{-1}$  ausgesucht.

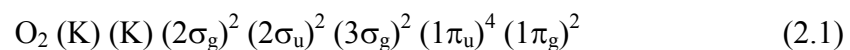
Die Abbildung 1.1 zeigt auch die Geschwindigkeitskonstanten für zwei  $n\pi^*$  Triplettensensibilisatoren. Bei der ersten quantitativen Untersuchung wurde beobachtet, daß die  $k_T^{1\Delta}$  Werte der Bildung von  $O_2(^1\Delta_g)$  der  $n\pi^*$  Sensibilisatoren Benzophenon und Acetophenon um etwa eine Größenordnung größer waren, als nach der  $\Delta E$  Abhängigkeit der  $k_T^P/m$  Werte der  $(\pi\pi^*)$  Sensibilisatoren zu erwarten war, während sich die Geschwindigkeitskonstanten  $k_T^{1\Sigma}$ ,  $k_T^{3\Sigma}/3$  für die Bildung von  $O_2(^1\Sigma_g^+)$  und  $O_2(^3\Sigma_g^-)$  in die generelle Abhängigkeit einfügten [2]. Es wurde vermutet, daß der um den Faktor 10 größere elektronische Faktor für den  $^1(T_1(n\pi^*) \cdot ^3\Sigma) \rightarrow ^1(S_0(n^2) \cdot ^1\Delta)$  Übergang im Vergleich zum  $^1(T_1(\pi\pi^*) \cdot ^3\Sigma) \rightarrow ^1(S_0(\pi^2) \cdot ^1\Delta)$  Übergang für  $\pi\pi^*$  Sensibilisatoren mit der Änderung der Bahndrehimpulsquantenzahl des  $O_2$  von  $\Lambda = 0$  nach  $\Lambda = 2$  zusammenhängt. Bei den Übergängen  $^1(T_1(n\pi^*) \cdot ^3\Sigma) \rightarrow ^1(S_0(n^2) \cdot ^1\Sigma)$  bzw.  $^3(T_1(n\pi^*) \cdot ^3\Sigma) \rightarrow ^3(S_0(n^2) \cdot ^3\Sigma)$  findet keine Änderung der Bahndrehimpulsquantenzahl von  $O_2$  statt. Deshalb wurde es für möglich gehalten, daß der mit dem  $n\pi^* \rightarrow n^2$  Übergang verbundene Einzentren-Orbitalsprung eines Elektrons am O-Atom der Keto-Gruppe, der mit einer Änderung des Bahndrehimpulses verbunden ist, an den simultanen  $^3\Sigma \rightarrow ^1\Delta$  Übergang von  $O_2$  im Komplex  $^1(T_1(n\pi^*) \cdot ^3\Sigma)$  angekoppelt und auf diese Weise zu höheren Geschwindigkeitskonstanten führt. Ein ähnlicher Kopplungseffekt wird für die Zunahme der Geschwindigkeitskonstanten des  $isc\ n\pi^* \rightarrow n^2$  im Vergleich zum  $isc\ \pi\pi^* \rightarrow \pi^2$  verantwortlich gemacht. Da diese Spekulation nur auf Ergebnissen mit diesen zwei  $n\pi^*$  Ketonen beruhte, bestand die zweite wesentliche Aufgabe dieser Arbeit in der Untersuchung eine Reihe von

Benzophenonderivaten mit  $T_1(n\pi^*)$  Zuständen mit starker Variation des Oxidationspotentials. Darüber hinaus wurden noch einige Acetophenonderivate, sowie Diketone studiert.

## 2. THEORETISCHER TEIL

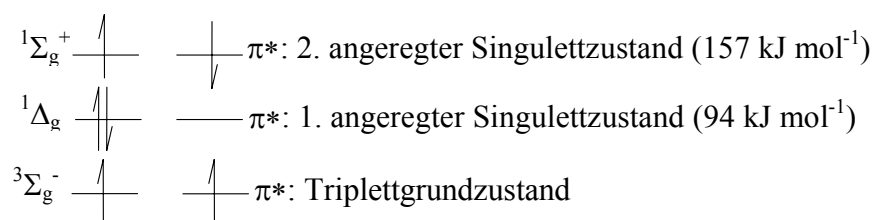
### 2.1. Die Zustände des molekularen Sauerstoffs

Die meisten stabilen Substanzen weisen in ihrem Grundzustand Singulettmultiplizität auf. Molekularer Sauerstoff  $O_2$  hat die Besonderheit, daß er trotz seiner geraden Anzahl von 16 Elektronen eine Triplettmultiplizität besitzt. Der Grundzustand  $O_2(^3\Sigma_g^-)$  ist aufgrund zweier ungepaarter Elektronen paramagnetisch. Diese Besonderheit kann durch die Orbitalbesetzung der Elektronen erklärt werden. Die Elektronenkonfiguration in allen im weiteren betrachteten elektronischen Zuständen lautet [7]:



Die Elektronenkonfiguration von  $O_2$  zeigt, daß die energetisch niedrig liegenden MOs mit Ausnahme der beiden entarteten antibindenden Orbitale  $\pi_g = \pi_g^x, \pi_g^y$  vollständig gefüllt sind. Die Verteilung der beiden Elektronen auf die entarteten Orbitale kann durch 6 Wellenfunktionen beschrieben werden [7]. Dabei beschreiben drei Wellenfunktionen den  $O_2(^3\Sigma_g^-)$  Zustand, zwei den  $O_2(^1\Delta_g)$  Zustand und eine Wellenfunktion den  $O_2(^1\Sigma_g^+)$  Zustand. Der  $O_2(^3\Sigma_g^-)$  Zustand weist den Gesamtspin  $S = 1$  auf und erfüllt die Forderungen der Hundschen Regel, nach der den Zuständen höchster Multiplizität die niedrigste Energie zukommt. Etwa 94 und 157  $\text{kJ mol}^{-1}$  über dem  $O_2(^3\Sigma_g^-)$  Zustand liegen die  $O_2(^1\Delta_g)$  und  $O_2(^1\Sigma_g^+)$  Singulettzustände des Sauerstoffs. Da die Spins der beiden Elektronen von  $O_2(^1\Delta_g)$  und  $O_2(^1\Sigma_g^+)$  in den  $\pi_g$ -Orbitalen antiparallel sind, ergibt sich Singulettmultiplizität.

Die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Symbole zur Charakterisierung der elektronischen Zustände des Sauerstoffs orientieren sich an Herzberg [8]. Hierbei stehen  $\Sigma$  und  $\Delta$  für den Bahndrehimpuls  $\Lambda$  (mit  $\Lambda = 0$  für  $\Sigma$ ,  $\Lambda = 2$  für  $\Delta$ ). Der hochgestellte Index vor dem griechischen Symbol des Bahndrehimpulses ist die Multiplizität  $m$ , die sich durch  $2S + 1$  aus dem Gesamtspin  $S$  ergibt. Die tiefgestellten kleinen Buchstaben  $g$  und  $u$  nach dem Bahndrehimpuls beschreiben die Parität des Zustandes (Vorzeichenwechsel der Wellenfunktion bei Inversion). Wenn das Vorzeichen der Wellenfunktion bei Inversion erhalten bleibt, spricht man von einer geraden Parität des Zustandes und es erfolgt eine Indizierung mit  $g$ . Wechselt das Vorzeichen, weist der Zustand eine ungerade Parität auf, weshalb mit  $u$  indiziert wird. Der hochgestellte Index  $+$  oder  $-$  nach dem Symbol für den Bahndrehimpuls zeigt das Verhalten der elektronischen Wellenfunktion bei der Spiegelung an einer Ebene durch die Molekülachse. Es resultieren  $+$  oder  $-$  je nachdem, ob das Vorzeichen erhalten bleibt oder wechselt. Wegen der zweifachen Entartung aller Zustände mit  $\Lambda \neq 0$  heben sich bei  $O_2(^1\Delta_g)$  die Symmetrieeigenschaften auf, so daß die Indizierung für diesen Zustand nicht erfolgen kann. Das folgende Diagramm der Abbildung 2.1 zeigt in vereinfachter Form die Besetzung der  $\pi_g^x$  und  $\pi_g^y$  Molekülorbitale von molekularem Sauerstoff für den Grundzustand und für die beiden niedrigsten elektronisch angeregten Zustände. Die Gleichgewichtskernabstände des Grundzustandes und der ersten beiden angeregten Singulettzustände von Sauerstoff sind praktisch identisch und betragen etwa  $1,21 \text{ \AA}$  [8]. Dies ist nicht überraschend, da sich diese drei Elektronenzustände weder in der Anzahl bindender noch in der Anzahl antibindender Elektronen unterscheiden.



**Abbildung 2.1:** Vereinfachende Darstellung der Besetzung der beiden antibindenden  $\pi^*$  ( $=\pi_g^x, \pi_g^y$ ) Orbitale.

## 2.2. Photophysikalische Prozesse in organischen Molekülen

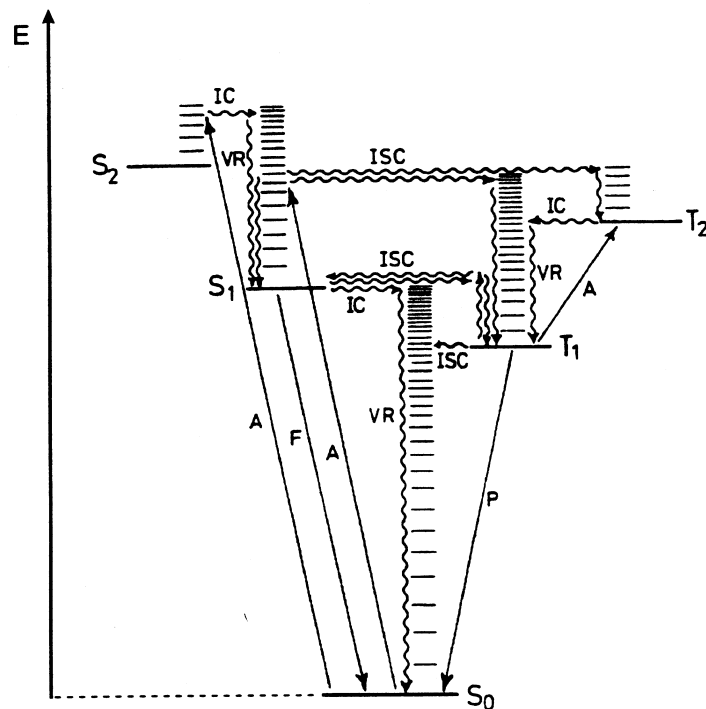
Elektronisch angeregte Zustände besitzen in der Regel nur eine sehr kurze Lebensdauer. Bei ihrer Desaktivierung spielen eine Reihe von Prozessen eine Rolle, die im Folgenden besprochen werden sollen. Dabei ist es nützlich, zwischen photophysikalischen Prozessen, bei denen die chemische Identität erhalten bleibt und photochemischen Prozessen zu unterscheiden.

Die Anregungsenergie kann in monomolekularen Prozessen sowohl in Form von Strahlung als auch strahlungslos abgegeben oder in bimolekularen Prozessen auf andere Moleküle übertragen werden, wobei die relative Bedeutung der verschiedenen Prozesse sowohl von der Molekülstruktur als auch von der molekularen Umgebung abhängt [9].

In anschaulicher Weise lassen sich die verschiedenen Prozesse für ein vielatomiges Molekül anhand des Jablonski Diagramms in Abbildung 2.2 darstellen. Es sind der Singulettgrundzustand  $S_0$ , die angeregten Singulettzustände  $S_1$  und  $S_2$  sowie die Tripletzustände  $T_1$  und  $T_2$  abgebildet. Da die Zustandsdichte für mehratomige Moleküle mit steigender Schwingungsenergie sehr schnell zunimmt, sind die zugehörigen Rotationsniveaus aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht



ingezeichnet. Die photophysikalischen Prozesse sind durch Pfeile angedeutet, wobei für die strahlungslosen Prozesse Wellenlinien verwendet werden. Bimolekulare photophysikalische sowie photochemische Prozesse sind im Jablonski Diagramm nicht erhalten. Die Anregungs- und Desaktivierungsprozesse in Abbildung 2.2 werden durch folgende Vorgänge in Abhängigkeit von der Energie wiedergegeben:



**Abbildung 2.2:** Jablonski Diagramm zur Darstellung photophysikalischer Prozesse in organischen Molekülen [10].

- Lichtabsorption (A): Übergang Singulettgrundzustand → angeregter Singulettzustand
- Fluoreszenz (F): Lichtemission bei der Desaktivierung angeregter-Singulettzustände zum Singulettgrundzustand.

- Phosphoreszenz (P): Lichtemission bei der Desaktivierung von angeregten Triplettzuständen zum Singulettgrundzustand.
- Schwingungsrelaxation (VR): Strahlungslose Desaktivierung von Kernschwingungsniveaus bis zum thermischen Gleichgewicht innerhalb des gleichen elektronischen Zustands.
- Innere Konversion (Internal Conversion, ic): Strahlungslose Übergänge zwischen Elektronenzuständen gleicher Spinmultiplizität.
- Interkombination (Intersystem Crossing, isc): Strahlungslose Übergänge zwischen Zuständen unterschiedlicher Spinmultiplizität.

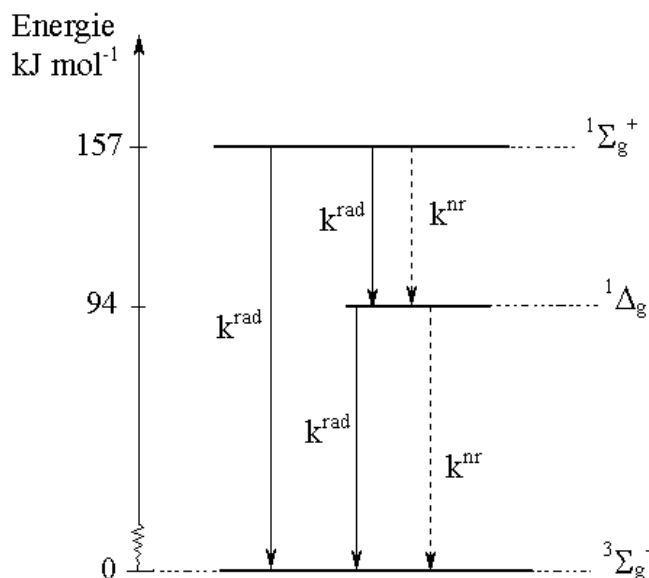
Durch Absorption wird, abhängig von der Strahlungsenergie, spinerlaubt der  $S_1$  oder  $S_2$  Zustand bevölkert. Von  $S_2$  erfolgt die Desaktivierung strahlungslos unter Beibehaltung der Multiplizität durch innere Konversion (ic) und anschließende schnelle Schwingungsrelaxation in den Schwingungsgrundzustand von  $S_1$  oder unter Änderung der Multiplizität durch intersystem Crossing (isc) in einen angeregten Schwingungszustand von  $T_2$ . Vom Schwingungsgrundzustand von  $S_1$  kann die Desaktivierung strahlend durch die Fluoreszenz in den Singulettgrundzustand  $S_0$  erfolgen, aber auch strahlungslos durch isc und schnelle Schwingungsrelaxation nach  $T_1$  oder durch ic und schnelles VR nach  $S_0$ . Von  $T_2$  wird durch ic und VR strahlungslos der Schwingungsgrundzustand von  $T_1$  sehr schnell erreicht. Von dort ist die Desaktivierung nach  $S_0$  durch die Phosphoreszenz oder durch isc und VR möglich. ic und isc sind Prozesse, bei denen zunächst die Gesamtenergie erhalten bleibt. Im Gegensatz zu den vertikalen Übergängen Fluoreszenz, Phosphoreszenz und Schwingungsrelaxation werden sie daher auch als horizontale Übergänge bezeichnet. Angeregte Verbindungen können, wie schon vorher angedeutet wurde, strahlungslos desaktiviert werden und dabei ihre Anregungsenergie auf andere im Grundzustand

befindliche Stoffe übertragen. Im allgemeinen wird der Akzeptor der Energie als Löscher oder Quencher bezeichnet.

## 2.3 Mechanismen der Desaktivierung von Singulett-Sauerstoff

### 2.3.1. Strahlende Desaktivierung von Singulett-Sauerstoff

Nach den Auswahlregeln sind die möglichen Strahlungsübergänge von Sauerstoff ( ${}^3\Sigma_g^- \leftrightarrow ({}^1\Delta_g)$ ,  $({}^1\Delta_g) \leftrightarrow ({}^1\Sigma_g^+)$  und  $({}^3\Sigma_g^-) \leftrightarrow ({}^1\Sigma_g^+)$ ) aufgrund gerader Parität der Elektronenzustände für elektrische Dipolstrahlung verboten. Die Desaktivierungsprozesse von Singulett-Sauerstoff sind in Abbildung 2.3 dargestellt. Bei den mit rad (radiative) bezeichneten Strahlungsübergängen handelt es sich um stoßinduzierte, bimolekulare, vertikale Übergänge. Die mit nr (non radiative) gekennzeichneten strahlungslosen Übergänge sind bimolekulare, horizontale, Energieübertragungsprozesse. Für das isolierte angeregte zweiatomige Sauerstoffmolekül sind das unimolekulare ic und isc wegen der geringen Zustandsdichte des  $O_2$  Moleküls praktisch unwirksam, die Desaktivierung erfolgt dann also strahlend. Nach Kasha [7] ist der Übergang  $({}^1\Delta_g) \rightarrow ({}^3\Sigma_g^-)$  der am stärksten verbotene Übergang eines Moleküls. In der hochverdünnten Gasphase wird aufgrund der effizienten Übergangsverbote in den Auswahlregeln eine sehr kleine Geschwindigkeitskonstante  $k_{1\Delta \rightarrow 3\Sigma} = 2,58 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  mit einer Strahlungslebensdauer von  $\tau_{1\Delta \rightarrow 3\Sigma} = 65$  Minuten gemessen [11]. Für die Geschwindigkeitskonstante der Fluoreszenz  $({}^1\Sigma_g^+) \rightarrow ({}^1\Delta_g)$  wird  $k_{1\Sigma \rightarrow 1\Delta g} = 2,5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  mit  $\tau_{1\Sigma \rightarrow 1\Delta g} = 6,7$  Minuten und für die Phosphoreszenz  $({}^1\Sigma_g^+) \rightarrow ({}^3\Sigma_g^-)$  mit  $k_{1\Sigma \rightarrow 3\Sigma} = 8,5 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  mit  $\tau_{1\Sigma \rightarrow 3\Sigma} = 11,8$  Sekunden bestimmt [12].



**Abbildung 2.3:** Schema der Übergänge von Singulett-Sauerstoff. Durchgezogene Linien bedeuten strahlende, gestrichelte strahlungslose Übergänge.

In Lösungen führt die durch Stöße ausgeübte Störung zu einer Lockerung der Übergangsverbote für die strahlende Desaktivierung ( $^1\Delta_g \rightarrow ^3\Sigma_g^-$ ), ( $^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^3\Sigma_g^-$ ) und ( $^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^1\Delta_g$ ). Der Einfluß des Lösungsmittels auf die strahlenden Übergänge des Sauerstoffs ist bereits in zahlreichen Studien untersucht worden. Scurlock und Ogilby entdeckten die Lösungsmittelabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten, der stoßinduzierten strahlenden Desaktivierung ( $^1\Delta_g \rightarrow ^3\Sigma_g^-$ ) von  $\text{O}_2(^1\Delta_g)$  [13]. Es wurde vermutet, daß die Störung des  $\text{O}_2(^1\Delta_g)$  Moleküls zu einer Lockerung des Spinverbots durch Dispersionswechselwirkungen mit dem Lösungsmittel führt [14]. Messungen von Long und Kearns in der Gasphase und in Lösungsmitteln zeigen eine Verstärkung der Absorptionen ( $^1\Sigma_g^+ \leftarrow ^3\Sigma_g^-$ ) und ( $^1\Delta_g \leftarrow ^3\Sigma_g^-$ ) mit zunehmender Dichte des umgebenden Mediums [15]. Fink und Mitarbeiter beobachteten, daß die ( $^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^1\Delta_g$ ) Fluoreszenz in Stößen von  $\text{O}_2(^1\Sigma_g^+)$  mit anderen Molekülen stark

verstärkt wird [16]. Minaev erklärte diese Verstärkung mit einer Beimischung von Elektronendichte aus den Molekülorbitalen des Stoßpartners in die  $\pi_g^x$  und  $\pi_g^y$  MOs von  $O_2$ , die zu einem partiellen Dipolcharakter des  $(^1\Sigma_g^+) \rightarrow (^1\Delta_g)$  Übergangs führt [17,18]. Nach der Theorie von Minaev soll der  $(^1\Delta_g) \rightarrow (^3\Sigma_g^-)$  Übergang von der stoßinduzierten Verstärkung des  $(^1\Sigma_g^+) \rightarrow (^1\Delta_g)$  Übergangs durch Intensitätsübertragung profitieren können. Die Arbeiten von Minaev wurden bei der Interpretation der Lösungsmittelabhängigkeit der  $(^1\Delta_g) \rightarrow (^3\Sigma_g^-)$  Emission lange ignoriert. Es wurde versucht, die Zunahme der Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung  $k_{1\Delta \rightarrow 3\Sigma}$  der Phosphoreszenz mit dem Brechungsindex  $n$  des Lösungsmittels, über Korrelationen mit der makroskopischen Polarisierbarkeit  $P = (n^2 - 1) / (n^2 + 2)$  [14,19-21] mit der Molrefraktion [22], oder mit dem Ionisationspotential der Lösungsmittelmoleküle zu interpretieren [23]. Schmidt und Mitarbeiter zeigten in Untersuchungen der Lösungsmittelabhängigkeit der  $(^1\Sigma_g^+) \rightarrow (^1\Delta_g)$  und  $(^1\Delta_g) \rightarrow (^3\Sigma_g^-)$  Emissionen, daß sich die Verstärkung beider Strahlungsprozesse in der kondensierten Phase mittels der Minaevschen Theorie widerspruchsfrei erklären lassen, wenn Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung der stoßinduzierten Prozesse interpretiert werden [24,25]. Die Analyse führte zu dem Schluß, daß die Übergangsmomente der beiden stoßinduzierten Strahlungsprozesse direkt proportional zur molekularen Polarisierbarkeit des Stoßpartners sind.

### 2.3.2. Strahlungslose Desaktivierung von Singulett-Sauerstoff

Außer einer Lockerung der Übergangsverbote eröffnen die Stöße strahlungslose Desaktivierungskanäle, die die Ursache für die kürzeren Lebensdauern

in der flüssigen Phase sind. Die stoßinduzierte strahlungslose Desaktivierung von Singulett-Sauerstoff erfolgt durch drei verschiedene physikalische Prozesse, die in der Reihe zunehmender Stärke vorgestellt werden.

### 2.3.2.1. e-v Desaktivierung von $O_2(^1\Delta_g)$ und $O_2(^1\Sigma_g^+)$

Als erste bemerkten Merkel und Kearns [26], daß die Lebensdauer von  $O_2(^1\Delta_g)$  stark vom Lösungsmittel abhängt. Eine Korrelation der Lebensdauer  $\tau_\Delta$  mit sonst üblichen Lösungsmittelparametern wie Polarität, Viskosität, Polarisierbarkeit oder Ionisationspotential war nicht zu erkennen. Allerdings beobachteten sie eine Korrelation der Geschwindigkeitskonstanten  $1/\tau_\Delta$  der Desaktivierung mit der Stärke der Lösungsmittelabsorption im Bereich der 0-0 und 0-1 vibronischen ( $^1\Delta_g \rightarrow ^3\Sigma_g^-$ ) Übergänge von  $O_2$  bei 1275 und 1592 nm. Sie schlugen für die strahlungslose Desaktivierung von  $O_2(^1\Delta_g)$  eine Energieübertragung auf Lösungsmittelmoleküle nach dem Förster-Mechanismus vor. Im Unterschied zur Resonanzenergieübertragung, bei der das Akzeptormolekül elektronisch angeregt wird, erfolgt bei der Desaktivierung von  $O_2(^1\Delta_g)$  durch Lösungsmittelmoleküle eine Umwandlung von elektronischer Anregungsenergie in Schwingungsenergie des Akzeptors. Für die Stärke des Resonanzenergie-transfers ist die Stärke der Akzeptorabsorption im Bereich der Donoremission maßgeblich, die für  $O_2(^1\Delta_g)$  für den 0-0 Übergang bei 1275 nm und für den 0-1 Übergang bei 1592 nm liegt. Tatsächlich korrelierten die damals gemessenen Lebensdauern  $\tau_\Delta$  mit der Stärke der Lösungsmittelabsorption bei dieser Wellenlängen für eine Reihe von Lösungsmitteln recht gut. Bald zeigte sich jedoch, daß der H/D Isotopeneffekt auf  $\tau_\Delta$  mit diesem Modell nicht beschrieben werden kann

[27]. Rodgers fand, daß sich die Geschwindigkeitskonstante 2. Ordnung  $k_d$  der Desaktivierung von  $O_2(^1\Delta_g)$  durch Lösungsmittel wie Alkohole und Alkane in guter Näherung additiv aus Inkrementwerten für CH-, CH<sub>2</sub>-, CH<sub>3</sub>- und OH-Gruppen des Lösungsmittelmoleküls zusammensetzt [28].  $[LM]$  bedeutet die Lösungsmittelmolarität.

$$k_d = \frac{1}{\tau_{\Delta} [LM]} \quad (2.2)$$

Hurst und Schuster [29] demonstrierten zeitgleich, daß ein Energieübertragungsprozess auf terminale Bindungen des Löschmoleküls ähnlich einer Austauschenergieübertragung nach Dexter zur Desaktivierung von  $O_2(^1\Delta_g)$  durch das Lösungsmittel führt. Dabei wird die elektronische Anregungsenergie ( $e$ ) von  $O_2(^1\Delta_g)$  in Schwingungsenergie ( $v$ ) umgewandelt. Sie fanden für die Gesamtgeschwindigkeitskonstante die Additivitätsbeziehung.

$$k_d = \sum_{XY} N_{XY} k_{XY} \quad (2.3)$$

$k_d$  ergibt sich als Summe von Geschwindigkeitskonstanten  $k_{XY}$  der Desaktivierung von  $O_2(^1\Delta_g)$  durch einzelne terminale Bindungen XY.  $N_{XY}$  bezeichnet die Häufigkeit dieser Bindung im Lösungsmittelmolekül. Durch die Messung der Lebensdauer von  $O_2(^1\Delta_g)$  wird  $k_{XY}$  experimentell bestimmt. Hurst und Schuster fanden eine starke Zunahme von  $k_{XY}$  mit der Schwingungsenergie der terminalen Bindung XY und werteten das als Beleg für eine e-v Energieübertragung. Schmidt et al. [30-32] zeigten, daß die Geschwindigkeitskonstanten  $k_{XY}$  exponentiell mit der

Schwingungsenergie der Bindung X-Y zunimmt, daß die spinverbotene e-v Desaktivierung von  $O_2(^1\Delta_g)$  verstärkt wird, wenn ein Schweratom das terminale Y-Atom der X-Y Bindung ist, und daß auch die Obertonanregung von X-Y bei der strahlungslosen Desaktivierung von  $O_2(^1\Delta_g)$  eine große Rolle spielt. Es wurde ein Modell entwickelt, das die experimentell gefundene Variation von  $k_{XY}$  und damit auch die Lösungsmittelabhängigkeit von  $\tau_\Delta$  quantitativ beschreibt [32]. Durch die Umwandlung von elektrischer Anregungsenergie in Schwingungsenergie bei Stößen wird die Lebensdauer von  $O_2(^1\Delta_g)$  in Lösung auf Werte zwischen 3,3  $\mu$ s in Wasser und 300 ms in Perfluordecalin begrenzt [33,34].

Die Desaktivierung des zweiten angeregten Singulettzustands von  $O_2(^1\Sigma_g^+)$  führt spinerlaubt in den nächst niedrigeren angeregten Zustand  $O_2(^1\Delta_g)$ . Die Energielücke zwischen diesen beiden Zuständen ist deutlich kleiner als die Energielücke zwischen  $O_2(^1\Sigma_g^+)$  und dem Grundzustand. Da dieser Desaktivierungsprozess spinerlaubt ist, wird bei der Desaktivierung von  $O_2(^1\Sigma_g^+)$  nicht  $O_2(^3\Sigma_g^-)$  sondern nur  $O_2(^1\Delta_g)$  gebildet. Die zugehörigen Geschwindigkeitskonstanten sind um etwa sechs Größenordnungen größer als bei der e-v Desaktivierung von  $O_2(^1\Delta_g)$ . Dies führt dazu, daß die Lebensdauer von  $O_2(^1\Sigma_g^+)$  in Lösungen sehr kurz ist, z.B. 130 ns in  $CCl_4$  oder etwa 130 ps in  $C_6H_6$  und der Maximalwert 185 ns in  $C_2Cl_4$  beträgt [35,36]. Trotz intensiver Bemühungen konnten keine Hinweise auf eine chemische Desaktivierung von  $O_2(^1\Sigma_g^+)$  gefunden werden, die mit der e-v Stoßdesaktivierung erfolgreich konkurrieren könnte [37,38]. Es wurde ein Modell entwickelt, das sowohl die e-v Desaktivierung von  $O_2(^1\Delta_g)$ , als auch die von  $O_2(^1\Sigma_g^+)$  quantitativ beschreibt [35].



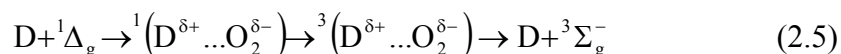
### 2.3.2.2. Charge Transfer Löschung

Die universelle aber relativ langsame e-v Desaktivierung von  $O_2(^1\Delta_g)$  wird häufig durch andere schnellere Desaktivierungsprozesse, wie chemische Reaktionen, die Charge Transfer (CT) induzierte Löschung oder elektronischen Energietransfer auf Löscher mit niedrig liegenden Triplettzuständen verdeckt. Der nächst stärkere strahlungslose Desaktivierungsprozess kommt durch die Charge Transfer (CT) Löschung zustande. Elektronendonatoren mit besonders niedriger Ionisierungsenergie können bereits im Grundzustand mit starken Elektronenakzeptoren (Stoffe mit großer Elektronenaffinität) zu stabilen Elektronen-Donator-Akzeptor Komplexen reagieren. Bei einer schwächeren Elektronen-Donator-Akzeptor-Wechselwirkung kann man Komplexe finden, die nur im angeregten Zustand bindend sind. Diese werden als Exciplexe bezeichnet. Exciplexe besitzen keinen stabilen Grundzustand. Der Exciplex ist ein angeregtes Molekül mit zwitterionischen Charakter und besitzt nur eine kurze Lebensdauer. Im Molekülorbital-Bild kann die Ladungsübertragung bei der Exciplexbildung entweder vom angeregten Donator zum Akzeptor oder vom Donator zum angeregten Akzeptor erfolgen. In beiden Fällen entsprechen die einfach besetzten Molekülorbitale im Exciplex dem HOMO des Donators und dem LUMO des Akzeptors. Es gilt also unter Vernachlässigung von Lösungsmittelleffekten für die Exciplexenergie  $E_E$ :

$$E_E = IP_D - EA_A + C' \quad (2.4)$$

wobei  $IP_D$  das Ionisationspotential des Donators,  $EA_A$  die Elektronenaffinität des Akzeptors und  $C'$  die Coulomb-Energie der Anziehung zwischen den Komponenten

des Ionenpaares  $D^+A^-$  ist [39a]. Bei der Charge Transfer Desaktivierung von  $O_2(^1\Delta_g)$  findet nur ein vorübergehender partieller Charge Transfer in einem Exciplexzustand statt. Der Charge Transfer Mechanismus für die Löschung kann durch die folgende Reaktionssequenz dargestellt werden.



Durch die Ladungsverschiebung vom Löscher zum Sauerstoff im Exciplex erhält dieser partiellen Biradikalcharakter, was das isc vom Singulett zum Triplettexciplex offenbar erleichtert. Hinweise auf einen CT Komplex bei der Desaktivierung von  $O_2(^1\Delta_g)$  wurden von Young, Ogryzlo, Wilkinson, Darmanyán und anderen gefunden [39-49].

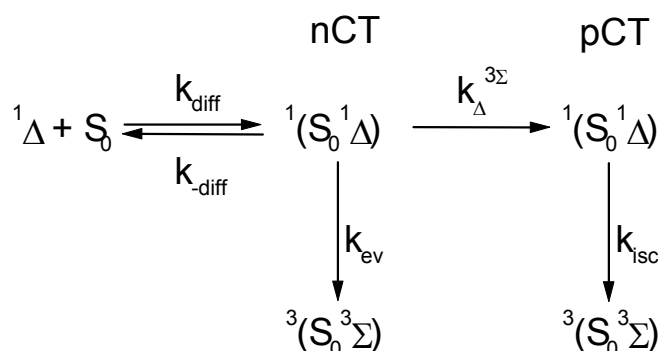
Erstmals wurde ein solcher Prozeß für die Löschung von Singulett-Sauerstoff durch Diazabicyclooctan (DABCO) in Lösung und in der Gasphase vermutet, dessen freie Elektronenpaare eine transiente teilweise Elektronenverschiebung in einem Komplex zum Sauerstoff zulassen sollten [45]. Ogryzlo und Tang [46] untersuchten die Löschwirkung einer Reihe aliphatischer Amine auf Singulett-Sauerstoff. Es wurde bei Experimenten in der Gasphase festgestellt, daß die Geschwindigkeitskonstanten der Löschung von  $O_2(^1\Delta_g)$  durch verschiedene Amine exponentiell mit dem Ionisationspotential abnehmen. Die Autoren erklärten die geringe Aktivierungsenergie mit einer nur schwachen Bindung im Komplex. Den erleichterten Übergang vom Singulettssystem zum Triplettgrundzustand begründeten die Autoren durch Beimischung von CT Zuständen zu den molekularen Adduktzuständen. Die Untersuchungen von Darmanyán et al. [44] mit Aminen und verschiedenen anderen aromatischen Verbindungen in unpolaren Lösungsmitteln zeigten, daß die

Geschwindigkeitskonstanten der Desaktivierung von Singulett-Sauerstoff  $O_2(^1\Delta_g)$  mit dem Oxidationspotential des Lösers und der Freien Enthalpie  $\Delta G_{CET}$  für die Bildung eines Ionenpaares korrelieren. Nach Rehm und Weller [50] kann die Freie Enthalpie  $\Delta G_{CET}$  der Elektronenübertragung aus den Oxidationspotentialen  $E_{Ox}$  und Reduktionspotentialen  $E_{Red}$  von Elektronendonator D und Akzeptor berechnet werden. Neben der Coulombschen Stabilisierungsenergie des Ionenpaares ist in Lösung die Solvationsenthalpie der Ionen zu berücksichtigen. Deren Berechnung kann entfallen, wenn im gleichen LM elektrochemisch gemessene Halbstufenoxidations- bzw. Reduktionspotentiale verwendet werden, da diese bereits für solvatisierte Moleküle und Ionen gelten. Damit ergibt sich für die Änderung der Freien Enthalpie für den Elektronentransfer vom  $T_1$  angeregten Elektronendonator auf den Akzeptor  $O_2$ :

$$\Delta G = F(E_{Ox} - E_{Red}) - E^* + C \quad (2.6)$$

Darin ist  $F$  die Faradaykonstante ( $96485 \text{ As mol}^{-1}$ ),  $E_{Ox}$  das Oxidationspotential des Donors,  $E_{Red} = -0,78 \text{ V vs SCE}$  das Reduktionspotential von  $O_2$ ,  $C$  die Coulombsche Stabilisierungsenergie des Ionenpaares und  $E^* = E_{\Delta}$  für die Löschung von  $O_2(^1\Delta_g)$  durch Grundzustandsmoleküle bzw.  $E^* = E_T$  für die Löschung von  $T_1$  angeregten Molekülen durch Grundzustandssauerstoff. In systematischen Untersuchungen der Löschung von  $O_2(^1\Delta_g)$  durch Naphthalin- und Biphenylderivate mit einer Variation des Oxidationspotentials in Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität konnten wir zeigen [47-49], daß die CT induzierte Löschung von  $O_2(^1\Delta_g)$  durch Grundzustandssensibilisator und die CT induzierte Löschung von  $T_1$  angeregten Sensibilisator durch  $O_2$  einer gemeinsamen Abhängigkeit von  $\Delta G_{CET}$  folgen. Nach

diesen Untersuchungen kann die CT induzierte Löschung von  $O_2(^1\Delta_g)$ , wie in Abbildung 2.4 illustriert, beschrieben werden.



**Abbildung 2.4:** Schema zur physikalischen Desaktivierung zwischen Singulett-Sauerstoff und Löscher.

Singulett-Sauerstoff  $O_2(^1\Delta_g)$  bildet mit dem Löscher im Grundzustand  $S_0$  diffusionskontrolliert und reversibel den Encounter Komplex  ${}^1(S_0^1\Delta)$ , der durch e-v Desaktivierung zu einem  ${}^3(S_0^3\Sigma)$  Grundzustandskomplex ohne Charge Transfer Charakter desaktiviert werden kann, oder mit der Geschwindigkeitskonstante  $k_{\Delta}^{3\Sigma}$  zu einem  ${}^1(S_0^1\Delta)$  Exciplex mit partiellem Charge Transfer Charakter reagiert, der durch isc zu einem  ${}^3(S_0^3\Sigma)$  pCT Komplex desaktiviert. Schließlich werden beide  ${}^3(S_0^3\Sigma)$  Komplexe zu den Grundzuständen des Löschers und des Sauerstoffs zerfallen. Die Geschwindigkeitskonstante  $k_{\Delta}^{3\Sigma}$  der Bildung des  ${}^1(S_0^1\Delta)$  Exciplexes korreliert mit der Änderung der Freien Enthalpie  $\Delta G_{CT}$  für die Reaktion von Encounterkomplex zum Charge Transfer Komplex. Je kleiner die Energiedifferenz, umso größer wird  $k_{\Delta}^{3\Sigma}$  und damit die Wahrscheinlichkeit für die über Interkombination des  ${}^1(S_0^1\Delta)$  Exciplexes erfolgende Charge Transfer Löschung.

### 2.3.2.3. Löschung durch Energie Transfer

Notwendige Bedingung für die Desaktivierung von Singulett-Sauerstoff durch Energie Transfer  $O_2(^1\Delta_g) + S_0 \rightarrow O_2(^3\Sigma_g^-) + T_1$  im Rahmen des Spinerhaltungssatzes ist die geeignete Energielage des Triplettzustands des Akzeptormoleküls. Die Energie muß dabei unterhalb des Donors Singulett-Sauerstoff liegen. Natürliche Vertreter, die diese Bedingung erfüllen, sind Carotinoide und in der Tat wurde für die Löschung von  $O_2(^1\Delta_g)$  durch  $\beta$ -Carotin erstmals der Energie Transfer Mechanismus von Foote und Denny [51] postuliert. Sie erfolgt nach Untersuchungen von Farmilo und Wilkinson et al. [52] in Benzol mit der Geschwindigkeitskonstanten von  $1,3 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  etwas langsamer als diffusionskontrolliert. Löschung über einen Energietransfer ist selten, da die Zahl der Löscher mit einer Triplettenergie unterhalb  $E_T = 94 \text{ kJ mol}^{-1}$  gering ist.

### 2.3.3. Sensibilisierung von Singulett-Sauerstoff

Von den verschiedenen Methoden zur Erzeugung von Singulett-Sauerstoff ist die der Photosensibilisierung die älteste und einfachste. Die Sensibilisierung erfolgt auf molekularer Ebene durch den Zusammenstoß eines angeregten Sensibilisatormoleküls mit einem  $O_2$ -Molekül unter Bildung eines elektronisch angeregten Stoßkomplexes, dessen Spinzustand aus den einzelnen Spinzuständen der Stoßpartner resultiert. Im Stoßkomplex kann der Sensibilisator seine Anregungsenergie unter Desaktivierung in den nächstniedrigeren Anregungszustand und Änderung seines Spinzustandes auf den Sauerstoff übertragen, wobei bei

ausreichender Energiedifferenz  $O_2(^1\Delta_g)$  oder  $O_2(^1\Sigma_g^+)$  entsteht. Aufgrund der sehr kurzen Lebensdauern von angeregten Singulettzuständen ist deren Löschung durch  $O_2$  meist nur wenig effizient. Wegen dieser Einschränkung entsteht Singulett-Sauerstoff meist durch die Löschung der relativ langlebigen  $T_1$  Zustände von organischen Molekülen durch molekularen Sauerstoff. Allerdings ist die Quantenausbeute  $Q_T$  der Interkombination nur für relativ wenige Verbindungen groß. Zu diesen Verbindungen zählen die Ketone, deren Triplettquantenausbeute meist 1 beträgt. Bei vollständiger Löschung des  $T_1$  Zustandes eines Sensibilisators durch  $O_2$  entstehen wie in Gleichungen 2.8 bis 2.11 beschrieben  $O_2(^1\Sigma_g^+)$ ,  $O_2(^1\Delta_g)$  und  $O_2(^3\Sigma_g^-)$  mit der Effizienzen  $a$ ,  $b$  und  $1 - a - b$ .



Dabei ist  $\tau_T$  die Lebensdauer des Triplettzustands des Sensibilisators in luftgesättigter Lösung.  $S_0$  und  $T_1$  bezeichnen den Grundzustand bzw. ersten angeregten Triplettzustand des Sensibilisators. Die Geschwindigkeitskonstante  $k_T^Q$  der Löschung des  $T_1$  Zustandes durch  $O_2$  wird über die Messungen von  $\tau_T$  in Abhängigkeit von  $[O_2]$  über die folgende Gleichung 2.12 bestimmt. Hierbei entspricht  $[O_2]$  die Sauerstoffkonzentration und  $k_T$  die Geschwindigkeitskonstanten der Desaktivierung des Triplettzustands des Sensibilisators in Abwesenheit von molekularem Sauerstoff.

$$\tau_T = \frac{1}{k_T + k_T^Q [O_2]} \quad (2.12)$$

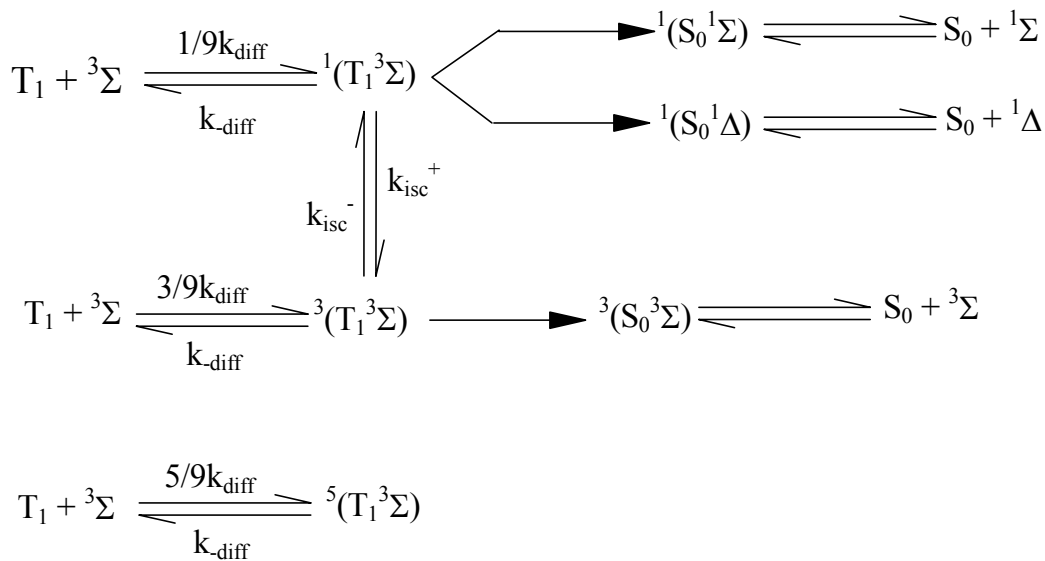
Bei einer Auftragung von  $1/\tau_T = k_T + k_T^Q [O_2]$  gegen die Sauerstoffkonzentration ergibt sich dann  $k_T^Q$  als die Steigung und  $k_T$  als der Ordinatenabschnitt. Für  $T_1(\pi\pi^*)$  Zustände gilt in luftgesättigter Lösung  $k_T \ll k_T^Q [O_2]$  und damit in guter Näherung:

$$k_T^Q = \frac{1}{\tau_T [O_2]} \quad (2.13)$$

Bei der Löschung von  $T_1$  wird  $O_2(^1\Delta_g)$  durch die direkten Energieübertragung aus  $T_1$  und durch die Desaktivierung von  $O_2(^1\Sigma_g^+)$  gebildet. Da die Bildung von  $O_2(^1\Delta_g)$  bei der Desaktivierung von  $O_2(^1\Sigma_g^+)$  vollständig ist, sind die Effizienzen  $S_\Delta$  der Bildung von  $O_2(^1\Delta_g)$  bei der Löschung des Triplettzustands  $T_1$  durch  $O_2$  immer synonym mit der Summe der Effizienzen  $a$  und  $b$  des auf indirektem Weg über  $O_2(^1\Sigma_g^+)$  bzw. auf direktem Weg gebildeten  $O_2(^1\Delta_g)$ :  $S_\Delta = a + b$  [53,54]. Für die Quantenausbeute  $Q_\Delta$  der Bildung von  $O_2(^1\Delta_g)$  ergibt sich die Gleichung 2.14, wenn der Sensibilisator Singulett-Sauerstoff nur aus dem Triplettzustand sensibilisiert.

$$Q_\Delta = S_\Delta Q_T \quad (2.14)$$

Die Grundlagen der Photosensibilisierung von Singulett-Sauerstoff aus dem  $T_1$  Zustand des Sensibilisators wurden erstmals von Gijzeman detailliert untersucht, siehe Abbildung 2.5 [55,56].



**Abbildung 2.5:** Schema zur photosensibilisierten Bildung von Singulett-Sauerstoff nach Gijzeman et al.

Nach Gijzeman entstehen beim Zusammenstoß von  $\text{T}_1$  mit  $\text{O}_2({}^3\Sigma_g^-)$  schwach gebundene, angeregte Komplexe mit Singulett-, Triplet- und Quintettmultiplizität. Die Bildungsgeschwindigkeit dieser Exciplexe ist proportional zur diffusionskontrollierten Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{diff}}$ . Laut spinstatistischer Betrachtung ist die Bildung der Komplexe mit Triplet bzw Quintettmultiplizität drei bzw. fünfmal wahrscheinlicher als die des Komplexes mit Singulettmultiplizität. Die Proportionalitätskonstanten sind dann die jeweiligen spinstatistischen Faktoren 1/9, 3/9 und 5/9. Die Dissoziation der angeregten Komplexe ist mit der Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{diff}}$  möglich. Unterhalb der energiereichen  ${}^1(\text{T}_1{}^3\Sigma)$  Komplexzustände befinden sich weitere Komplexzustände, die sich aus dem Grundzustand des Sensibilisators und dem Grundzustand bzw. aus den angeregten Singulettzuständen von  $\text{O}_2$  zusammensetzen. Es wurde angenommen, daß die Desaktivierung durch innere Konversion der Komplexe  ${}^1,3(\text{T}_1{}^3\Sigma)$  mit Singulett- und



Triplettmultiplizität stattfindet [55,57]. Es wurde gezeigt, daß die Bildung von Singulett-Sauerstoff über die innere Konversion aus dem Komplexzustand  $^1(T_1 \cdot ^3\Sigma)$  in die Oxiplexzustände  $^1(S_0 \cdot ^1\Sigma)$  und  $^1(S_0 \cdot ^1\Delta)$  erfolgt [2]. Wenn bei der Sensibilisierung von Singulett-Sauerstoff nur der Reaktionskanal über den Singulettkomplex wirksam ist, sind die beobachtbaren Geschwindigkeitskonstanten  $k_T^Q$  durch  $1/9k_{\text{diff}}$  begrenzt und es gilt  $S_\Delta \approx 1$ . Diese Werte konnten experimentell für eine Reihe von Anthracenderivaten mit stark elektronenziehenden Substituenten in meso-Position in Cyclohexan bestätigt werden [58,59]. Wenn gleichzeitig der Kanal über den Triplettkomplex beteiligt ist, entstehen irreversibel Sensibilisator und Sauerstoff im Grundzustand. Dann sinkt  $S_\Delta$  auf Werte deutlich kleiner als Eins ab und  $k_T^Q$  kann Maximalwerte von  $4/9k_{\text{diff}}$  für die Desaktivierung erreichen [59-63]. Der Quintettkomplex spielt hier keine Rolle, da er keinen Produktkanal besitzt. Die weiteren Untersuchungen zeigten, daß die einzelnen Reaktionskanäle nicht unabhängig von einander wirksam sind. Wilkinson et al. [43,57] untersuchten eine Reihe von aromatischen Verbindungen (Naphthalinderivate, Biphenylderivate), die nahezu identische Triplettenenergien, aber unterschiedliche Oxidationspotentiale aufweisen. Es wurde eine klare Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten  $k_T^Q$  und der Effizienz  $S_\Delta$  von der  $T_1$  angeregten Sensibilisator auf  $O_2$  gefunden. Dabei nehmen die Werte von  $k_T^Q$  mit abnehmenden  $\Delta G_{\text{CET}}$  stark zu, während  $S_\Delta$  deutlich abnimmt. Dieses Ergebnis zeigt, daß mit zunehmenden Charge Transfer Wechselwirkungen (abnehmendes  $\Delta G_{\text{CET}}$ ) ein immer größer Teil der Desaktivierung über den Triplettkanal erfolgt, siehe Abbildung 2.5. Auf die weiteren mechanistischen Schlußfolgerungen soll erst im größeren Zusammenhang bei der Diskussion der eigenen Ergebnisse eingegangen werden.

### 3. EXPERIMENTELLER TEIL

#### 3.1. Verwendete Chemikalien

Tetrachlorkohlenstoff ( $\text{CCl}_4$ , 99%, Merck) und  $\alpha,\alpha,\alpha$ -Trifluoracetophenon (TFA, 99%, Aldrich) würden durch Säulenchromatographie über neutralem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Woelm) gereinigt. Benzol (B, >99%, Aldrich), 1,3-Cyclohexadien (CHD, 97%, Aldrich) und Erythrosin B (95%, Aldrich) wurden ohne weitere Reinigung verwendet. Phenalenon (PHE, 97%, Aldrich) wurde über Kieselgel durch Chromatographie mit dem Lösungsmittel Dichlormethan gereinigt.

Benzophenon (BP, 99%, Aldrich), 4-Methylbenzophenon (MEBP, 99%, Aldrich), 4-Brombenzophenon (BRBP, 98%, Aldrich), 4-Chlorbenzophenon (CLBP, 98%, Aldrich), 4,4'-Dichlorbenzophenon (DCLBP, 99%, Aldrich), 3,4-Dimethylbenzophenon (DMEBP, 99%, Aldrich), 4-Trifluormethylbenzophenon (TFMBP, 98%, Lancaster), 4-Cyanobenzophenon (CNBP, 98%, Lancaster), 4-Methoxybenzophenon (MOBP, 97%, Aldrich), 4,4'-Dimethoxybenzophenon (DMOBP, 98%, Lancaster) wurden durch Umkristallisation aus n-Hexan (höchster Reinheitsgrad, Merck) gereinigt.

Acetophenon (AP, 99%, Aldrich), 4-Bromacetophenon (BRAP, 98%, Lancaster), 4-Methylacetophenon (MAP, 96%, Lancaster) wurden wie geliefert verwendet.

Fluoren (FLN, 98%, Aldrich), 1-Methylfluoren (1MFLN, 99%, Aldrich), 2-Methylfluoren (2MFLN, 90%, Lancaster), 2-Bromfluoren (BRFLN, 95%, Aldrich), 2,7-Dibromfluoren (DBRFLN, 97%, Aldrich), 2,4,7-Trichlorfluoren (TCLFLN, 95%, Aldrich), 2-Aminofluoren (2AFLN, 98%, Aldrich), 2-Fluor-7-Nitrofluoren (FNFLN, 99%, Aldrich), 2-Nitrofluoren (NFLN, 98%, Aldrich), Benzil (Benzil, 98%, Aldrich),

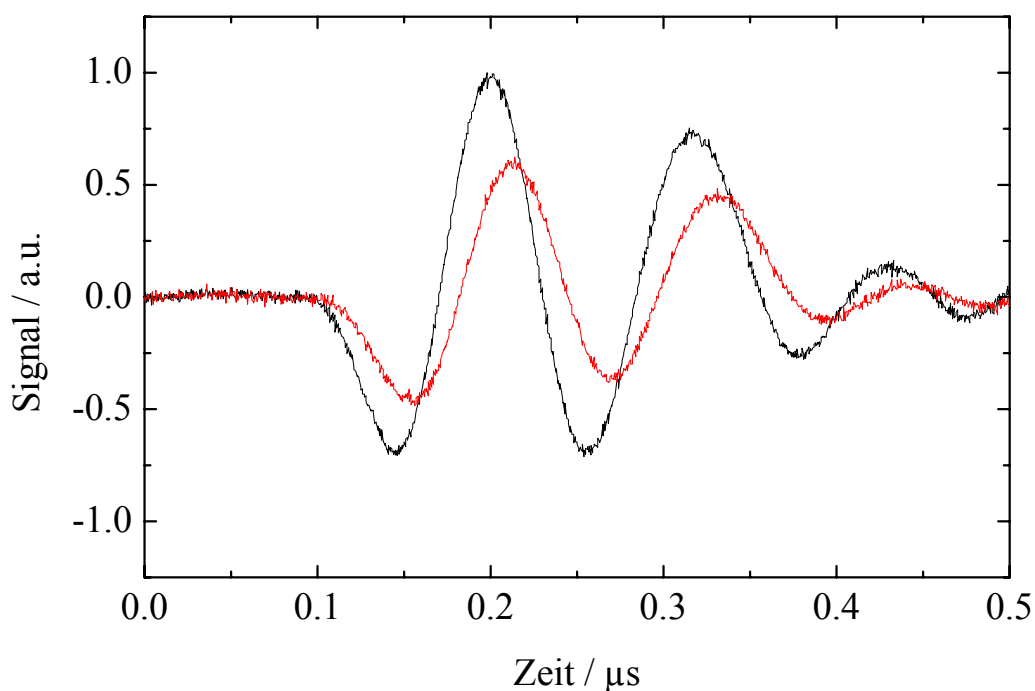
(1s)-(+)-Campherchinon (CPCH, 99%, Aldrich) wurden alle durch Vakuumsublimation gereinigt. 2,3-Butandion (Biacetyl, 98%, Lancaster) wurde durch Destillation gereinigt.

## 3.2. Allgemeine Arbeitsmethoden

### 3.2.1. Photoakustische Kalorimetrie

Zur Bestimmung der Quantenausbeute  $Q_T$  des isc oder der Triplettenergie des Sensibilisators ist die Photoakustische Kalorimetrie (PAC) eine verlässliche Untersuchungsmethode. Eine ausführliche Übersicht über Aufbau, Theorie und die Auswertung der Daten wurde bereits im Detail in anderen Arbeiten gegeben [67-69].

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Triplettquantenausbeute  $Q_T$  für  $\alpha\alpha$ -Trifluoracetophenon (TFA) mit Hilfe PAC bestimmt. Die Abbildung 3.1 zeigt exemplarisch energienormierte photoakustische Signale. Die niedrigere Kurve ist das PAC Signal nach einem Laserpuls bei 337 nm einer luftgesättigten Lösung von TFA in  $\text{CCl}_4$ , das höhere Signal gehört zu einer luftgesättigten Lösung von 2-Aminobenzophenon als Referenzsubstanz. Die beiden Lösungen wurden auf die gleiche Extinktion von 10 pro cm bei 337 nm eingestellt. Beide Kurven sind jeweils über 100 Laserschüsse gemittelt und energienormiert. Solche Experimente wurden bei verschiedenen Pulsenergien durchgeführt, um festzustellen, ob im gewünschten energielinearen Bereich gemessen wird. Die Referenz wandelt innerhalb von weniger als 1 ns sämtliche absorbierte Energie in sogenannte „schnelle Wärme“ um, aber die Probe nur einen Teil. Der Rest wird als Anregungsenergie im Triplettzustand gespeichert und auf einer längeren Zeitskala als „langsame Wärme“ abgegeben.



**Abbildung 3.1:** Die photoakustischen Kurven zur Bestimmung der Quantenausbeute von  $\alpha\alpha$ -Trifluoroacetophenon.

Das Referenzsignal dient als Apparatefunktion für die quantitative Auswertung durch Konvolution, die mit dem Programm *Sound Analysis* durchgeführt wurde. Die Tripletquantenausbeute wird dann nach folgender Gleichung ermittelt.

$$Q_T = \frac{(1 - \alpha_1)E_L}{E_T} \quad (3.1)$$

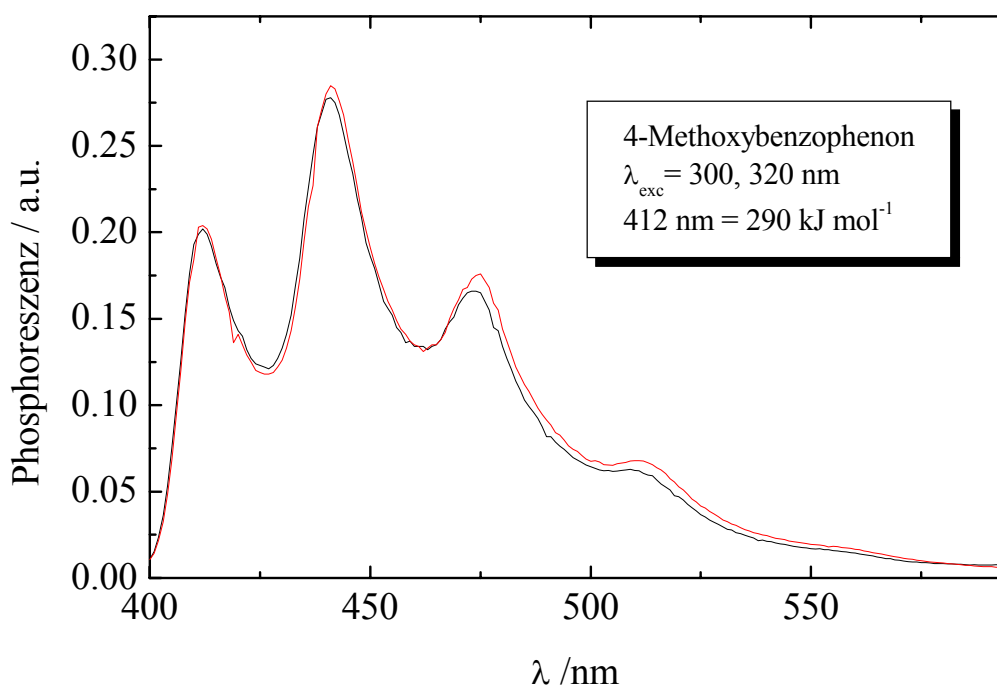
Dabei sind  $E_L$  die absorbierte Laserpulsenergie ( $354 \text{ kJ mol}^{-1}$ ),  $\alpha_1$  der Teil der Anregungsenergie von TFA der als schnelle Wärme freigesetzt wird und  $E_T = 297 \text{ kJ mol}^{-1}$  ist die Tripletenergie von TFA [70].

### 3.2.2. Elektrochemische Messungen

Die Oxidationspotentiale einiger Benzophenon- und der Fluorenderivate wurden mittels Cyclovoltammetrie mit einem Bank POS 73 Potentialscan bestimmt. Alle Messungen wurden in wasserfreiem Acetonitril durchgeführt. Die Verbindungen wurden als ca. 1 mM Lösungen eingesetzt. Zur Erhöhung der Leitfähigkeit wurde Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat in einer Konzentration von 0,1 M zugesetzt. Als Arbeitselektrode diente ein Platinblech, als Gegenelektrode ein Platindraht und als Referenzelektrode eine Ag/AgCl Elektrode. Vor der Messung wurden alle Lösungen mittels Durchleiten von Argon oder Stickstoff von gelöstem Sauerstoff befreit.

### 3.2.3. Stationäre Phosphoreszenzspektroskopie

Die Triplettenergien einiger Benzophenon- und aller Fluorenderivate wurden mittels Phosphoreszenzspektroskopie bestimmt. Die Aufnahme von Phosphoreszenzspektren erfolgte mit einem Emissionspektrometer der Firma Perkin-Elmer (650-40). Die Proben wurden in einer Lösungsmittelmischung aus Diethylether, Pentan und Ethanol im Verhältnis 5:5:2 gelöst, die bei 77 K transparente Gläser bildet. Mit flüssigem Stickstoff wurde die Probe bei mindestens zwei im Absorptionsspektrum liegenden Wellenlängen angeregt. Die Emissionswellenlänge des kurzwelligen Maximums des Phosphoreszenzspektrums entspricht der gesuchten Triplettenergie, siehe Abbildung 3.2.



**Abbildung 3.2:** *Phosphoreszenzspektrum von 4-Methoxybenzophenon.*

### 3.2.4. Zeitaufgelöste Emissionsspektroskopische Messungen

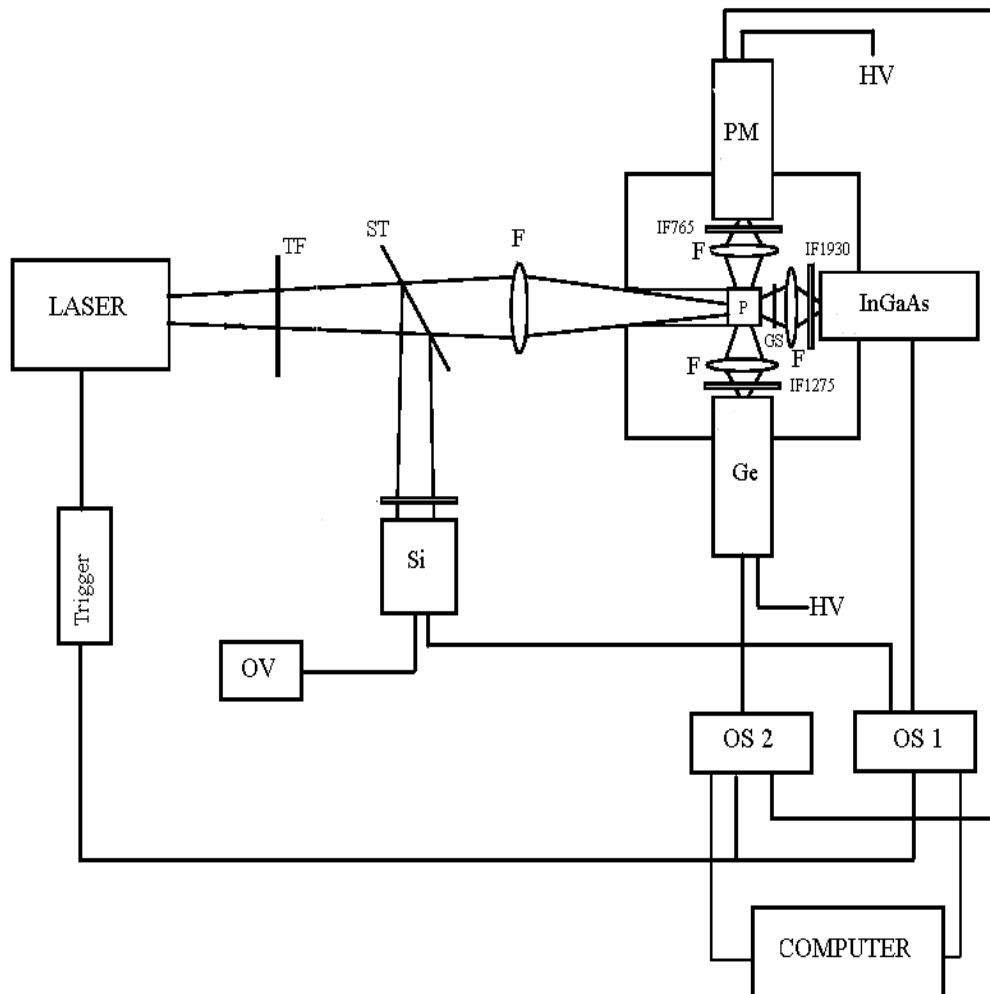
Die zeitaufgelösten Emissionsexperimente wurden mit dem in Abbildung 3.3 dargestellten Versuchsaufbau oder Teilen davon durchgeführt. Es wurden in dieser Arbeit zwei verschiedene Laser als Anregungsquelle verwendet:

1. Ein Nd:YAG Laser (Quantel Brillant) mit Frequenzverdreifung, einer maximalen Pulsenergie von 80 mJ und einer Pulsbreite von 4 ns bei der Anregungswellenlänge 355 nm.
2. Ein XeCl-Excimerlaser (ATL Lasertechnik) mit einer Pulsenergie von 7 mJ und einer Pulsbreite von 3 ns bei der Anregungswellenlänge 308 nm.

Die Anregungsstrahlung wurde über eine vertikal und horizontal justierbare Linse langer Brennweite in das Probengehäuse fokussiert. Die Signale wurden dort wahlweise von drei verschiedenen mit Interferenzfilteren ausgestatteten Detektoren registriert, siehe Abbildung 3.3:

- rechtwinklig zum Anregungsstrahl mit einem Photomultiplier (Hamamatsu R1464) und einem Interferenzfilter für 765 nm (IF<sub>765</sub>, Halbwertsbreite 19 nm) für die zeitaufgelösten Messung der Phosphoreszenz  $O_2(^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^3\Sigma_g^-)$ . Zur zeitaufgelösten Messung von Sensibilisatorphosphoreszenzen  $T_1 \rightarrow S_0$  wurde der Interferenzfilter IF<sub>765</sub> gegen Filter geeigneter Wellenlänge je nach  $E_T$  ausgetauscht,
- rechtwinklig zum Anregungsstrahl mit einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Germanium Diode mit integriertem Vorverstärker (North Coast EO 817P) mit einem Interferenzfilter für 1275 nm (IF<sub>1275</sub>, Halbwertsbreite 40 nm) für die zeitaufgelöste Messung des Anstiegs und des Abklingens der Phosphoreszenz  $O_2(^1\Delta_g \rightarrow ^3\Sigma_g^-)$  und
- kollinear mit dem Anregungsstrahl mit einer Indium-Gallium-Arsenid Diode (EG&G Judson J18TE2) mit integriertem thermoelektrischen Kühler und Vorverstärker sowie mit einem Interferenzfilter für 1930 nm (IF<sub>1930</sub>, Halbwertsbreite 70 nm) für die nicht zeitaufgelöste Fluoreszenz  $O_2(^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^1\Delta_g)$ .

Die Emissionen wurden mittels lichtstarker zweilinsiger asphärischer Kondensoren auf die Detektoren fokussiert. Zum Schutz des InGaAs Detektors vor der Anregungsstrahlung wurde eine erst oberhalb von 1700 nm transparente Germaniumscheibe zusätzlich zwischen Probe und Linse in den Strahlungsgang gestellt.



**Abbildung 3.3:** Apparatur zur Messung von Singulett-Sauerstoffemissionen, Anregung durch verschiedene Laser und Signalaufnahme durch drei verschiedene Detektoren (s.Text). Bauteilzeichnungen: TF: Transmissionfilter zur Variation der Pulsenergie, ST: Strahlteiler, F: Linsen, IF: Interferenzfilter (765, 1930, 1275 nm), GS: Germanium Scheibe PM: Photomultiplier, InGaAs: Indium-Galium-Arsenid Diode mit Vorverstärker, Ge: Germanium Diode mit Vorverstärker, Si: Silizium Diode zur relativen Energiemessung, OV: Operationsverstärker, OS: Oszillograph, HV: Hochspannungsversorgungen für PM und Ge Diode.



Ein Teil des Anregungslichtes wurde zur Relativmessung der Pulsenergie vor dem Probengehäuse auf eine Siliziumdiode gelenkt, an die ein Operationsverstärker angeschlossen war. Die vier Signale (drei Emissionssignale und das Energiesignal) wurden direkt über zwei extern vom Laser getriggerte 100 MHz Oszillographen (Gould 4072) registriert. Sie wurden in einen PC übertragen, dort gemittelt und für die weitere Auswertung gespeichert. Die Pulswiederholfrequenz betrug bei allen Messungen 1 Hz und die Signalmittelung erfolgte maximal über 100 Schüsse. Die elektromagnetische Einstreuung bei der Zündung des Lasers auf die Detektoren und Leitungen wurden 1) durch den einen möglichst großen Abstand zwischen Laser und Detektor 2) durch speziell verschraubte HF-Aluminiumdruckgußgehäuse für die Spannungsversorgungen und 3) durch besonders abgeschirmte Kabel herabgesetzt. Die verbleibenden störenden Einstreuungen wurden ohne Belichtung der Probe gemessen. Diese Störsignale wurden von Meßsignalen abgezogen. Das Anregungslicht, dessen Energie durch Transmissionsfilter (TF) variiert werden kann, wurde mit einer Linse von 250 mm Brennweite die im Küvettengehäuse befindliche 1 cm Fluoreszenzküvette (Hellma Suprasil) fokussiert. Es wurden diverse Blenden innerhalb und außerhalb des Küvettengehäuses angebracht um Streulicht zu mindern. Die Ansprechzeiten der für die zeitaufgelösten Messungen verwendeten Geräte sind zum Teil nur wenig kürzer als die zu messenden Ereignisse. Daher ist die Form der gemessenen Signale durch das zeitliche An- und Abklingverhalten der verwendeten Laser, Detektoren und Vorverstärker verfälscht. Im Falle der Messungen mit der Germanium Diode ist die Anstiegszeit des Detektors langsamer, als das Ansteigen des Laserpulses. Der Photomultiplier zeigt ein sehr viel schnelleres Ansprechverhalten. Deshalb wurde für die Auswertung der mit dem Photomultiplier ( $\text{O}_2(^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^3\Sigma_g^-)$ ,  $(T_1 \rightarrow S_0)$ ) und der Germanium Diode  $\text{O}_2(^1\Delta_g \rightarrow ^3\Sigma_g^-)$  zu messenden

Emissionen Apparatefunktionen benötigt, die durch Messung der sehr schnell abklingenden Fluoreszenz von Erythrosin B in Methanol (Fluoreszenzlebensdauer  $< 1$  ns) mit diesen Detektoren erhalten werden [71]. Die Auswertung erfolgte mit Fitprogrammen, die auf dem Verfahren der iterativen Konvolution basieren und über Konvolution der Apparatefunktion mit der angesetzten Kinetik die experimentellen Meßkurven anpassen [72,73].

### 3.2.5. Präparation der Proben

Als Lösungsmittel wurde in dieser Arbeit ausschließlich Tetrachlorkohlenstoff ( $\text{CCl}_4$ ) verwendet, weil die Lebensdauern  $\tau_\Sigma$  und  $\tau_\Delta$  von  $\text{O}_2(^1\Sigma_g^+)$  und  $\text{O}_2(^1\Delta_g)$  dort besonderes groß sind. In getrocknetem  $\text{CCl}_4$  beträgt  $\tau_\Sigma = 130$  ns. Da Wasser mit  $k_Q = 3 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  der stärkste e-v-Löscher von  $\text{O}_2(^1\Sigma_g^+)$  ist, reicht Kontakt mit feuchter Luft bereits aus um  $\tau_\Sigma$  auf unter 40 ns herabzusetzen [54,74]. Deshalb wurde  $\text{CCl}_4$  unter trockener Atmosphäre in einem Handschuhkasten mit den Sensibilisatoren versetzt. Als Löscher für  $\text{O}_2(^1\Sigma_g^+)$  diente Benzol. 1,3-Cyclohexadien wurde zur vollständigen Löschung von Sensibilisatorphosphoreszenzen verwendet. Als Referenzsensibilisator wurde in allen Experimenten Phenalenon verwendet, weil diese Verbindung eine äußerst geringe Eigenfluoreszenz sowie ein schnelles und vollständiges isc  $S_1 \rightarrow T_1$  aufweist [75]. Die Triplettenergie von PHE beträgt  $186 \text{ kJ mol}^{-1}$  und ist damit für die Sensibilisierung von  $\text{O}_2(^1\Sigma_g^+)$  Singulett-Sauerstoff ausreichend. Die Quantenausbeute der Sensibilisierung von Singulett-Sauerstoff beträgt in  $\text{CCl}_4$ ,  $Q_\Delta^{\text{PHE}} = 0,97$  [75] und die Ausbeute der Bildung von  $\text{O}_2(^1\Sigma_g^+)$   $a^{\text{PHE}} = 0,60$  [2]. Sämtliche Emissionsexperimente wurden, wenn es nicht anders

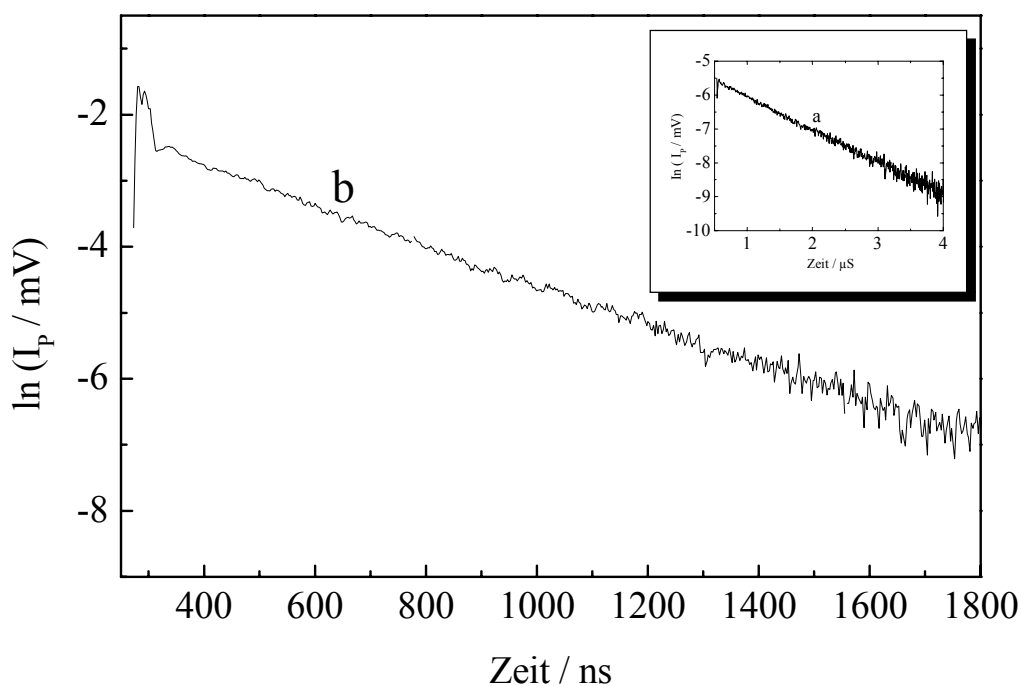
vermerkt ist, bei Raumtemperatur in luftgesättigten Lösungen durchgeführt. Die Extinktionen bei den Bestrahlungswellenlängen 355 oder 308 nm lagen im Bereich von 0,9-1,1 auf 1 cm Weglänge. Da eine Änderung der Extinktion während der Messung auf eine unerwünschte photochemische Reaktion schließen läßt, wurden die Extinktionen der Lösungen vor und nach der Messung mit einem Spektralphotometer der Firma Perkin-Elmer Lambda 5 oder Hitachi U3000 oder Hewlett-Packard 8452A kontrolliert.

### **3.2.6. Bestimmung der Triplettlebensdauer des Sensibilisators durch Phosphoreszenzmessung**

Für die verwendeten Sensibilisatoren kann die Triplettlebensdauer  $\tau_T$  mit Hilfe des Photomultipliers ( $T_1 \rightarrow S_0$  Phosphoreszenz) gemessen werden. Dabei richtet sich die Beobachtungswellenlänge nach der zuvor bestimmten Triplettenergie  $E_T$ . Störendes Fremdlicht, z. B. eine stark und schnell abklingende Restfluoreszenz, wird über ein Differenzverfahren eliminiert, indem die Gesamtemission der Probe in Abwesenheit und unter identischer Apparatebedingungen in Anwesenheit eines Löschers von niedrigerem  $E_T$  gemessen wird, der die Sensibilisatorphosphoreszenz durch Energieübertragung vollständig unterdrückt. Als Löscher der Phosphoreszenz wurde in dieser Arbeit 1,3-Cyclohexadien mit (CHD,  $E_T = 219 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) verwendet, das bei 355 nm noch nicht absorbiert. Da das Fremdlicht nicht durch CHD beeinflusst wird, ergibt das Differenzsignal die eigentliche monoexponentielle Abklingkurve der Sensibilisatorphosphoreszenz  $I_P(t)$ . Die Auswertung wird mit Hilfe folgender Beziehung durchgeführt:

$$I_p(t) = I_p(0)e^{-t/\tau_T} \quad (3.2)$$

Für jeden der in dieser Arbeit untersuchten Sensibilisatoren wurde auf diese Weise Triplettlebensdauer  $\tau_T$  in Abhängigkeit von  $[O_2]$  bestimmt. Neben luftgesättigten Probelösungen wurden in einer speziellen Küvette, Lösungen mit einem Gasgemisch aus 2% Sauerstoff und 98% Stickstoff oder auch mit Argon (Verdrängung von Sauerstoff) etwa 40-60 Minuten gespült und anschließend gemessen. Die Abbildung 3.4 stellt die Phosphoreszenzsignale von TFA in  $CCl_4$  in Abwesenheit von  $[O_2]$  (a) und in luftgesättigter Lösung (b) dar.



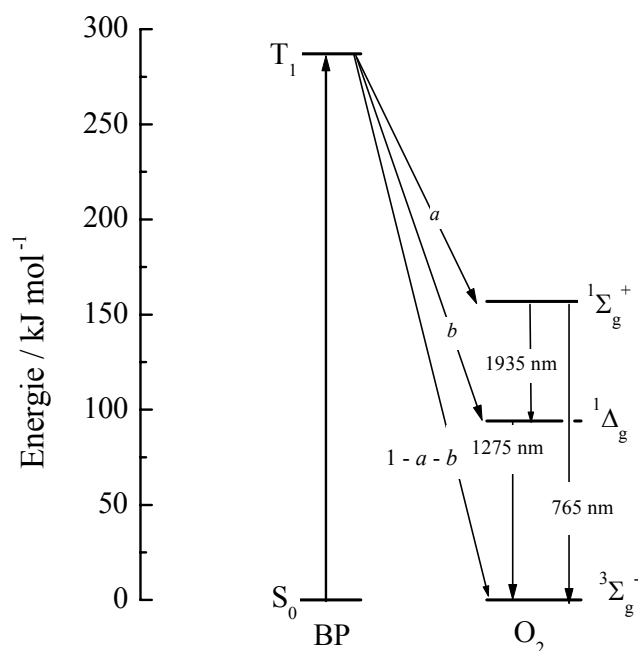
**Abbildung 3.4:** Logarithmische Darstellung der Phosphoreszenzsignale von TFA in  $O_2$ -freier Lösung (a,  $\tau_T^0 \approx 1 \mu\text{s}$ ) und in luftgesättigter Lösung (b,  $\tau_T \approx 305 \text{ ns}$ ) in  $CCl_4$  bei einer Emissionswellenlänge von 405 nm.

### 3.2.7. Methodik der Singulett-Sauerstoff Messung

In dieser Arbeit mußten zwei Methoden zur Anregung der Sensibilisatoren angewendet werden: Die direkte Anregung für Sensibilisatoren mit  $Q_T = 1$ , wie Benzophenon und die indirekte Anregung für Sensibilisatoren mit  $Q_T < 1$ , wie z. B. Fluoren.

#### 3.2.7.1. Direkte Anregung des Sensibilisators

Der Sensibilisator wird in den Singulettzustand angeregt und durch ISC wird der  $T_1$  Zustand rasch vollständig bevölkert. Die folgende Abbildung 3.5 stellt die konkurrierenden Prozesse bei der Löschung des  $T_1$  Zustandes des Sensibilisators Benzophenon durch  $O_2$  bei direkter Anregung dar. Mit den Ausbeuten  $a$ ,  $b$  und  $1 - a - b$  werden auf direktem Weg  $O_2(^1\Sigma_g^+)$ ,  $O_2(^1\Delta_g)$  und  $O_2(^3\Sigma_g^-)$  gebildet. Durch die e-v Desaktivierung wird  $O_2(^1\Sigma_g^+)$  mit der Lebensdauer  $\tau_\Sigma$  durch das Lösungsmittel  $CCl_4$  bzw. durch den zugesetzten Löscher Benzol vollständig zu  $O_2(^1\Delta_g)$  desaktiviert [54]. Daher beträgt die Gesamtausbeute an Singulett-Sauerstoff ( $O_2(^1\Sigma_g^+)$  und  $O_2(^1\Delta_g)$ ),  $S_\Delta = a + b$ . Die Anstiegszeit von  $O_2(^1\Sigma_g^+)$  ist gleich der Triplettlebensdauer  $\tau_T$  des Sensibilisators. Für  $O_2(^1\Delta_g)$  muß zwischen dem direkt gebildeten (Anteil proportional  $b$ , Anstiegszeit  $\tau_T$ ) und dem indirekt gebildeten (Anteil proportional  $a$ , Anstiegszeit  $> \tau_T$ ) unterschieden werden.

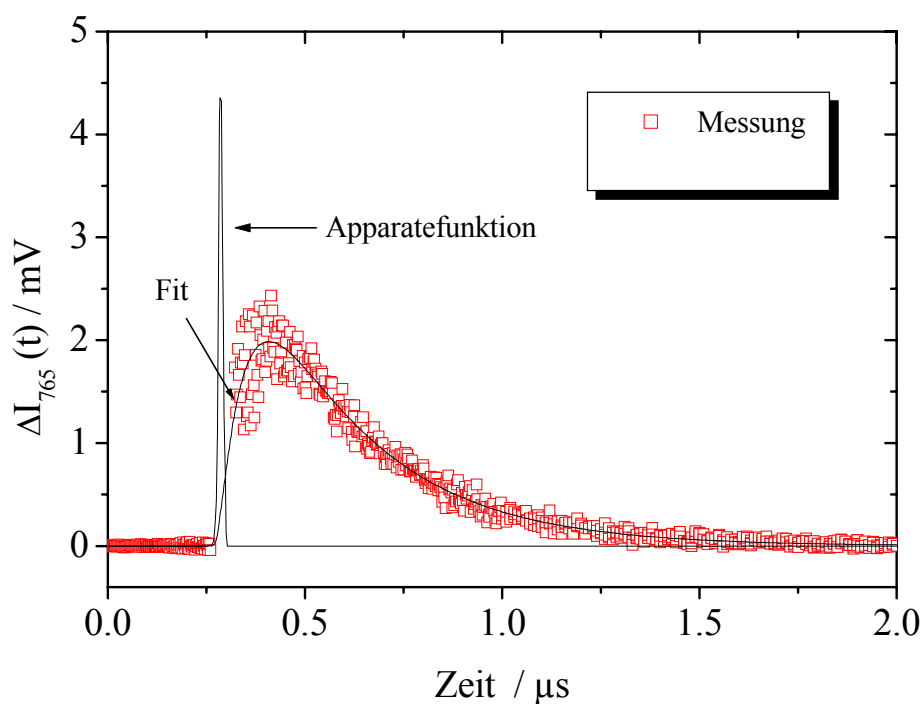


**Abbildung 3.5:** Löschung des  $T_1$ -Zustands durch  $O_2$  bei direkter Anregung des Sensibilisators Benzophenon in luftgesättigter Lösung. Dabei werden  $O_2(^1\Sigma_g^+)$ ,  $O_2(^1\Delta_g)$  und  $O_2(^3\Sigma_g^-)$  mit den Ausbeuten  $a$ ,  $b$  und  $1-a-b$  gebildet.

### 3.2.7.1.1. Messung der $O_2(^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^3\Sigma_g^-)$ Phosphoreszenz bei 765 nm

Die Bildung und der Zerfall von  $O_2(^1\Sigma_g^+)$  in Lösung kann direkt über die Messung der Phosphoreszenz  $O_2(^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^3\Sigma_g^-)$  gemessen werden. Obwohl die Intensität dieser Phosphoreszenz mit einer Quantenausbeute von etwa  $10^{-7}$  außerordentlich gering ist [24,74], kann sie dennoch mit hochempfindlichen Photomultipliern nachgewiesen werden. Allerdings ist das Signal, welches bei 765 nm mit einem Photomultiplier aufgenommen wird, von starken Störungssignalen (Restfluoreszenz des Sensibilisators) überlagert. Das reine Signal wird durch ein

Differenzverfahren erhalten. Durch Zugabe von 7 Vol% des starken  $O_2(^1\Sigma_g^+)$  Löschers Benzol ( $k_Q(^1\Sigma(B)) = 6,6 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) wird die eigentliche Emission fast von  $O_2(^1\Sigma_g^+)$  völlig unterdrückt [54]. Die Differenz  $\Delta I_{765}$  der unter identischen Bedingungen bei 765 nm registrierten Emission einer benzolfreien  $I_{765}$  und einer mit 7 Vol% Benzol versetzten Probelösung  $I_{765}^Q$  in  $CCl_4$  ist in guter Näherung das eigentliche Phosphoreszenzsignal  $O_2(^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^3\Sigma_g^-)$ . Die Abbildung 3.6 zeigt eine typische mit dem Photomultiplier aufgenommene und mit über 100 Laserschüssen gemittelte Differenzkurve.



**Abbildung 3.6:**  $O_2(^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^3\Sigma_g^-)$  Phosphoreszenzsignal bei 765 nm mit Phenalenon als Sensibilisator in luftgesättigtem Tetrachlorkohlenstoff sowie der dazugehörigen Fit mit  $\tau_T^{PHE} = 220 \text{ ns}$  und  $\tau_\Sigma^{PHE} = 118 \text{ ns}$ .

Die Änderung der Konzentration von  $O_2(^1\Sigma_g)$  ist gegeben durch:

$$\frac{d[^1\Sigma_g^+]}{dt} = \frac{a}{\tau_T} [T_1] - \frac{1}{\tau_\Sigma} [^1\Sigma_g^+] \quad (3.3)$$

Durch Integration der Gleichung 3.3 erhält man die Gleichung 3.4 für den zeitlichen

Verlauf der Konzentration von  $O_2(^1\Sigma_g^+)$ :

$$[^1\Sigma_g^+](t) = \frac{aQ_T[S_1]_0}{1 - \frac{\tau_T}{\tau_\Sigma}} \left( e^{-t/\tau_\Sigma} - e^{-t/\tau_T} \right) \quad (3.4)$$

wobei  $[S_1]_0$  die zum Zeitpunkt des Laserpulses erzeugte Konzentration an angeregten Singulettzustand des Sensibilisators ist. Für die Differenz  $\Delta I_{765}(t)$ , die reine zeitaufgelöste  $O_2(^1\Sigma_g^+)$  Phosphoreszenz, gilt:

$$\Delta I_{765}(t) = I_{765}(t) - I_{765}^Q(t) = K_{PM} [^1\Sigma_g^+](t) \quad (3.5)$$

$K_{PM}$  ist hierbei die Apparatekonstante bei Verwendung des Photomultipliers. Wird an dieser Stelle das Ergebnis von Gleichung 3.4 eingesetzt, resultiert:

$$\Delta I_{765}(t) = \frac{K_{PM} a Q_T [S_1]_0}{1 - \frac{\tau_T}{\tau_\Sigma}} \left( e^{-t/\tau_\Sigma} - e^{-t/\tau_T} \right) \quad (3.6)$$



Aufgrund der sehr hohen Intensität des sehr schnell abklingenden Fremdlichts fehlen in den ersten 40 bis 60 ns Daten im Differenzsignal, siehe Abbildung 3.6. Der zeitliche Verlauf des Signals wird nach Gleichung 3.6 von den Lebensdauern  $\tau_T$  und  $\tau_\Sigma$  bestimmt. Wegen des Fehlens von Daten im Anstiegsbereich können mit dieser Methode selbst bei Kenntnis von  $\tau_T$  nur Lebensdauern  $\tau_\Sigma > 30$  ns bestimmt werden. Für die Auswertung wurden die Signale mittels eines im Arbeitskreis entwickelten Programms *TVARFL\_7b* verwendet, dessen Algorithmus die Meßkurven mit einer Konvolution der biexponentiellen Beziehung (Gleichung 3.6) mit der Apparatfunktion  $P(t)$  nach dem Prinzip der kleinsten Fehlerquadrate anpaßt. Die Apparatfunktion wurde über die Fluoreszenz einer Lösung von Erythrosin B (Fluoreszenzlebensdauer  $< 1$  ns) aufgenommen. Der unzweifelhafte Nachweis, daß es sich bei den bei 765 nm registrierten Signalen wirklich um die Phosphoreszenz von  $O_2(^1\Sigma_g^+)$  handelt, wird durch eine Variation der Konzentration von  $O_2$  in der Lösung erbracht. Die Lebensdauer  $\tau_\Sigma$  von  $O_2(^1\Sigma_g^+)$  sollte bei steigender  $O_2$  Konzentration konstant bleiben, während der Tripletzustand des Sensibilisators schneller gelöscht wird und  $1/\tau_T$  daher linear mit  $[O_2]$  zunimmt.

### 3.2.7.1.2. Messung der Phosphoreszenz $O_2(^1\Delta_g \rightarrow ^3\Sigma_g^-)$ bei 1275 nm

Die Lebensdauer von  $O_2(^1\Delta_g)$  ist um etwa 5 bis 6 Größenordnungen länger als die von  $O_2(^1\Sigma_g^+)$ . So betragen in  $CCl_4$   $\tau_\Delta \approx 100$  ms und  $\tau_\Sigma \approx 130$  ns. Bei Zugabe von nur 7 Vol% Benzol sinkt auf Grund der e-v Desaktivierung  $\tau_\Delta$  auf etwa 400  $\mu$ s und  $\tau_\Sigma$  auf knapp 2 ns. Für Lösungen ohne Benzol ist die  $O_2(^1\Sigma_g^+)$  Phosphoreszenz nach

2,5  $\mu\text{s}$  vollständig abgeklungen, während die  $\text{O}_2(^1\Delta_g)$  Phosphoreszenz ein Maximum erreicht, und erst danach langsam abklingt.  $\text{O}_2(^1\Delta_g)$  wird bei der Photosensibilisierung sowohl direkt durch Energieübertragung vom  $T_1$  Zustand des Sensibilisators auf Grundzustandssauerstoff, als auch indirekt durch die e-v Desaktivierung von  $\text{O}_2(^1\Sigma_g^+)$  erzeugt. Die Gesamtkonzentration  $[^1\Delta_g](t)$  an  $\text{O}_2(^1\Delta_g)$  zum Zeitpunkt  $t$  setzt sich aus den Konzentrationen des auf direktem und auf indirektem Weg über  $\text{O}_2(^1\Sigma_g^+)$  gebildeten  $\text{O}_2(^1\Delta_g)$  zusammen:

$$[^1\Delta_g](t) = [^1\Delta_g]_{\text{DIR}} + [^1\Delta_g]_{\text{INDIR}} \quad (3.7)$$

Im Zeitintervall  $t < 2.5 \mu\text{s}$  kann die langsame Desaktivierung von  $\text{O}_2(^1\Delta_g)$  noch vernachlässigt werden. Dann gilt für die zeitliche Änderung der Konzentration von  $\text{O}_2(^1\Delta_g)$  die Gleichung 3.8, wobei der erste Term für den direkt und der zweite Term für den indirekt gebildeten  $\text{O}_2(^1\Sigma_g^+)$  steht.

$$\frac{d[^1\Delta_g]}{dt} = \frac{b[T]}{\tau_T} + \frac{[^1\Sigma_g^+]}{\tau_\Sigma} \quad (3.8)$$

Durch Integration des ersten Terms von der Gleichung 3.8 erhält man:

$$[^1\Delta_g]_{\text{DIR}}(t) = \frac{b[T_1]_0}{\tau_T} \int_0^t e^{-t/\tau_T} dt = bQ_T[S_1]_0 \left[ 1 - e^{-t/\tau_T} \right] \quad (3.9)$$

Integration des zweiten Terms von der Gleichung 3.8 ergibt die Gleichung 3.10.

$$[{}^1\Delta_g]_{\text{INDIR}}(t) = \frac{aQ_T[S_1]_0}{1 - \frac{\tau_\Sigma}{\tau_T}} \left[ \frac{\tau_\Sigma}{\tau_T} \left( e^{-t/\tau_\Sigma} - 1 \right) + 1 - e^{-t/\tau_T} \right] \quad (3.10)$$

Durch Addition der Gleichungen 3.9 und 3.10 wird der gesamt gebildete  $O_2({}^1\Delta_g)$  erhalten.

$$[{}^1\Delta_g](t) = bQ_T[S_1]_0 \left( 1 - e^{-t/\tau_T} \right) + \frac{aQ_T[S_1]_0}{1 - \frac{\tau_\Sigma}{\tau_T}} \left[ \frac{\tau_\Sigma}{\tau_T} \left( e^{-t/\tau_\Sigma} - 1 \right) + 1 - e^{-t/\tau_T} \right] \quad (3.11)$$

In Gegenwart von 7 Vol% Benzol beträgt  $\tau_\Sigma$  nur noch knapp 2 ns, während  $\tau_T$  davon nicht beeinträchtigt wird. Für den zeitlichen Verlauf der Konzentration von  $O_2({}^1\Delta_g)$  vereinfacht sich dann die Gleichung 3.11 wegen  $\tau_\Sigma \ll \tau_T$  zu:

$$[{}^1\Delta_g]^Q(t) = bQ_T[S_1]_0 \left( 1 - e^{-t/\tau_T} \right) + aQ_T[S_1]_0 \left( 1 - e^{-t/\tau_T} \right) \quad (3.12)$$

$$[{}^1\Delta_g]^Q(t) = (a + b)Q_T[S_1]_0 \left( 1 - e^{-t/\tau_T} \right) \quad (3.13)$$

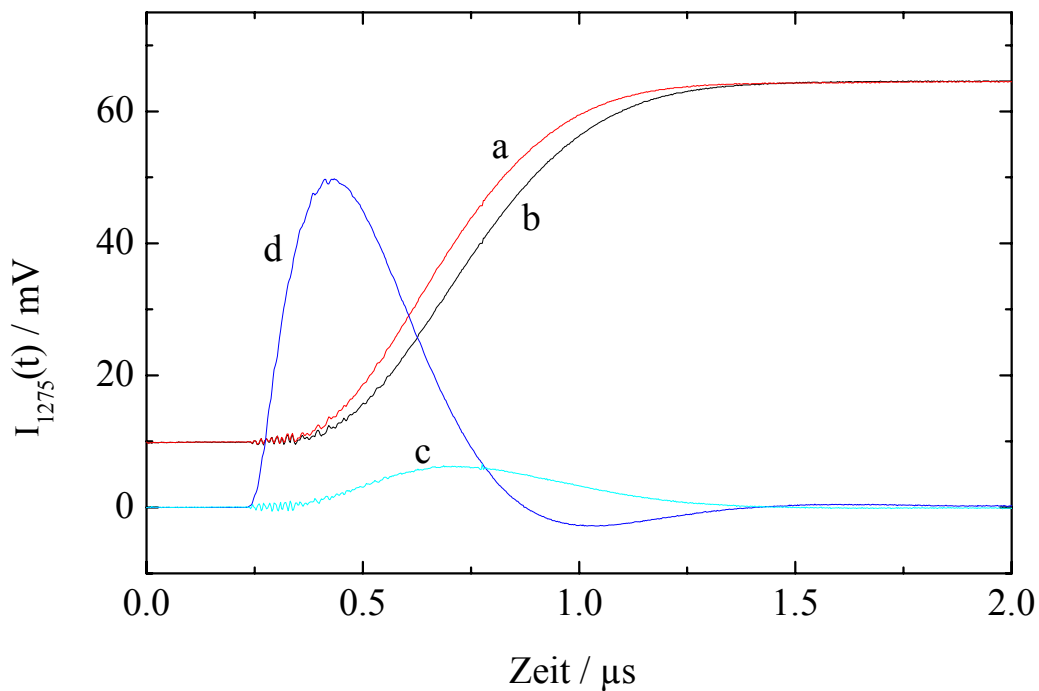
Damit gilt für das Phosphoreszenzsignal von  $O_2({}^1\Delta_g)$ :

$$I_{1275}^Q(t) = PF_1 \left( 1 - e^{-t/\tau_T} \right) \quad (3.14)$$

mit

$$PF_1 = K_{GD} (a + b) Q_T [S_1]_0 = I_{1275}^{\text{MAX}} \quad (3.15)$$

wobei  $K_{GD}$  die zugehörige Apparatfunktion ist. Da bei  $t \approx 2.5 \mu\text{s}$  sämtlicher  $\text{O}_2(^1\Sigma_g^+)$  zu  $\text{O}_2(^1\Delta_g)$  umgewandelt ist, sind dann  $[^1\Delta_g]$  und  $[^1\Delta_g]^Q$  gleich groß. Deshalb erreichen beide energienormierten Signale  $I_{1275}(t)$  und  $I_{1275}^Q(t)$  zu diesem Zeitpunkt den Wert  $I_{1275}^{\text{MAX}} = \text{PF}_1$ . Abbildung 3.7 zeigt den Verlauf der Anstiegskurven ohne Löscher (a) und mit Löscher (b).



**Abbildung 3.7:** Anstiegskurven der Phosphoreszenz von  $\text{O}_2(^1\Delta_g)$  bei 1275 nm in luftgesättigtem  $\text{CCl}_4$  in Anwesenheit (a) und in Abwesenheit (b) von 7 Vol% Benzol für den Sensibilisator Phenalenon, sowie das Differenzsignal (c) und die dazugehörige Apparatfunktion (d).

Man sieht, daß bei Zugabe von 7 Vol% Benzol der Anstieg von  $[^1\Delta_g]^Q$  rascher, als der von  $[^1\Delta_g]$  verläuft, da  $\text{O}_2(^1\Sigma_g^+)$  durch den Löscher Benzol schneller zu  $\text{O}_2(^1\Delta_g)$  umgewandelt wird, als durch  $\text{CCl}_4$ . Die Differenz der Gleichungen 3.13 und 3.11 ist die Gleichung 3.16 und zeigt nichts anderes als den zeitlichen Verlauf von  $\text{O}_2(^1\Sigma_g^+)$ .

$$[{}^1\Delta_g]^0(t) - [{}^1\Delta_g](t) = \frac{aQ_T[S_1]_0}{1 - \frac{\tau_T}{\tau_\Sigma}} \left( e^{-t/\tau_\Sigma} - e^{-t/\tau_T} \right) \quad (3.16)$$

Mit der Apparatekonstanten  $K_{GD}$  gilt:

$$I_{1275}(t) = K_{GD} [{}^1\Delta_g](t) \quad (3.17)$$

und damit:

$$\Delta I_{1275}(t) = I_{1275}^0(t) - I_{1275}(t) = \frac{PF_2}{1 - \frac{\tau_T}{\tau_\Sigma}} \left( e^{-t/\tau_\Sigma} - e^{-t/\tau_T} \right) \quad (3.18)$$

wobei

$$PF_2 = K_{GD} a Q_T [S_1]_0 \quad (3.19)$$

Die Apparatefunktion  $d$  in Abbildung 3.7 wurde mit Hilfe einer Lösung von Erythrosin B bei 765 nm mit der Germanium Diode aufgenommen. Die Lebensdauer dieser Fluoreszenz ist wesentlich kürzer, als die zeitliche Auflösung von Germanium Diode, des Vorverstärkers und des Oszillographen. Deshalb kann dieses Signal als Apparatefunktion zur Dekonvolution des  $O_2({}^1\Delta_g)$  Phosphoreszenzanstiegs verwendet werden. Von großem Interesse sind in dieser Arbeit die Effizienzen  $a$  und  $b$  bei der direkten Bildung von  $O_2({}^1\Sigma_g^+)$  und  $O_2({}^1\Delta_g)$ . Schmidt et al. [54] zeigten, daß das Verfahren der indirekten Bestimmung von  $O_2({}^1\Sigma_g^+)$  über die Emission von  $O_2({}^1\Delta_g)$  die Bestimmung von Absolutwerten der Ausbeuten  $a$  an  $O_2({}^1\Sigma_g^+)$  bei der Löschung des

Tripletzustandes des Sensibilisators durch  $O_2$  ermöglicht. Das Integral über die Differenzkurve  $\Delta I_{1275}(t)$  lautet:

$$\int_0^{\infty} \Delta I_{1275}(t) dt = PF_2 \tau_{\Sigma} \quad (3.20)$$

Für den Quotienten aus Gleichung 3.20 und der mit  $\tau_{\Sigma}$  multiplizierten Gleichung 3.15 ( $I_{1275}^{\text{MAX}} \times \tau_{\Sigma} = PF_1 \times \tau_{\Sigma}$ ) gelten die Gleichungen 3.21-3.23, wobei  $\tau_{\Sigma}$  die Lebensdauer ohne zugesetzte Löscher ist.

$$\frac{\int_0^{\infty} \Delta I_{1275}(t) dt}{I_{1275}^{\text{MAX}} \tau_{\Sigma}} = \frac{PF_2 \tau_{\Sigma}}{PF_1 \tau_{\Sigma}} \quad (3.21)$$

$$= \frac{K_{GD} a Q_T [S_1]_0 \tau_{\Sigma}}{K_{GD} (b+a) Q_T [S_1]_0 \tau_{\Sigma}} \quad (3.22)$$

$$= \frac{a}{S_{\Delta}} \quad (3.23)$$

$$Q_T a = \frac{Q_T S_{\Delta} \int_0^{\infty} \Delta I_{1275}(t) dt}{I_{1275}^{\text{MAX}} \tau_{\Sigma}} \quad (3.24)$$

In luftgesättigter Lösung ist  $[O_2]$  so groß, daß  $T_1(\pi\pi^*)$  Zustände durch  $O_2$  vollständig gelöscht werden. Dann gilt die Gleichung 3.25:

$$S_{\Delta} = \frac{Q_{\Delta}}{Q_T} \quad (3.25)$$

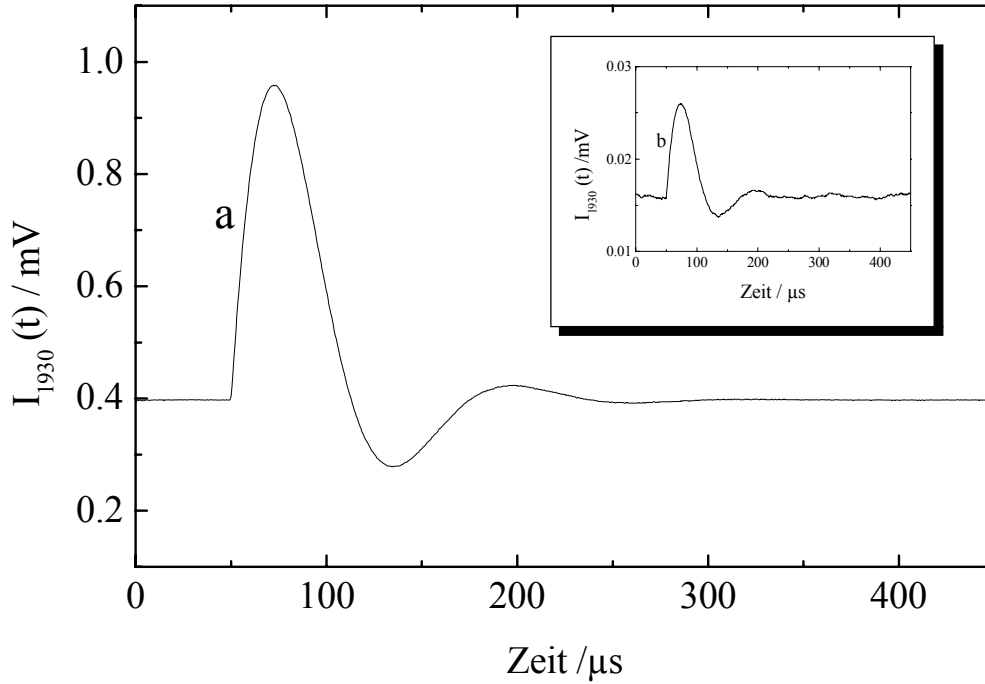
Für Phenalenon wurden in  $\text{CCl}_4$  die Quantenausbeute  $Q_T = 1$  und  $Q_\Delta = 0,97$  bestimmt [2,75]. Damit ergibt sich für diesen Sensibilisator  $S_\Delta = 0,97$ . Weiter ergab sich das Verhältnis:  $a / S_\Delta = 0,62$ . Daraus erhält man mit  $S_\Delta = 0,97$ ,  $a = 0,60$  und  $b = S_\Delta - a = 0,37$  [2].

Für alle anderen Sensibilisatoren ist  $Q_\Delta$  durch Messungen der Emission  $\text{O}_2(^1\Delta_g \rightarrow ^3\Sigma_g^-)$  mit der Germanium Diode im Vergleich zur Referenz Phenalenon (PHE) zugänglich. Dazu werden die energienormierten Kurven ( $I_{1275}^{Q,\text{SEN}}$ ) eines Sensibilisators mit den energienormierten Kurven von PHE ( $I_{1275}^{Q,\text{PHE}}$ ) bei gleicher Extinktion verglichen. Der Quotient der präexponentiellen Faktoren  $\text{PF}_1$  ist direkt proportional zur Quantenausbeute  $Q_\Delta$  der Bildung von  $\text{O}_2(^1\Delta_g)$  durch den interessierenden Sensibilisator:

$$Q_\Delta^{\text{SEN}} = \frac{\text{PF}_1^{\text{SEN}}}{\text{PF}_1^{\text{PHE}}} Q_\Delta^{\text{PHE}} \quad (3.26)$$

### 3.2.7.1.3. Integrale Messung der Fluoreszenz $\text{O}_2(^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^1\Delta_g)$ bei 1930 nm

Das Maximum der Fluoreszenz  $\text{O}_2(^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^1\Delta_g)$  liegt in  $\text{CCl}_4$  bei 1930 nm [76,77]. Der für diese Wellenlänge zur Verfügung stehenden Detektor ist die InGaAs-Diode, deren Ansprechzeit wesentlich länger ist als die Lebensdauer  $\tau_\Sigma$ . Deshalb sind mit diesen Detektoren im Gegensatz zu der anderen in dieser Arbeit verwendeten Detektoren keine zeitaufgelösten Messungen von  $\text{O}_2(^1\Sigma_g^+)$  möglich. Typische Signale sind in Abbildung 3.8 dargestellt.



**Abbildung 3.8:** Signal der  $O_2(^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^1\Delta_g)$  Fluoreszenz bei 1930 nm von Phenalenon in luftgesättigtem Tetrachlorkohlenstoff, bei Abwesenheit (a) und in Gegenwart von 7 Vol% Benzol (b).

Alle Signale haben unabhängig von der jeweiligen Lebensdauer  $\tau_\Sigma$  oder der Quantenausbeute der Bildung von  $O_2(^1\Sigma_g^+)$  die gleiche Form, welche der Apparatfunktion des Detektors entspricht. Das Integral über die 1930 nm Fluoreszenz ist proportional zum Produkt aus anfänglicher Konzentration von  $O_2(^1\Sigma_g^+)$  und der Lebensdauer  $\tau_\Sigma$ :

$$I_{1930} = \int_0^{\infty} I_{1930}(t) dt \quad (3.27)$$

$$I_{1930} = K_{\text{InGaAs}} \tau_\Sigma \int_0^{\infty} [^1\Sigma_g^+](t) dt \quad (3.28)$$

$$I_{1930} = K_{\text{InGaAs}} \tau_\Sigma a Q_T [S_1]_0 \quad (3.29)$$



hierbei stellt  $K_{\text{InGaAs}}$  die Apparatekonstante bei Verwendung der InGaAs Diode dar. Somit lassen sich zusätzliche Informationen über die Effizienz  $a$  der  $\text{O}_2(^1\Sigma_g^+)$  Bildung für einen Sensibilisator über die Fluoreszenz bei 1930 nm erhalten. Dazu wurden die Integrale  $I_{1930}^{\text{SEN}}$  und  $I_{1930}^{\text{PHE}}$  der bei 1930 nm detektierten Emissionen von  $\text{O}_2(^1\Sigma_g^+)$  einer den zu untersuchenden Sensibilisator enthaltenden Lösung und einer für die Anregungswellenlänge optisch angepaßten Phenalenonlösung verglichen. Falls die Lebensdauern  $\tau_\Sigma$  in den entsprechenden Probelösungen zuvor bestimmt wurden und die Quantenausbeuten der Triplettbildung bekannt sind, berechnet sich  $a^{\text{SEN}}$  durch:

$$a^{\text{SEN}} = \frac{a^{\text{PHE}} \tau_\Sigma^{\text{PHE}} Q_{\text{T}}^{\text{PHE}} I_{1930}^{\text{SEN}}}{\tau_\Sigma^{\text{SEN}} Q_{\text{T}}^{\text{SEN}} I_{1930}^{\text{PHE}}} \quad (3.30)$$

mit  $Q_{\text{T}}^{\text{PHE}} = 1$  und  $a^{\text{PHE}} = 0,60$ . Da man zur Bestimmung von  $a$  die Lebensdauer  $\tau_\Sigma$  in der jeweiligen Lösung kennen muß, versagen diese Methoden für Probelösungen mit  $\tau_\Sigma < 30$  ns. Allerdings läßt sich über die Messung der Signale bei 1930 nm indirekt die Lebensdauer von  $\text{O}_2(^1\Sigma_g^+)$  in der Probelösung abschätzen. Die Lebensdauer von  $\text{O}_2(^1\Sigma_g^+)$  beträgt mit PHE als Sensibilisator in trockenen  $\text{CCl}_4$  Lösungen  $\tau_\Sigma^{\text{PHE}} = 130 \pm 10$  ns. Die Zugabe von 7 Vol% Benzol reduziert die Intensität der Emission bei 1930 nm reproduzierbar auf  $(1,46 \pm 0,15)\%$ , wie in dieser Arbeit in einer großen Zahl von Messungen festgestellt wurde.

$$I_{1930}^{\text{PHE,B}} = 0,0146 I_{1930}^{\text{PHE}} \quad (3.31)$$

Unter der plausiblen Annahme, daß der Zusatz von 7 Vol% Benzol nur die Lebensdauer von  $O_2(^1\Sigma_g^+)$  verkürzt, ergibt sich diese zu  $\tau_\Sigma^{\text{PHE,B}} = 1,90$  ns. Damit berechnet sich für Lösungen mit 7 Vol% Benzol der Beitrag der Löschung von  $O_2(^1\Sigma_g^+)$  durch Benzol zu  $k_Q^\Sigma(\text{B})[\text{B}] = 5,2 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ . Ist aber  $\tau_\Sigma^{\text{SEN}}$  auf Grund von Verunreinigungen in der Probenlösung ohne Benzol kürzer, z.B.  $\tau_\Sigma^{\text{SEN}} = 30$  ns, dann ist die Verkürzung von  $\tau_\Sigma$  bei Zugabe von 7 Vol% Benzol kleiner. Mit  $k_Q^\Sigma(\text{B})[\text{B}] = 5,2 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$  berechnet sich dann  $\tau_\Sigma^{\text{SEN,B}} = 1,81$  ns. Man ergält also etwa den gleichen Wert wie  $\tau_\Sigma^{\text{PHE,B}}$ . Unter der Annahme  $\tau_\Sigma^{\text{PHE,B}} = \tau_\Sigma^{\text{SEN,B}}$  erhält man für die Lebensdauer von  $O_2(^1\Sigma_g^+)$  in der Sensibilisatorlösung ohne Benzol die Gleichung 3.32.

$$\tau_\Sigma^{\text{SEN}} = \tau_\Sigma^{\text{PHE}} \frac{I_{1930}^{\text{PHE,B}} I_{1930}^{\text{SEN}}}{I_{1930}^{\text{PHE}} I_{1930}^{\text{SEN,B}}} \quad (3.32)$$

Damit kann ein realistischer Wert für  $\tau_\Sigma^{\text{SEN}}$  aus den Ergebnissen der Intensitätsmessungen der  $O_2(^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^1\Delta_g)$  Fluoreszenz von Proben und Referenzlösungen mit und ohne Benzol Zusatz erhalten werden. Das Einsetzen der Gleichung 3.32 in die Gleichung 3.30 liefert die Gleichung 3.33 zur Bestimmung der Effizienz  $a^{\text{SEN}}$  der Sensibilisierung von  $O_2(^1\Sigma_g^+)$  durch den Sensibilisator.

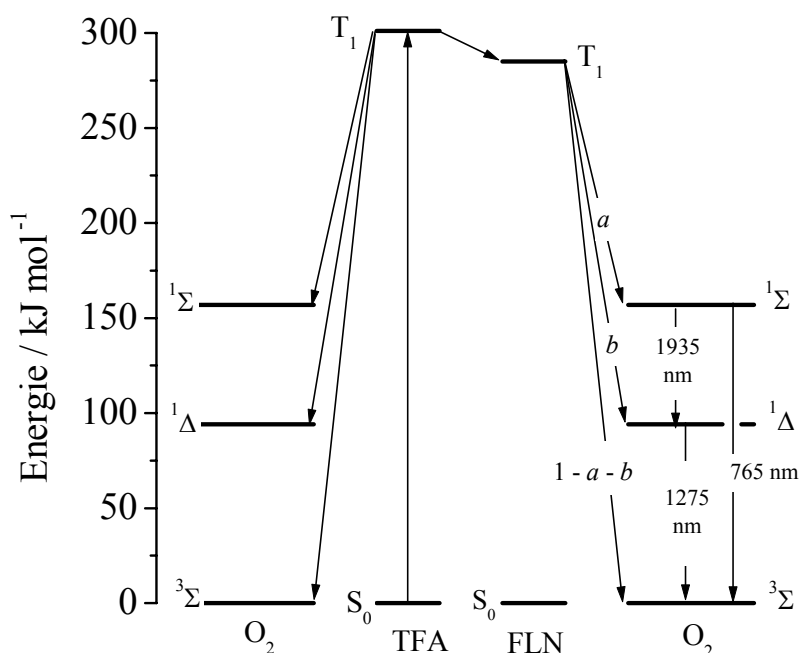
$$a^{\text{SEN}} = a^{\text{PHE}} \frac{Q_T^{\text{PHE}} I_{1930}^{\text{SEN,B}}}{Q_T^{\text{SEN}} I_{1930}^{\text{PHE,B}}} \quad (3.33)$$

### 3.2.7.2. Indirekte Anregung des Sensibilisators

#### 3.2.7.2.1. Wahl der Versuchsbedingungen

Die meisten der als Sensibilisatoren in Frage kommenden Verbindungen weisen nur ein unvollständiges isc auf. Bei deren direkter Anregung tritt Fluoreszenz auf, die die Messung der schwachen Emissionen von  $O_2$  bei 765 bzw. 1275 nm stark stört oder sogar unmöglich macht. Deshalb wird für die Untersuchung der Triplettensensibilisierung von Singulett-Sauerstoff durch solche Verbindungen das Verfahren der indirekten Anregung durchgeführt. Dabei wird ein Primärsensibilisator mit vollständigen isc angeregt, dessen Triplettenergie so hoch ist, daß er den  $T_1$  Zustand des interessierenden Sensibilisators durch Triplett-Triplett-Energieübertragung sensibilisieren kann. Voraussetzung ist jedoch, daß der Sekundärsensibilisator die Anregungsstrahlung nicht absorbiert.

Für die zu untersuchende Reihe der Fluorene mit Triplettenergien von etwa  $280 \text{ kJ mol}^{-1}$  ist TFA mit  $E_T = 297 \text{ kJ mol}^{-1}$  und  $Q_T = 1$  als Primärsensibilisator (SEN1) besonders geeignet [70,78]. Die Abbildung 3.9 stellt am Beispiel von Fluoren (FLN,  $E_T = 285 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) als Sekundärsensibilisator (SEN2) die möglichen Energieübertragungsprozesse dar. Der Triplettzustand von FLN wird durch den Triplett-Triplett-Energietransfer vom  $T_1$  Zustand von TFA erreicht. Damit die Energieübertragung mit der Ausbeute  $f^{\text{SEN}}$  möglichst vollständig wird und die unerwünschte Sensibilisierung von  $O_2(^1\Sigma_g^+)$ ,  $O_2(^1\Delta_g)$ ,  $O_2(^3\Sigma_g^-)$  durch die Löschung des  $T_1$  Zustands von TFA durch  $O_2$  möglichst unterdrückt wird (linke Seite der Abbildung 3.9), soll der Sekundärsensibilisator FLN in möglichst hoher Konzentration vorliegen.



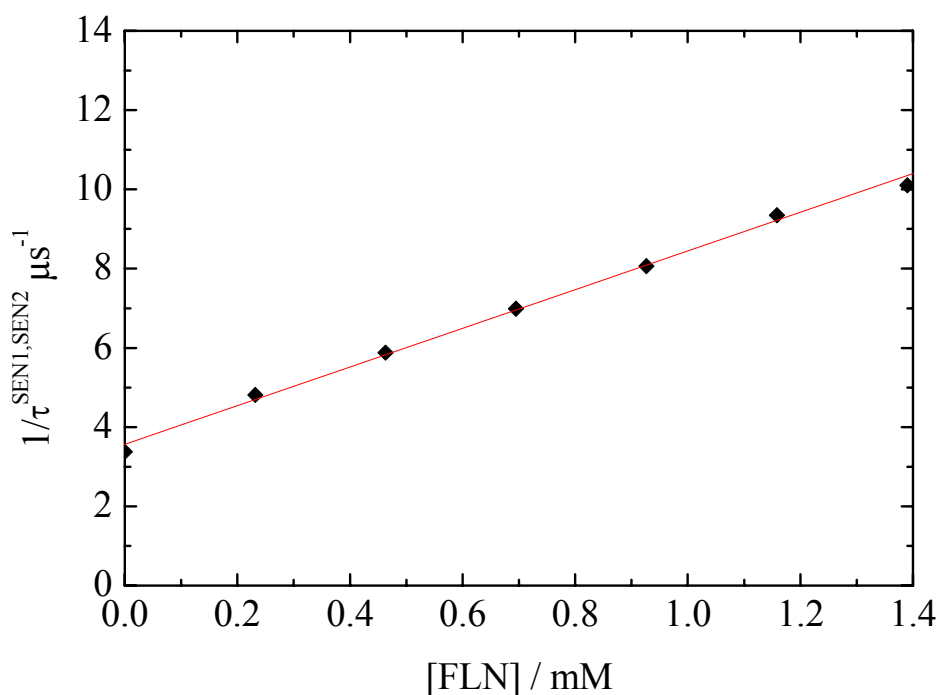
**Abbildung 3.9:** Indirekte Anregung des Sekundärsensibilisators FLN über den Primärsensibilisator TFA. Bei diesem dreistufigen Energietransfer  $T_1^{SEN1} \rightarrow T_1^{SEN2} \rightarrow {}^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^1\Delta_g$  sind die Randbedingungen komplex und erfordern verschiedenste Messungen.

Eine hohe Konzentration des Sekundärsensibilisators führt jedoch durch die e-v Desaktivierung zu einer deutlichen Erniedrigung von  $\tau_\Sigma$ , die die Genauigkeit der Messungen stark beeinträchtigt. Deshalb muß zunächst eine optimale Konzentration von SEN2 für eine ausreichende Energieübertragung und ausreichend lange Lebensdauer  $\tau_\Sigma$  gesucht werden. Dazu wird die Triplettlebensdauer  $\tau_T$  von TFA in zeitaufgelösten Phosphoreszenzmessungen in Abhängigkeit von der Konzentration des Sekundärsensibilisators in luftgesättigtem  $\text{CCl}_4$  ermittelt. Aus der Konzentrationsabhängigkeit von  $\tau_T$  wird für jeden Sekundärsensibilisator die

Geschwindigkeitskonstante  $k_{et}$  der Triplett-Triplett-Energieübertragung  $SEN1 \rightarrow SEN2$  bestimmt.

$$\frac{1}{\tau_{T,SEN1,SEN2}} = \frac{1}{\tau_T} + k_{et}[SEN2] \quad (3.34)$$

Die folgende Darstellung 3.10 zeigt in einem Stern-Volmer-Plot die reziproken Triplettlebensdauern von TFA in luftgesättigter Lösung in Abhängigkeit der Konzentration des Sekundärsensibilisators FLN.



**Abbildung 3.10:** Stern-Volmer-Plot der Desaktivierung des Triplettzustands von TFA in Abhängigkeit von der Konzentration von FLN in luftgesättigtem  $CCl_4$ . Die Geschwindigkeitskonstante  $k_{et}$  der Triplett-Triplett-Energieübertragung beträgt  $k_{et} = (5,2 \pm 0,2) \times 10^9 M^{-1} s^{-1}$ .

Der Ordinatenabschnitt der Abbildung 3.10 ist die reziproke Triplettlebensdauer von TFA in Abwesenheit von Fluoren in luftgesättigtem  $\text{CCl}_4$ . Die Steigung der linearen Korrelation ist die Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{et}} = (5,2 \pm 0,2) \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  der Triplett-Triplett-Energieübertragung für das System TFA/FLN. Die optimale Konzentration an SEN2 wurde nun so gewählt, daß bei ihr die Effizienz der Triplett-Triplett-Energieübertragung im luftgesättigtem Lösungsmittel 0,90 beträgt. Dann verringern sich die Quantenausbeute der unerwünschten direkten Sensibilisierung von  $\text{O}_2(^1\Sigma_g^+)$  und die gesamte Sensibilisierung von  $\text{O}_2(^1\Delta_g)$  durch den primären Sensibilisator TFA auf ein Zehntel und betragen nur noch 0,024 bzw. 0,028. Diese Zahlen wurden als Korrektur bei der Berechnung der Effizienzen  $a$  und  $b$  der Sensibilisierung  $\text{O}_2(^1\Delta_g)$  und  $\text{O}_2(^1\Sigma_g^+)$  durch Fluorenderivate verwendet. Die 90% Löschung wird erreicht, wenn  $[\text{SEN2}]_{0,90}$  so groß ist, daß  $\tau_{\text{T}}^{\text{SEN1,SEN2}} = 0,1\tau_{\text{T}}$  ist. Mit der Gleichung 3.34 ergibt sich  $[\text{SEN2}]_{0,90} = 9 / \tau_{\text{T}}^{\text{SEN1,SEN2}} k_{\text{et}}$ . Für das hier untersuchte Fluoren gilt  $[\text{FLN}]_{0,90} = 6 \times 10^{-3} \text{ M}$ . Die Lebensdauer von  $\text{O}_2(^1\Sigma_g^+)$  wird durch die e-v Desaktivierung, durch das Lösungsmittels  $\text{CCl}_4$  und durch die Sensibilisatoren SEN1 bzw. SEN2 beschränkt. Der Erwartungswert für  $\tau_{\Sigma}$  in der Probenlösung wird dann nach der Gleichung 3.35 errechnet.

$$\tau_{\Sigma} = \frac{1}{k_{\text{Q}}^{\Sigma, \text{TFA}} [\text{TFA}] + k_{\text{Q}}^{\Sigma, \text{SEN2}} [\text{SEN2}]_{0,90} + (130\text{ns})^{-1}} \quad (3.35)$$

Hierbei ist 130 ns die Lebensdauer von  $\text{O}_2(^1\Sigma_g^+)$  in reinem luftgesättigten  $\text{CCl}_4$  und  $k_{\text{Q}}^{\Sigma, \text{TFA}}$  bzw.  $k_{\text{Q}}^{\Sigma, \text{SEN2}}$  sind die Geschwindigkeitskonstanten der Desaktivierung von  $\text{O}_2(^1\Sigma_g^+)$  durch TFA bzw. SEN2. Die Löschung durch e-v Desaktivierung erfolgt im Fall der Kohlenstoffwasserstoffe durch Energietransfer auf die C-H Bindungen [74].

Die Geschwindigkeitskonstanten lassen sich dann durch die Nahrungsbeziehung 3.36 berechnen:

$$k_Q^\Sigma = \Sigma(N_{C-H}k_{C-H})_{ar} + (N_{C-H}k_{C-H})_{al} \quad (3.36)$$

wobei  $k_Q^\Sigma$  die Geschwindigkeitskonstante der Desaktivierung von  $O_2(^1\Sigma_g^+)$  durch den Kohlenwasserstoff und  $k_{C-H}$  die Geschwindigkeitskonstante und die Häufigkeit von aromatischen (ar) oder aliphatischen (al) C-H Bindungen pro Molekül sind. Man erhält mit  $(k_{C-H})_{ar} = 1,1 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ,  $(k_{C-H})_{al} = 1,0 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  [74] für TFA (SEN1) die Geschwindigkeitskonstante der Löschung von  $O_2(^1\Sigma_g^+)$   $k_Q^{\Sigma,TFA} = 5,5 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ . Für Fluoren als Beispiel für SEN2 mit  $N_{C-H} = 10$  kann  $k_Q^{\Sigma,SEN2} = 1,1 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  berechnet werden. Bei 355 nm ist der Extinktionskoeffizient von TFA mit  $\varepsilon = 20 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$  sehr klein. Deshalb ist für die optimale Extinktion von 1 pro cm eine Konzentration von etwa 0.05 M erforderlich. Damit beträgt der Beitrag des Primärsensibilisators TFA zur Löschung von  $O_2(^1\Sigma_g^+)$  in der Probenlösung  $k_Q^{\Sigma,TFA} = (5,5 \times 10^8) \times 0,05 = 2,8 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$  und der Beitrag von FLN  $k_Q^{\Sigma,FLN} = (1,1 \times 10^9) \times (6 \times 10^{-3}) = 6,6 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ . Über die Gleichung 3.35 berechnet sich der Erwartungswert von  $\tau_\Sigma$  zu  $\tau_\Sigma = 24 \text{ ns}$  und liegt damit in dem Bereich, der in zeitaufgelösten Messungen nicht mehr zugänglich ist. Daher muß im Fall der indirekten Sensibilisierung die Lebensdauer  $\tau_\Sigma$  über die nicht zeitaufgelöste Messung der  $^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^1\Delta_g$  Fluoreszenz bei 1930 nm nach der in Kapitel 3.2.7.1.3. hergeleiteten Gleichung 3.32 ermittelt werden.

### 3.2.7.2.2. Änderung der Auswertgleichungen

Die Effizienz der Löschung des  $T_1$  Zustandes von TFA durch  $O_2$  in luftgesättigter Lösung in Abwesenheit von SEN2 berechnet sich über die Triplettlebensdauer von TFA  $\tau_T^0 = 1 \mu s$  und  $\tau_T = 0,30 \mu s$  in  $O_2$  freier und luftgesättigter Lösung als  $1 - \tau_T/\tau_T^0 = 0,70$ . Wie die Messungen gezeigt haben, wird dabei  $O_2(^1\Sigma_g^+)$  mit der Quantenausbeute  $Q_\Sigma = 0,24$  gebildet. Die Quantenausbeute der Sensibilisierung des gesamten Singulett-Sauerstoffs durch TFA beläuft sich auf  $Q_\Delta = 0,28$ . Die Konzentration von Sekundärsensibilisatoren wurde so eingestellt, daß der Primärsensibilisator zu 90% durch Triplett-Triplett Energieübertragung gelöscht wird. Da der Singulett-Sauerstoff nur zu einem geringen Anteil durch TFA sensibilisiert wird, ändern sich die Auswertgleichungen im Vergleich zur direkten Anregung des Sensibilisators. Allerdings verursachen die notwendigen Änderungen nur kleinere Korrekturen. Im Fall der direkten Anregung ist die Quantenausbeute  $Q_\Delta$  der Sensibilisierung von  $O_2(^1\Delta_g)$  gegeben durch  $Q_T \times S_\Delta^{SEN}$ . Im Fall der indirekten Anregung wird  $O_2(^1\Delta_g)$  unter den gewählten Bedingungen mit einer Ausbeute von  $0,1 \times 0,28$  durch den Primärsensibilisator TFA und mit der Ausbeute  $0,90 \times S_\Delta^{SEN2}$  durch den Sekundärsensibilisator erzeugt. Die Substitution von  $Q_\Delta^{SEN} = Q_T \times S_\Delta^{SEN}$  in der Gleichung 3.26 durch  $0,90 \times S_\Delta^{SEN2} + 0,028$  führt zur Auswertgleichung 3.37.

$$S_\Delta^{SEN2} = \left[ Q_\Delta^{PHE} \left( \frac{PF_1^{SEN2}}{PF_1^{PHE}} \right) - 0,028 \right] / 0,90 \quad (3.37)$$



Die Ausbeute der Sensibilisierung von  $O_2(^1\Sigma_g^+)$  war im Fall der direkten Anregung durch  $Q_T \times a^{SEN}$  gegeben. Für die indirekte Anregung wird  $O_2(^1\Sigma_g^+)$  unter den Versuchsbedingungen mit einer Ausbeute  $0,1 \times 0,24$  durch TFA und mit der Ausbeute  $0,9 \times a^{SEN2}$  durch den Sekundärsensibilisator gebildet. Die Substitution von  $Q_T \times S_\Delta$  durch  $0,9 \times S_\Delta^{SEN2} + 0,028$  und von  $Q_T \times a$  durch  $0,9 \times a^{SEN2} + 0,024$  in Gleichung 3.24 führt zu der Gleichung 3.38:

$$a^{SEN2} = \left( \frac{\int \Delta I_{1275}^{SEN2} dt (0,90 S_\Delta^{SEN2} + 0,028)}{I_{1275}^{Max,SEN2} f_\Sigma^{B,SEN2} \tau_\Sigma^{SEN2}} - 0,024 \right) / 0,90 \quad (3.38)$$

wobei  $I_{1275}^{MAX,SEN2}$  das Maximum des Phosphoreszenzsignals von  $(^1\Delta_g) \rightarrow (^3\Sigma_g^-)$  ist und  $f_\Sigma^{B,SEN2}$  die Effizienz der Löschung von  $O_2(^1\Sigma_g^+)$  durch Benzol bei Zugabe von 7 Vol% Benzol in der Lösung mit dem SEN2 darstellt.  $f_\Sigma^{B,SEN2}$  kann über die integralen Emissionen von  $O_2(^1\Sigma_g^+)$  bei 1930 nm ermittelt werden, wobei  $I_{1930}$  und  $I_{1930}^B$  die Signale in Abwesenheit und Anwesenheit von 7 Vol% Benzol sind.  $f_\Sigma^{B,SEN2}$  wird dann über die Gleichung 3.39 bestimmt.

$$f_\Sigma^{B,SEN2} = \frac{I_{1930} - I_{1930}^B}{I_{1930}} \quad (3.39)$$

Die Substitution der Ausbeute  $Q_T^{SEN} \times a^{SEN}$  durch  $0,9 \times a^{SEN2} + 0,024$  in Gleichung 3.30 führt schließlich zu der Gleichung 3.40:

$$a^{\text{SEN2}} = \left( \frac{a^{\text{PHE}} \int \Delta I_{1275}^{\text{SEN2}} dt f_{\Sigma}^{\text{PHE,B}} \tau_{\Sigma}^{\text{PHE}}}{\int \Delta I_{1275}^{\text{PHE}} dt f_{\Sigma}^{\text{SEN2,B}} \tau_{\Sigma}^{\text{SEN2}}} - 0,024 \right) / 0,90 \quad (3.40)$$

wobei  $f_{\Sigma}^{\text{PHE,B}}$  die Effizienz der Löschung von  $\text{O}_2(^1\Sigma_g^+)$  bei Zugabe von 7 Vol% Benzol ist. Zur Bestimmung von  $a$  muß die Lebensdauer  $\tau_{\Sigma}$  in der jeweiligen Lösung bekannt sein. Für die Probenlösungen mit  $\tau_{\Sigma} < 30$  ns kann die Lebensdauer  $\tau_{\Sigma}^{\text{SEN2}}$  durch eine Vergleichsmessung mit der Referenz PHE nach der Gleichung 3.32 bestimmt werden. Die Effizienz  $a^{\text{SEN}}$  kann auch über Vergleichsmessungen der Emission ( $^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^1\Delta_g$ ) bei 1930 nm mit der Referenz PHE bestimmt werden. Die Substitution  $Q_T^{\text{SEN}} \times a^{\text{SEN}}$  in Gleichung 3.30 durch  $0,024 + 0,9 \times a^{\text{SEN2}}$  führt zu der Auswertgleichung 3.41.

$$a^{\text{SEN2}} = \left( \frac{a^{\text{PHE}} I_{1930}^{\text{SEN2}} \tau_{\Sigma}^{\text{PHE}}}{I_{1930}^{\text{PHE}} \tau_{\Sigma}^{\text{SEN2}}} - 0,024 \right) / 0,90 \quad (3.41)$$

Die genaue Bestimmung der Lebensdauer  $\tau_{\Sigma}$  der Probenlösung ist sehr wichtig, da die experimentelle Unsicherheit der Lebensdauer  $\tau_{\Sigma}^{\text{SEN2}}$  direkt den Fehler der Effizienz  $a$  beeinflusst, wie die vorherigen Gleichungen zeigen.

## 4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

### 4.1. Sensibilisierung von Singulett-Sauerstoff durch T<sub>1</sub> angeregte Fluorenderivate

#### 4.1.1. Stand der Forschung

Die neuen Methoden bei der Löschung von Triplettzuständen durch O<sub>2</sub> zur getrennten Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten  $k_T^{1\Sigma}$ ,  $k_T^{1\Delta}$  und  $k_T^{3\Sigma}$  wurden in einer früheren Studie von  $\pi\pi^*$  Triplettensensibilisatoren mit starker Variation von  $E_T$  angewandt [2,5,6]. Dabei wurde eine gemeinsame Korrelation der multiplizitätsnormierten Geschwindigkeitskonstanten  $k_T^{1\Sigma}$ ,  $k_T^{1\Delta}$  und  $k_T^{3\Sigma}/3$  mit den entsprechenden Überschußenergien für Sensibilisatoren mit  $\Delta E \leq 220 \text{ kJ mol}^{-1}$  gefunden. Die Abbildung 4.1 zeigt diese Korrelation in einer Darstellung von  $\log(k_T^P/m)$  gegen  $\Delta E$  (siehe Kapitel 1).

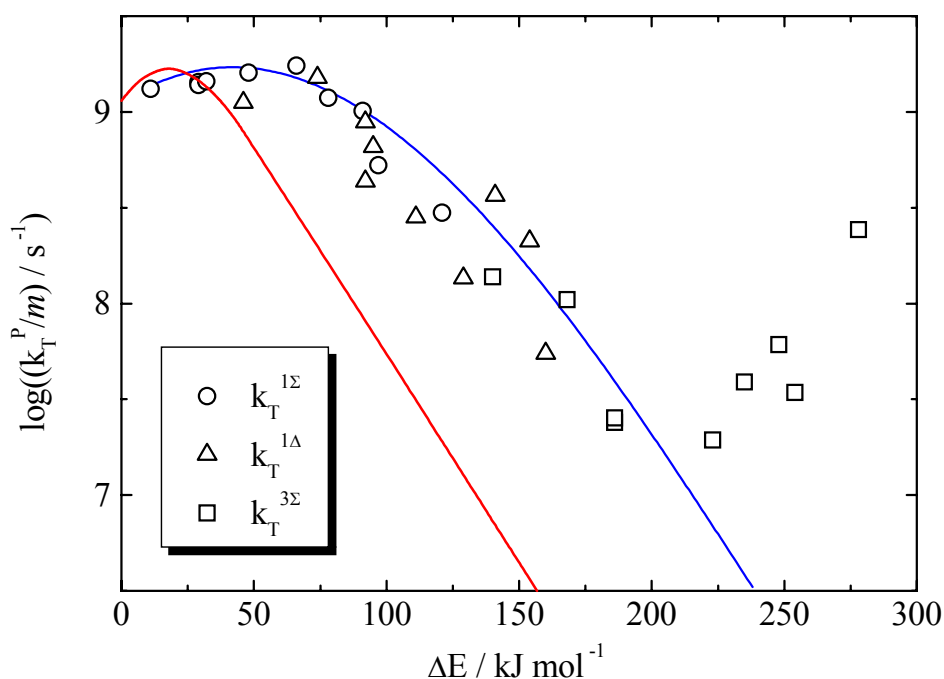
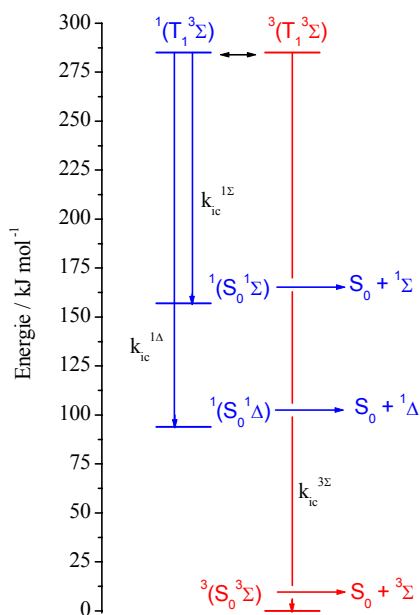


Abbildung 4.1: Abhängigkeit von  $\log(k_T^P/m)$  von  $\Delta E$  aus Referenz [2].

Die gemeinsame Korrelation der multiplizitätsnormierten Geschwindigkeitskonstanten der drei verschiedenen Produktkanäle legt ein vollständiges spinstatistisches Gleichgewicht zwischen isoenergetischen  $^1(T_1 \cdot ^3\Sigma)$  und  $^3(T_1 \cdot ^3\Sigma)$  Komplexen unterschiedlicher Multiplizität nahe. Aus diesem Gleichgewicht werden durch innere Konversion (ic) niedrigere Komplexzustände erreicht, die schließlich in die entsprechenden Produkte zerfallen. Zum Beispiel:  $^1(T_1 \cdot ^3\Sigma) \rightarrow ^1(S_0 \cdot ^1\Sigma) \rightarrow S_0 + ^1\Sigma_g^+$  oder  $^1(T_1 \cdot ^3\Sigma) \rightarrow ^1(S_0 \cdot ^1\Delta_g) \rightarrow S_0 + O_2(^1\Delta_g)$ . Analog wird auch  $O_2(^3\Sigma_g^-)$  über  $^3(T_1 \cdot ^3\Sigma) \rightarrow ^3(S_0 \cdot ^3\Sigma)$  gebildet. Die Darstellung in Abbildung 4.2 beschreibt die Desaktivierungskanäle für angeregte  $^{1,3}(T_1 \cdot ^3\Sigma)$  Komplexe und damit die Bildung der Produkte mit Singulett- und Tripletmultiplizität.



**Abbildung 4.2:** Desaktivierungskanäle für angeregte  $^{1,3}(T_1 \cdot ^3\Sigma)$  Komplexe.

Nach Kearns et al. [79-81] werden die Geschwindigkeitskonstanten der innere Konversion  $k_{ic}$  durch die folgende Gleichung beschrieben.

$$k_{ic} = (4\pi^2/h)\rho(\Delta E)F(\Delta E)\beta^2 \quad (4.1)$$

Darin sind:  $F$  der Franck-Condon Faktor,  $\rho$  die Dichte der Endzustände,  $\beta$  das elektronische Matrixelement und  $h$  die Plancksche Konstante.  $F$  und  $\rho$  sind Funktionen der Überschußenergie  $\Delta E$ . Die gemeinsame Abhängigkeit der multiplizitätsnormierten Geschwindigkeitskonstanten  $k_T^P/m$  von  $\Delta E$  im Bereich  $\Delta E \leq 220 \text{ kJ mol}^{-1}$  bedeutet nach Gleichung 4.1, daß für alle untersuchten  $\pi\pi^*$  Sensibilisatoren  $\beta$  den gleichen Wert besitzt. Die gemeinsame Kurve entspricht demnach der Energieabhängigkeit von  $\log(F'(\Delta E))$ , wobei  $F'(\Delta E) = F(\Delta E)\rho(\Delta E)$  die zustandsgewichteten der Franck-Condon Faktoren für das ic der angeregten Komplexe  $^1(T_1 \cdot ^3\Sigma)$  und  $^3(T_1 \cdot ^3\Sigma)$  sind. Die dünnere durchgezogene Linie in Abbildung 4.1, die die  $\Delta E$ -Abhängigkeit von  $\log(k_T^P/m)$  beschreibt, ist nach der Gleichung 4.2 berechnet [5,6]:

$$\log(k_T^P/m) = 9,05 + 9 \cdot 10^{-3} \Delta E - 1,15 \cdot 10^{-4} \Delta E^2 + 1,15 \cdot 10^{-7} \Delta E^3 + 9,1 \cdot 10^{-11} \Delta E^4 \quad (4.2)$$

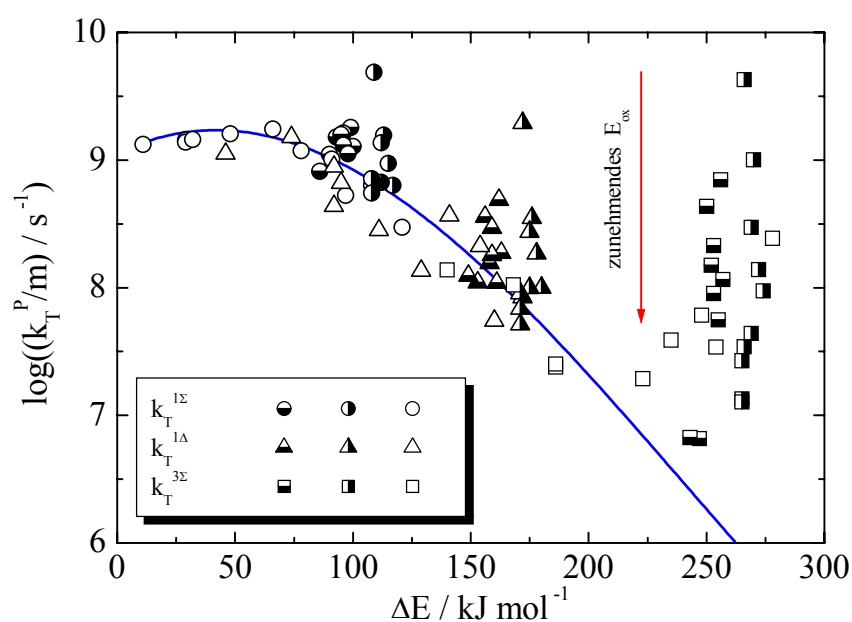
Diese Energielückenbeziehung ähnelt auch von der Form her sehr stark derjenigen, die von Siebrand et al. [82,84] für die strahlungslose Desaktivierung von Aromaten, also für isc und ic gefunden wurde und als stärkere Kurve ebenfalls in Abbildung 4.1 eingezeichnet ist. Allerdings ist die Energieabhängigkeit für das ic der angeregten Komplexe  $^{1,3}(T_1 \cdot ^3\Sigma)$  viel schwächer, als im Fall der von Siebrand untersuchten Aromaten, die als stark gebundene Systeme mit Potentialkurven mit tiefen Minima vorliegen. In einem solchen Fall nehmen die Franck-Condon Faktoren und damit auch die Geschwindigkeitskonstanten der strahlungslosen Desaktivierung mit zunehmender

Überschußenergie stark ab, insbesondere wenn die Minima der beteiligten Potentialkurve übereinander liegen. Die viel schwächere Überschußenergieabhängigkeit von  $\log(k_T^P/m)$  korrespondiert also mit einer schwächeren Überschußenergieabhängigkeit der Franck-Condon Faktoren  $F'(\Delta E)$ , wie man sie auch von anderen schwach gebundenen angeregten Systemen wie Excimeren und Exciplexen kennt. Daraus läßt sich schließen, daß das  $ic$  aus  $^{1,3}(T_1 \cdot ^3\Sigma)$  Komplexen mit nur sehr schwachen bindenden Wechselwirkungen erfolgt. In Abbildung 4.1 nehmen die Werte von  $\log(k_T^P/m)$  oberhalb von  $\Delta E = 220 \text{ kJ mol}^{-1}$  mit zunehmenden  $\Delta E$  zu. Diese Umkehr der Energieabhängigkeit deutet auf zunehmende Charge Transfer Wechselwirkungen zwischen  $T_1$  angeregtem Sensibilisator und  $O_2$ , die, wie von Wilkinson und Mitarbeitern gezeigt wurde, zu einer starken Zunahme der Geschwindigkeitskonstanten der Löschung von  $T_1$  Zuständen durch  $O_2$  führt [57]. Nach Wilkinson nähert sich die Energie der aus  $^{1,3}(T_1 \cdot ^3\Sigma)$  Komplexen mit wachsender Triplettenergie den Energien von  $^{1,3}(SEN^+ \cdot O_2^-)$  Radikal Ionen Paaren, was die Beimischung von polaren Zuständen in die angeregten  $^{1,3}(T_1 \cdot ^3\Sigma)$  Komplexe zu Folge hat. Diese Charge Transfer Wechselwirkungen setzen für Sensibilisatoren mit niedrigem Oxidationspotential schon bei relativ niedrigeren  $T_1$  Energien ein.

Um gezielt den Einfluß der Variation von  $E_{Ox}$  auf die Geschwindigkeitskonstanten der Löschung von  $T_1$  durch  $O_2$  zu studieren, wurden von Wilkinson Naphthalinderivate untersucht, die mit verschiedenen elektronenziehenden oder elektronenschiebenden Gruppen substituiert waren, und so bei nahen konstanten Triplettenergien eine Variation von  $E_{Ox}$  ermöglichen [57]. Diese Untersuchungen wurden später auf eine Reihe von Biphenylen ausgedehnt [4]. Dabei wurde beobachtet, daß  $\log(k_T^{3\Sigma})$  linear mit zunehmenden  $\Delta G_{CET}$  abnimmt. Für die Gesamtgeschwindigkeitskonstanten der Bildung von Singulett-Sauerstoff ( $k_T^{1\Sigma} + k_T^{1\Delta}$ )

wurde eine analoge Korrelation gefunden, allerdings mit wesentlich schwächerer Abhängigkeit von  $\Delta G_{\text{CET}}$  [4,57].

Von Shafii et al. wurden die Geschwindigkeitskonstanten der Bildung von  $k_T^{1\Sigma}$ ,  $k_T^{1\Delta}$  und  $k_T^{3\Sigma}$  für die homologen Sensibilisatorreihen getrennt bestimmt. Es zeigte sich, daß die einzelnen Geschwindigkeitskonstanten  $k_T^P/m$  ( $= k_T^{1\Sigma}$ ,  $k_T^{1\Delta}$ ,  $k_T^{3\Sigma}/3$ ) unterschiedlich stark vom Oxidationspotential des Sensibilisators abhängen [5,6]. Wie die in Abbildung 4.3 zusätzlich eingezeichneten Werte für Naphthalin- und Biphenylderivate zeigen, nehmen die Werte von  $\log(k_T^P/m)$  bei nahezu konstanten Überschußenergien in jeder Serie zu.

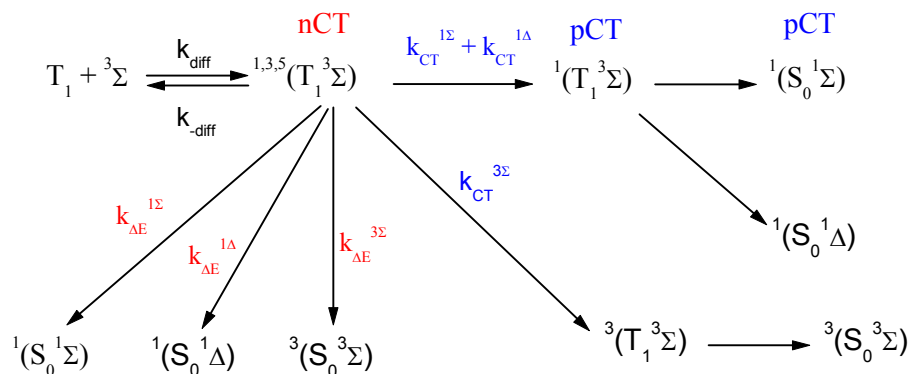


**Abbildung 4.3:** Abhängigkeit von  $\log(k_T^P/m)$  von der Überschußenergie  $\Delta E$ . Die Werte für die offenen Symbole sind aus Referenz [2] siehe auch Abbildung 4.1, die der Naphthalinderivate (unten halbausgefüllte Symbole) aus Referenz [5], die der Biphenylderivate (rechts halbausgefüllte Symbole) aus Referenz [6].

Man findet die kleinsten Werte für  $\log(k_T^{1\Sigma})$ ,  $\log(k_T^{1\Delta})$  und  $\log(k_T^{3\Sigma}/3)$  für Verbindungen mit dem höchsten  $E_{Ox}$ , also für die Verbindungen deren  ${}^{1,3}(T_1 \cdot {}^3\Sigma)$  Komplexe die schwächsten Charge Transfer Wechselwirkungen aufweisen. Da diese Werte in allen Fällen nahe an der vorher bestimmten empirischen Kurve liegen, siehe Abbildung 4.1, wurde angenommen, daß diese Kurve die Überschußenergieabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten für den Zerfall von angeregten Komplexen mit vernachlässigbaren Charge Transfer Wechselwirkung, also von Encounter Komplexen beschreibt [5,6]. Die Variation der Geschwindigkeitskonstanten  $\log(k_T^P/m)$  mit dem Oxidationspotential nimmt in der Reihenfolge  $\log(k_T^{1\Sigma})$  (Kreise),  $\log(k_T^{1\Delta})$  (Dreiecke) und  $\log(k_T^{3\Sigma}/3)$  (Quadrate) also mit zunehmendem  $\Delta E$  zu. Dies liegt an dem in dieser Reihenfolge abnehmendem Beitrag der Desaktivierung über Encounter Komplexen. Die mit abnehmendem  $E_{Ox}$  stark zunehmenden Geschwindigkeitskonstanten  $k_T^{1\Sigma}$ ,  $k_T^{1\Delta}$  und  $k_T^{3\Sigma}/3$  zeigten, daß mit zunehmenden Charge Transfer Wechselwirkungen ein weiterer Weg zur Bildung von  $O_2({}^1\Sigma_g^+)$ ,  $O_2({}^1\Delta_g)$  und  $O_2({}^3\Sigma_g^-)$  geöffnet wird. Dieser führt über  ${}^{1,3}(T_1 \cdot {}^3\Sigma)$  Komplexe mit Charge Transfer Stabilisierung und partiell Charge Transfer (pCT) Charakter, also  ${}^{1,3}(T_1 \cdot {}^3\Sigma)$  Exciplexe. Das heißt, daß die Löschung von Tripletzuständen durch molekularen Sauerstoff über zwei konkurrierende Prozesse, die beide zur Bildung von  $O_2({}^1\Sigma_g^+)$ ,  $O_2({}^1\Delta_g)$  und  $O_2({}^3\Sigma_g^-)$  führen, beschrieben werden kann. Der eine geht von angeregten  ${}^{1,3}(T_1 \cdot {}^3\Sigma)$  Komplexen ohne Charge Transfer Stabilisierung, also nCT oder Encounter Komplexen aus, der andere von  ${}^{1,3}(T_1 \cdot {}^3\Sigma)$  Exciplexen. Das Schema in Abbildung 4.4 illustriert diesen Mechanismus. Der erste trägt mit den von  $\Delta E$  abhängigen Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\Delta E}^P$  ( $=k_{\Delta E}^{1\Sigma}$ ,  $k_{\Delta E}^{1\Delta}$ ,  $k_{\Delta E}^{3\Sigma}$ ) zu den



Gesamtgeschwindigkeitskonstanten  $k_T^P$  ( $=k_T^{1\Sigma}$ ,  $k_T^{1\Delta}$ ,  $k_T^{3\Sigma}$ ) bei, der zweite mit den Geschwindigkeitskonstanten  $k_{CT}^P$  ( $k_{CT}^{1\Sigma}$ ,  $k_{CT}^{1\Delta}$ ,  $k_{CT}^{3\Sigma}$ ).



**Abbildung 4.4:** Schema zur photosensibilisierten Bildung von Singulett-Sauerstoff.

Es wird also angenommen, daß sich die Gesamtgeschwindigkeitskonstanten der Bildung  $O_2(^1\Sigma_g^+)$ ,  $O_2(^1\Delta_g)$  und  $O_2(^3\Sigma_g^-)$  jeweils additiv aus zwei Beiträgen zusammensetzt: ( $k_T^P = k_{AE}^P + k_{CT}^P$ ). Die Geschwindigkeitskonstanten  $k_{AE}^P$  der nCT Desaktivierung Beitrag wurden mit Hilfe der Gleichung 4.2 und anhand der mittleren Triplettenergien der Naphthaline und der Biphenyle ermittelt. Damit wurden die Geschwindigkeitskonstanten der Bildung der Produkte über den pCT Kanal über folgende Gleichungen zugänglich.

$$k_{CT}^{1\Sigma} = k_T^{1\Sigma} - k_{AE}^{1\Sigma} \quad (4.3)$$

$$k_{CT}^{1\Delta} = k_T^{1\Delta} - k_{AE}^{1\Delta} \quad (4.4)$$

$$k_{CT}^{3\Sigma} / 3 = k_T^{3\Sigma} / 3 - k_{AE}^{3\Sigma} / 3 \quad (4.5)$$

Wie Shafii et al. zeigen konnten, korrelieren die Werte von  $\log(k_{CT}^P/m)$  linear mit  $\Delta G_{CET}$ . Dabei nehmen die Werte für die Bildung von  $O_2(^1\Sigma_g^+)$ ,  $O_2(^1\Delta_g)$  und  $O_2(^3\Sigma_g^-)$  in paralleler Weise mit zunehmenden  $\Delta G_{CET}$  ab. Dies gilt für die Naphthalin- ebenso wie für die Biphenylderivate. Allerdings unterscheiden sich die Steigungen und Ordinatenabschnitte der Korrelation der Naphthaline deutlich von denen der Biphenyle [5,6]. Dies konnte mit der unterschiedlichen Molekülstruktur dieser Sensibilisatoren zusammen hängen. Daher schien es lohnenswert, noch eine weitere homologe Serie von  $T_1(\pi\pi^*)$  Sensibilisatoren, die Fluorene zu untersuchen, die bezüglich der Struktur eine Mittelstellung zwischen den kondensierten benzoiden  $\pi$  Systemen der Naphthaline und den linear miteinander verknüpften und verdrehbaren benzoiden  $\pi$  Systemen der Biphenyle einnehmen. Außerdem unterscheiden sich die Fluorenderivate wie in dieser Arbeit festgestellt wurde, von den anderen beiden Reihen durch die noch höheren Triplettenergien.

#### 4.1.2. Ergebnisse

Da die Fluorene ebenso wie die Biphenyle und Naphthaline kein vollständiges ISC aufweisen, müssen die  $T_1$  Zustände über den Triplett-Triplett-Energietransfer von einem Primärsensibilisator mit ausreichender Triplettenergie und mit vollständigem ISC angeregt werden. TFA ist mit Triplettenergie  $E_T = 297 \text{ kJ mol}^{-1}$  und Quantenausbeute  $Q_T = 1$  dazu geeignet. Zur Bestimmung der optimalen Konzentration der Fluorene für 90%igen Energietransfer wurde, wie im experimentellen Teil detailliert beschrieben, die Phosphoreszenz von TFA im luftgesättigtem  $CCl_4$  in Abhängigkeit der Konzentration der Fluorene gemessen. Die

Stern-Vollmer Auftragungen ergeben als Steigung die Geschwindigkeitskonstanten des Triplett-Triplett Energietransfer  $k_{et}$ , die in der Tabelle 4.1 mit den Oxidationspotentialen und Triplettenergien der Fluorene angegeben sind.

SEN2.	$E_{Ox} (\pm 0,02)$ V vs. SCE <sup>(a)</sup>	$E_T (\pm 4)$ kJ mol <sup>-1</sup>	$k_{et}$ M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
2MFLN	1,51	282	$6,1 \times 10^9$
1MFLN	1,61	284	$5,7 \times 10^9$
FLN	1,65	285	$5,2 \times 10^9$
BRFLN	1,71	276	$4,0 \times 10^9$
DBRFN	1,83	270	$6,7 \times 10^9$
TCLFN	1,96	273	$5,6 \times 10^9$

**Tabelle 4.1:** Oxidationspotentiale  $E_{Ox}$  und Triplettenergien  $E_T$  verschiedener Fluorenderivate. (a)  $E_{Ox} (V \text{ vs. SCE}) = E_{Ox} (V \text{ vs Ag/AgCl}) - 0,09 V$ .

Alle  $E_{Ox}$  und  $E_T$  Werte wurden, wie im experimentellen Teil beschrieben, durch Cyclovoltammetrie und Phosphoreszenzspektroskopie bestimmt. Der Mittelwert der Geschwindigkeitskonstanten  $k_{et}$  beträgt  $5,5 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ . Dieser Wert liegt nur wenig unter der mit der Gleichung 4.6 und mit der Viskosität  $\eta = 9,78 \times 10^{-4} \text{ Pas}$  von  $\text{CCl}_4$  bei 20 °C angeschätzten diffusionskontrollierten Geschwindigkeitskonstante von  $k_{diff} = 6,6 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ , im Einklang mit den Erwartungen für einen mit  $-12 \text{ kJ mol}^{-1}$  nur schwach exothermen spinerlaubten Energietransfer.

$$k_{\text{diff}} = \frac{8000RT}{3\eta} \quad (4.6)$$

In der Tabelle 4.2 sind die Werte für  $\tau_T$ ,  $\tau_\Sigma$ ,  $S_\Delta$ ,  $a$  bei der Löschung des  $T_1$  Zustandes des Sensibilisators durch molekularen Sauerstoff bei indirekter Anregung aufgelistet.  $\tau_T^{\text{SEN1,SEN2}}$  ist die Triplettlebensdauer des Sekundärsensibilisators bei indirekter Anregung in luftgesättigter Lösung. Dieser Wert wird für Bestimmung der Gesamtgeschwindigkeitskonstante der Löschung des Triplettzustands benötigt. Mit steigendem  $E_{\text{ox}}$  nehmen die Lebensdauern  $\tau_T^{\text{SEN1,SEN2}}$  deutlich zu. Aus den relativ hohen Konzentrationen der Fluorene und von TFA in luftgesättigtem  $\text{CCl}_4$  resultieren sehr kurze Lebensdauern  $\tau_\Sigma^{\text{SEN1,SEN2}}$ , deren Messung mit dem Photomultiplier über  $\Delta I_{765}(t)$  Kurven nicht möglich war. Deshalb wurde die Bestimmung von  $\tau_\Sigma$  bei den Experimenten mit den Fluorenen wie bereits in Kapitel 3.2.7.1.3. beschrieben mit der InGaAs Diode über die Messung der  $\text{O}_2(^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^1\Delta_g)$  Fluoreszenz nach der Gleichung 3.32 durchgeführt. Die gemessenen Lebensdauern  $\tau_\Sigma^{\text{SEN1,SEN2}}$  stimmen recht gut mit den nach der Gleichung 3.35 berechneten Erwartungswerten überein, was für die Genauigkeit der Methode spricht. Die Effizienz  $S_\Delta$  der Bildung von Singulett-Sauerstoff wurde über die Gleichung 3.37 und die Effizienz  $a$  der Bildung von  $\text{O}_2(^1\Sigma_g^+)$  über die Gleichungen 3.38 und 3.41 erhalten. Die  $S_\Delta$  und  $a$  Werte nehmen mit steigendem Oxidationspotential zu. Die Differenz zwischen  $S_\Delta$  und  $a$ , die der Effizienz der direkten Bildung von  $\text{O}_2(^1\Delta_g)$  entspricht, bleibt mit etwa 0,1 interessanterweise konstant. In der letzten Spalte der Tabelle 4.2 sind die experimentell gefundenen Geschwindigkeitskonstanten  $k_T^{\text{Q}}$  der Löschung des  $T_1$  Zustands des Sensibilisators durch  $\text{O}_2$  angegeben.  $k_T^{\text{Q}}$  nimmt mit steigendem  $E_{\text{ox}}$  von

mit +M Gruppen substituierten Fluorenen über Fluoren dann zu mit –M Gruppen substituierten Fluorenen ab.

SEN2.	$\tau_T^{SEN1,SEN2}$	$\tau_\Sigma^{SEN1,SEN2}$	$S_\Delta^{(a)}$	$a^{(b)}$	$k_T^{Q(d)}$
	ns	ns			$M^{-1}s^{-1(c)}$
2MFLN	202	30	0,39	0,29	$2,2 \times 10^9$
1MFLN	152	29	0,29	0,19	$2,9 \times 10^9$
FLN	130	29	0,34	0,23	$3,3 \times 10^9$
BRFLN	257	29	0,43	0,34	$1,7 \times 10^9$
DBRFLN	406	32	0,54	0,42	$1,1 \times 10^9$
TCLFLN	676	32	0,67	0,58	$6,4 \times 10^8$

**Tabelle 4.2:** Triplettlebensdauer von SEN2 bei indirekter Anregung ( $\tau_T^{SEN1,SEN2}$ ), Lebensdauer von  $O_2(^1\Sigma_g^+)$  in Anwesenheit von SEN1 (TFA) und SEN2 ( $\tau_\Sigma^{SEN1,SEN2}$ ), die Gesamteffizienz  $S_\Delta$  der Bildung von Singulett-Sauerstoff sowie die Effizienz  $a$  der Bildung von  $O_2(^1\Sigma_g^+)$  und der Gesamtgeschwindigkeitskonstanten  $k_T^Q$  der Löschung der Tripletzustände der Fluorene durch  $O_2$ . ( $dx/x$ ) sind die relativen Fehler, die aus den Fehlerrechnungen resultieren, (a)  $dx/x = \pm 0,06$ , (b)  $dx/x = \pm 0,17$ , (c)  $dx/x = \pm 0,15$ , (d)  $k_T^Q = (\tau_T^{SEN1,SEN2} \times [O_2])^{-1}$  mit  $[O_2] = 2,3 \times 10^{-3} M$ .

Aus diesen Primärdaten können die Gesamtgeschwindigkeitskonstanten  $k_T^{1\Sigma}$ ,  $k_T^{1\Delta}$  und  $k_T^{3\Sigma}$  berechnet werden. Der Berechnung liegen folgende Überlegungen zu Grunde: Im ersten Schritt der Löschung von  $T_1$  durch  $O_2(^3\Sigma_g^-)$  werden diffusionskontrolliert mit der Geschwindigkeitskonstanten  $k_{diff}^{1,3,5}(T_1 \cdot ^3\Sigma)$  Encounter Komplexe mit Singulett-,

Triplet- und Quintettmultiplizität gebildet. Diese zerfallen mit der Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{diff}}$  wieder zu  $T_1$  und  $^3\Sigma$  oder bilden mit der Gesamtgeschwindigkeitskonstanten  $k_D$ , den Grundzustandsensibilisator  $S_0$  und  $O_2(^1\Sigma_g^+)$ ,  $O_2(^1\Delta_g)$  oder  $O_2(^3\Sigma_g^-)$ , siehe auch Abbildung 4.4. Für Komplexe mit Singulett- und Tripletmultiplizität gibt es Produktkanäle, die zu Singulett- oder Tripletgrundzustandsauerstoff führen, nicht aber für  $^5(T_1 \cdot ^3\Sigma)$ . Deshalb werden maximale Werte der Geschwindigkeitskonstanten der Löschung von  $T_1$  durch  $O_2$  zu  $k_T^Q = 4/9k_{\text{diff}}$  erwartet, wenn die Reaktion  $^5(T_1 \cdot ^3\Sigma) \rightarrow ^{1,3}(T_1 \cdot ^3\Sigma)$  nicht stattfindet. Die Ergebnisse von temperaturabhängigen Untersuchungen zur Löschung von  $T_1$  durch  $O_2$  mit Benzoylbiphenyl und Phenalenon als Triplettsensibilisatoren [85] und von Untersuchungen von Schmidt et al. mit 4,4'-Dimethoxybiphenyl bei Raumtemperatur [6] zeigen jedoch, daß  $k_T^Q$  größer als  $4/9k_{\text{diff}}$  werden kann. Das bedeutet, daß der  $^5(T_1 \cdot ^3\Sigma)$  Komplex wenigstens für einige Sensibilisatoren indirekt über die Reaktion zu  $^1(T_1 \cdot ^3\Sigma)$  und  $^3(T_1 \cdot ^3\Sigma)$  zur Löschung beiträgt. Da also  $k_{\text{diff}}$  der maximal mögliche Wert der Geschwindigkeitskonstanten  $k_T^Q$  ist, dienen die Beziehungen 4.7 und 4.8 als Basis der Berechnung von  $k_D$ , der Geschwindigkeitskonstante der Desaktivierung der  $^{1,3,5}(T_1 \cdot ^3\Sigma)$  Encounter Komplexe in Richtung der Produkte  $S_0$ ,  $O_2(^1\Sigma_g^+)$ ,  $O_2(^1\Delta_g)$  bzw.  $O_2(^3\Sigma_g^-)$ :

$$k_T^Q = \frac{k_{\text{diff}} k_D}{k_{-\text{diff}} k_D} \quad (4.7)$$

$$k_D = \frac{k_{-\text{diff}} k_T^Q}{k_{\text{diff}} - k_T^Q} \quad (4.8)$$

Der Wert der diffusionskontrollierten Geschwindigkeitskonstanten für die Sauerstofflöschung beträgt bei Zimmertemperatur in Tetrachlorkohlenstoff

$2,72 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [6]. Die Geschwindigkeitskonstante der Dissoziation  $k_{\text{diff}}$  ist nicht genau bekannt. Es wird jedoch allgemein die Gültigkeit der Gleichung 4.9 angenommen, wobei  $g$  ein Faktor mit der Einheit  $\text{M}$  ist.

$$k_{\text{-diff}} = gk_{\text{diff}} \quad (4.9)$$

Verschiedene Autoren benutzen unterschiedliche Werte für  $g$ . Darmanyán et al. [63] berechneten für Komplexe mit  $\text{O}_2$  über die Eigen-Fuoss Gleichung  $g = 3000 / (4\pi N_A r^3) \text{ M}$  mit der Avogadrokonstante  $N_A$  und dem Abstand  $r$  zwischen den Zentren der Komplexpartner. Mit  $r = 4 \text{ \AA}$  erhielt man  $g = 2,8 \text{ M}$ . Wilkinson und Mitarbeiter benutzen meist wie Gijzeman et al.  $g = 1 \text{ M}$  [4,43,55], aber auch  $g = 2 \text{ M}$  [66]. Da die Wahl von  $g$  zwar den Absolutwert von  $k_D$  direkt beeinflusst, aber die relativen Abstufungen von Sensibilisator zu Sensibilisator gleich bleiben, solange wie in der vorliegenden Arbeit in einem Lösungsmittel gemessen wird, wird wie schon von Gijzeman et al. [55] vorgeschlagen, in der Gleichung 4.9  $g = 1 \text{ M}$  gesetzt. Ein größerer Wert von  $g$  würde zu proportional größeren absoluten Werten von  $k_D$  und zu entsprechend die kürzeren Lebensdauern  $\tau_{\text{enc}}$  von Encounter Komplexen führen, siehe Gleichung 4.10.

$$\tau_{\text{enc}} = \frac{1}{k_{\text{-diff}} + k_D} \quad (4.10)$$

Nach Ermittlung von  $k_D$  werden mit den Effizienzen  $a$  und  $S_A$  mittels folgender Gleichungen:

$$k_T^{1\Sigma} = ak_D \quad (4.11)$$

$$k_T^{1\Delta} = (S_\Delta - a)k_D \quad (4.12)$$

$$k_T^{3\Sigma} = (1 - S_\Delta)k_D \quad (4.13)$$

die Gesamtgeschwindigkeitskonstanten der Bildung von  $O_2(^1\Sigma_g^+)$ ,  $O_2(^1\Delta_g)$  und  $O_2(^3\Sigma_g^-)$  bestimmt. In der Tabelle 4.3 sind die Werte von  $k_D$  und die resultierenden Geschwindigkeitskonstanten ( $k_T^{1\Sigma}$ ,  $k_T^{1\Delta}$ ,  $k_T^{3\Sigma}$ ) aufgeführt.

SEN2.	$k_D$	$k_T^{1\Sigma}$	$k_T^{1\Delta}$	$dx/x$	$k_T^{3\Sigma}$	$Dx/x$	$\Delta G_{CET}$
	$s^{-1(a)}$	$s^{-1(b)}$	$s^{-1}$		$s^{-1}$		$\text{kJ mol}^{-1}$
2MFLN	$2,34 \times 10^9$	$6,78 \times 10^8$	$2,36 \times 10^8$	0,57	$1,42 \times 10^9$	0,15	-59,1
1MFLN	$3,20 \times 10^9$	$6,04 \times 10^8$	$3,13 \times 10^8$	0,40	$2,28 \times 10^9$	0,15	-53,4
FLN	$3,81 \times 10^9$	$8,58 \times 10^8$	$3,62 \times 10^8$	0,42	$2,53 \times 10^9$	0,15	-50,6
BRFLN	$1,80 \times 10^9$	$6,06 \times 10^8$	$1,61 \times 10^8$	0,73	$1,04 \times 10^9$	0,16	-35,8
DBRFLN	$1,11 \times 10^9$	$4,67 \times 10^8$	$1,28 \times 10^8$	0,70	$5,19 \times 10^8$	0,17	-18,2
TCLFLN	$6,59 \times 10^8$	$3,83 \times 10^8$	$0,58 \times 10^8$	1,24	$2,17 \times 10^8$	0,19	-8,6

**Tabelle 4.3:** Geschwindigkeitskonstanten der Bildung von  $O_2(^1\Sigma_g^+)$ ,  $O_2(^1\Delta_g)$  und  $O_2(^3\Sigma_g^-)$  bei der Löschung von  $T_1$  durch  $O_2$  für eine Reihe von Fluorene. ( $dx/x$ ) sind die relativen Fehler, die aus den Fehlerrechnungen resultieren. (a)  $dx/x = \pm 0,15$ , (b)  $dx/x = \pm 0,23$ .

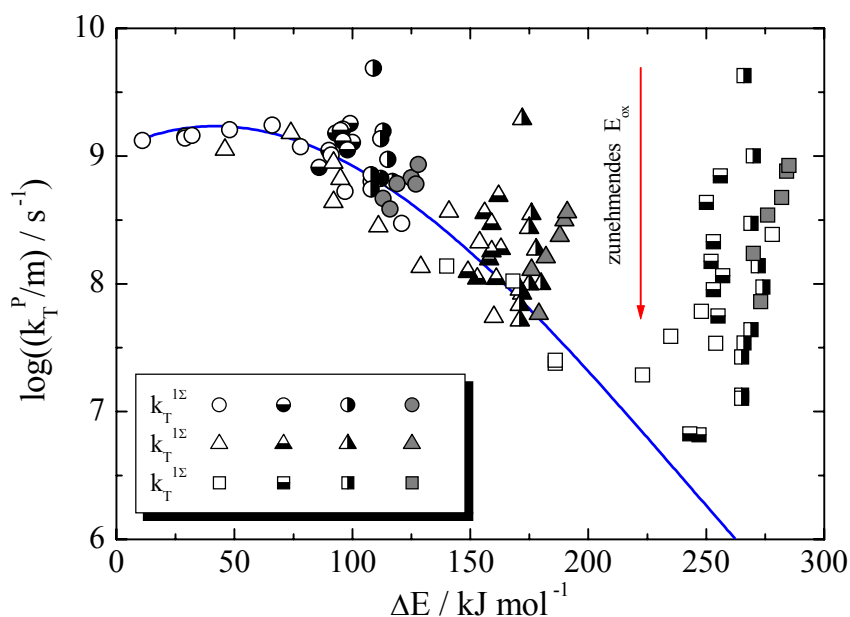
Für die Analyse des Einflusses der Charge Transfer Wechselwirkung benötigt man die Änderung der Freien Enthalpie  $\Delta G_{CET}$  für einen vollständigen Elektrontransfer vom



angeregten Tripletsensibilisator zu Sauerstoff. Die  $\Delta G_{\text{CET}}$  Werte wurden mit der Gleichung 2.6, mit den Werten von  $E_{\text{Ox}}$ ,  $E_{\text{T}}$  aus der Tabelle 4.1 und mit  $E_{\text{Red}} = 0,78 \text{ V vs. SCE}$  für  $\text{O}_2$  sowie mit  $C = 0$  berechnet. Sie sind in der Tabelle 4.3 angegeben. Mit steigendem  $\Delta G_{\text{CET}}$  nehmen die Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{T}}^{1\Sigma}$ ,  $k_{\text{T}}^{1\Delta}$ ,  $k_{\text{T}}^{3\Sigma}$  bzw. die Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{D}}$  der Desaktivierung der  $^{1,3}(\text{T}_1 \cdot ^3\Sigma)$  Encounter Komplexe ab.

### 4.1.3. Diskussion

In der Abbildung 4.5 sind die Geschwindigkeitskonstanten der Bildung der Produkte bei der Löschung der  $\text{T}_1$  Zustände aus früheren Untersuchungen dieses Arbeitskreises und der hier untersuchten Fluorene in einer gemeinsamen Darstellung von  $\log(k_{\text{T}}^{\text{P}}/m)$  gegen  $\Delta E$  dargestellt [2,5,6]. Man sieht, daß die Variation der  $\log(k_{\text{T}}^{\text{P}}/m)$  Werte der Fluorene (gerasterte Symbole) für alle drei Produktkanäle geringer ist, als im Fall der Biphenylderivate und zum Teil im Fall der Naphthalinderivate. Dies überrascht, da die Fluorene im Vergleich die höhere Triplettenergie aufweisen und demzufolge eine stärkere Charge Transfer Wechselwirkung erwartet wurde. Für die Bildung von  $\text{O}_2(^1\Sigma_g^+)$  und  $\text{O}_2(^1\Delta_g)$  liegen die niedrigsten Werte von  $\log(k_{\text{T}}^{\text{P}}/m)$  nahe bei der empirischen Kurve, die die Energielückenbeziehung für die Desaktivierung der  $^{1,3}(\text{T}_1 \cdot ^3\Sigma)$  Encounter Komplexe repräsentiert. Tatsächlich gehören diese Daten zu den Fluorenen mit den größten Werten von  $\Delta G_{\text{CET}}$  nämlich DBRFLN mit  $(-18 \text{ kJ mol}^{-1})$  und TCLFLN mit  $(-8,6 \text{ kJ mol}^{-1})$  für deren  $^{1,3}(\text{T}_1 \cdot ^3\Sigma)$  Komplexe die Charge Transfer Wechselwirkung am schwächsten sind.



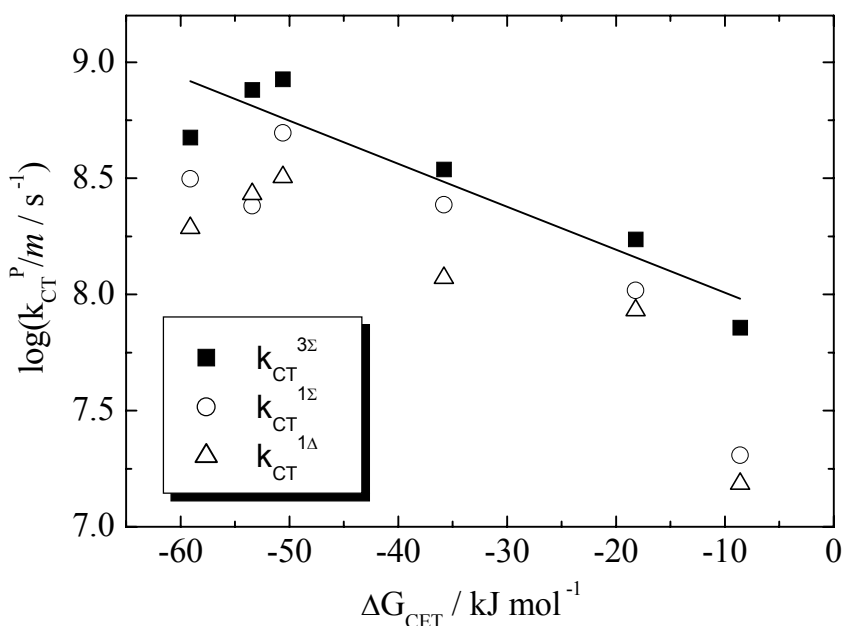
**Abbildung 4.5:** Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten  $\log(k_T^P/m)$  von der Überschussenergie  $\Delta E$ . Die Werte für die offenen Symbole sind aus Referenz [2], die der Naphtalinderivate (unten halbausgefüllte Symbole) aus Referenz [5], die der Biphenylderivate (rechts halbausgefüllte Symbole) aus Referenz [6] und die der für Fluorenderivate (grau gerasterte Symbole) aus der vorliegenden Arbeit.

Die negativen Vorzeichen von  $\Delta G_{\text{CET}}$  (siehe Tabelle 4.3) zeigen jedoch, daß die Charge Transfer Wechselwirkungen für diese beiden Fluorene nicht vernachlässigbar sind. Dies erkennt man auch daran, daß die Werte von  $\log(k_T^{3\Sigma}/3)$  für DBRFLN und TCLFLN weit über der berechneten Kurve der Energielückenbeziehung liegen. Diese Kurve soll auch für die Fluorene zur Abschätzung der multiplizitätsnormierten Geschwindigkeitskonstanten  $\log(k_{\Delta E}^T/m)$  der Bildung von  $\text{O}_2(^1\Sigma_g^+)$ ,  $\text{O}_2(^1\Delta_g)$  und  $\text{O}_2(^3\Sigma_g^-)$  über  $^1,3(\text{T}_1 \cdot ^3\Sigma)$  Encounter Komplexe dienen.

Die Frage nach der Genauigkeit und Allgemeingültigkeit der empirischen Gleichung 4.2 für die Energielückenbeziehung  $\log(k_{\Delta E}^P/m) = f(\Delta E)$  ist wichtig für die

weitere Analyse der  $\log(k_{CT}^P/m)$  Daten in Abbildung 4.5. Bei der Definition der Energielückenbeziehung für das ic von  ${}^{1,3}(T_1 \cdot {}^3\Sigma)$  nCT Komplexen muß beachtet werden, daß nicht einfach die kleinsten Werte von  $\log(k_{\Delta E}^P/m)$  für ein gegebenes  $\Delta E$  berücksichtigt werden. Vielmehr müssen Abweichungen der experimentellen Daten von der Funktion in alle Richtungen erlaubt sein. Des weiteren ist zu beachten, daß die Fehler der Daten im Bereich von  $\log(k_T^P/m) \leq 7,5$  stark zunehmen und die  $\log(k_T^{1\Delta})$  Daten größere Fehler aufweisen, als die  $\log(k_T^{1\Sigma})$  und  $\log(k_T^{3\Sigma}/3)$  Werte. Obwohl man über den genauen Verlauf der Energielückenbeziehung  $f(\Delta E)$  diskutieren kann, sollte festgehalten werden, daß bisher die oben genannten Kriterien erfüllt werden. Zumindest für die Naphthaline und Biphenyle wurden konsistente Ergebnisse erhalten, wenn Mittelwerte von  $k_{\Delta E}^{1\Sigma}$ ,  $k_{\Delta E}^{1\Delta}$  und  $k_{\Delta E}^{3\Sigma}/3$  über die mittleren Triplettenergien jeder Reihe mit der Gleichung 4.2 berechnet wurden. Die Ergebnisse mit den Fluorenen können nun zur Prüfung der Gültigkeit der Energielückenbeziehung mit der Gleichung 4.2 genutzt werden. Mit dem Mittelwert der Triplettenergien der Fluorene von  $E_T = 278 \text{ kJ mol}^{-1}$  berechnet man die Überschußenergien  $\Delta E_{1\Sigma} = 121 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta E_{1\Delta} = 184 \text{ kJ mol}^{-1}$ , und  $\Delta E_{3\Sigma} = E_T = 278 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Mit diesen Daten und dem Polynom der Gleichung 4.2 erhält man:  $k_{\Delta E}^{1\Sigma} = 4,8 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{\Delta E}^{1\Delta} = 4,3 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$  und  $k_{\Delta E}^{3\Sigma}/3 = 4,8 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ . Diese Geschwindigkeitskonstanten stellen Mittelwerte für die Desaktivierung der Fluorene über Encounter Komplexe dar, welche zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten  $k_{CT}^P/m$  nach Gleichungen 4.3-4.5 benötigt werden. Durch Subtraktion dieser Geschwindigkeitskonstanten von  $k_T^{1\Sigma}$ ,  $k_T^{1\Delta}$  und  $k_T^{3\Sigma}/3$  sollten für jedes Fluorenderivat positive Werte von  $k_{CT}^{1\Sigma}$ ,  $k_{CT}^{1\Delta}$  und  $k_{CT}^{3\Sigma}/3$  erhalten werden. Dies trifft für  $k_{CT}^{1\Delta}$  und  $k_{CT}^{3\Sigma}/3$  zu, nicht aber für  $k_{CT}^{1\Sigma}$ .  $k_{\Delta E}^{1\Sigma}$  ist größer als

$k_T^{1\Sigma}$  für DBRFLN ( $4,67 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ ) und vor allem für TCLFLN ( $3,83 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ ). Die Abweichung des TCLFLN Wertes ist signifikant, da die experimentellen Fehler der  $k_T^{1\Sigma}$  Daten relativ klein sind. Tatsächlich würde die weitere Auswertung für die sechs Fluorene zu inkonsistenten Ergebnissen führen, wenn der oben berechnete Wert von  $k_{\Delta E}^{1\Sigma} = 4,8 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$  verwendet wird. Konsistente Ergebnisse für Fluorene lassen sich jedoch mit  $k_{\Delta E}^{1\Sigma} = 3,6 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$  erreichen. Der zugehörige Wert von  $\log(k_{\Delta E}^{1\Sigma}) = 8,56$  ist um 0,12 kleiner, als der durch Gleichung 4.2 berechnete Wert  $\log(k_{\Delta E}^{1\Sigma}) = 8,68$ . Die naheliegende Vermutung, daß die empirische Korrelation von  $\log(k_{\Delta E}^P/m) = f(\Delta E)$  in der Abbildung 4.5 im Bereich  $\Delta E = 120 \text{ kJ mol}^{-1}$  nur um den Wert 0,12 herabgesetzt werden müßte, um eine allgemein gültige Beschreibung zu erreichen, ist jedoch unzutreffend. Wenn man von  $f(\Delta E)$  im Bereich  $80 \leq \Delta E \leq 125 \text{ kJ mol}^{-1}$  den Wert 0,12 abzieht, erhält man nämlich inkonsistente Ergebnisse für die Naphthaline und Biphenyle, die dann zu niedrigeren Werten von  $\log(k_{\Delta E}^{1\Sigma})$  führen. Daraus läßt sich schließen, daß die Variation der molekularen Struktur des Sensibilisators durchaus die Geschwindigkeitskonstanten der nCT Desaktivierung bei einem gegebenen  $\Delta E$  beeinflussen kann. Diese Variation scheint aber verhältnismäßig klein zu sein, wenn man die Abweichung der  $\log(k_{\Delta E}^{1\Sigma})$  Werte der Fluorene mit der Streuung der übrigen Daten um die empirische Kurve der Abbildung 4.5 vergleicht. Deshalb kann das Polynom der Gleichung 4.2 durchaus noch als eine gute Näherung für die Energielückenbeziehung für das ic von  $^{1,3}(T_1, ^3\Sigma)$  Encounter Komplexe angesehen werden. In der Abbildung 4.6 sind die mit  $k_{\Delta E}^{1\Sigma} = 3,6 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{\Delta E}^{1\Delta} = 4,3 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$  und  $k_{\Delta E}^{3\Sigma}/3 = 4,8 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$  und den Gleichungen 4.3-4.5 berechneten  $\log(k_{CT}^P/m)$  Werte gegen  $\Delta G_{CET}$  im halblogarithmischem Maßstab aufgetragen.



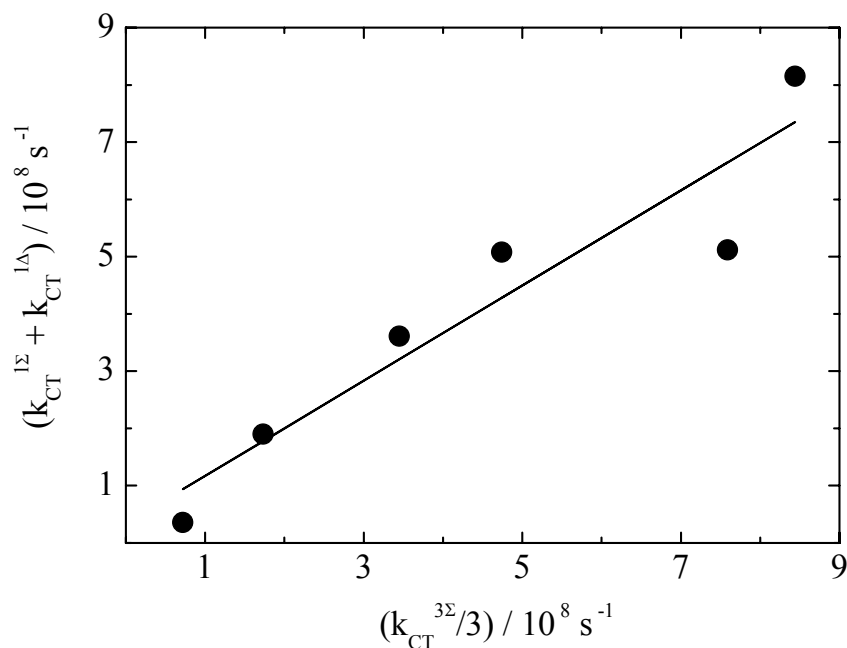
**Abbildung 4.6:** Abhängigkeit der  $\log(k_{\text{CT}}^{\text{P}}/m)$  von  $\Delta G_{\text{CET}}$  für die Fluorene mit Steigung  $(-0,019 \pm 0,004) \text{ mol kJ}^{-1}$  und Ordinatenabschnitt  $(7,82 \pm 0,17)$ .

Alle drei multipilizitätsnormierten Geschwindigkeitskonstanten nehmen mit steigendem  $\Delta G_{\text{CET}}$  ab, die Daten korrelieren linear und in etwa parallel mit  $\Delta G_{\text{CET}}$ . Die lineare Anpassung an die  $\log(k_{\text{CT}}^{3\Sigma}/3)$  Daten, für die die experimentellen Fehler am kleinsten sind, führt zur Beziehung  $f(\Delta G_{\text{CET}}) = 7,82 - 0,019\Delta G_{\text{CET}}$ , und ist ebenfalls in Abbildung 4.6 dargestellt. Für den vollständigen Elektronentransfer erwartet man bei der Auftragung von  $\log(k_{\text{CT}}^{\text{P}})$  gegen  $\Delta G_{\text{CET}}$  nach Rehm und Weller [50,86] im endergonischen Bereich eine limitierende Steigung von  $-0,434/RT = -0,175 \text{ mol kJ}^{-1}$ . Die  $\Delta G_{\text{CET}}$  Werte der Abbildung 4.6 sind zwar alle negativ, allerdings nur weil bei ihrer Berechnung nach Gleichung 2.6 für  $C = 0$  gesetzt wurde. Das gilt in guter Näherung für Acetonitril. In einem unpolaren Lösungsmittel wie  $\text{CCl}_4$  nimmt  $C$  jedoch für solche Aromaten einen großen positiven Wert von etwa  $120 \text{ kJ mol}^{-1}$  an [48,49]. Man befindet sich daher durchaus im

endergonischen Bereich. Der lineare Fit der Abbildung 4.6 führt zu der viel kleineren Steigung  $-0,019 \text{ mol kJ}^{-1}$ , was auf schwächere Charge Transfer Wechselwirkungen in den angeregten Komplexen  $^{1,3}(T_1 \cdot ^3\Sigma)$  schließen läßt. In einer vereinfachenden Interpretation wird häufig das Verhältnis der experimentellen Steigung zur limitierenden als Charge Transfer Charakter des zu durchschreitenden Komplexes bezeichnet [4,5,43,63,87-89]. Das Verhältnis  $p$  dieser beiden Steigungen ergibt sich für die Fluorene zu  $p = 0,11$ . Danach wäre der Charge Transfer Charakter der  $^{1,3}(T_1 \cdot ^3\Sigma)$  Exciplexe für die Fluorene mit 11% deutlich kleiner als für die Naphthaline mit  $p = 0,16$  bzw. die Biphenyle  $p = 0,19$ . Schweitzer et al. [48,49] zeigten jedoch, daß der so abgeschätzten Charge Transfer Charakter unrealistisch niedrig ist. Deshalb sollte die lineare Beziehung  $f(\Delta G_{\text{CET}})$  nur als eine rein empirische Beziehung zwischen  $\log(k_{\text{CT}}^{3\Sigma}/3)$  und  $\Delta G_{\text{CET}}$  betrachtet werden. Die unterschiedlichen Steigungen für die drei genannten Derivate zeigen, daß die Variation der molekularen Struktur des Sensibilisators die Beziehung  $\log(k_{\text{CT}}^{3\Sigma}/3) = f(\Delta G_{\text{CET}})$  in einem größeren Ausmaß beeinflussen können. Deshalb könnte die Annahme einer generellen linearen Korrelation von  $\log(k_{\text{CT}}^P/m)$  mit  $\Delta G_{\text{CET}}$  für Sensibilisatoren beliebiger Struktur lediglich eine grobe Näherung sein. Allerdings sollte auch erwähnt werden, daß die Signifikanz der mit den Fluorenen erhaltenen Ergebnisse wegen der kleineren Zahl von untersuchten Verbindungen und des schmalen  $\Delta G_{\text{CET}}$  Bereichs geringer ist, als der Naphthaline und Biphenyle.

Die Streuung der Werte von  $\log(k_{\text{CT}}^{1\Sigma})$  ist wegen des kleineren Charge Transfer Effektes auf  $k_{\text{T}}^{1\Sigma}$  und  $k_{\text{T}}^{1\Delta}$  in Abbildung 4.5 größer als die von  $k_{\text{T}}^{3\Sigma}/3$ . Jedoch liegen die Daten nicht weit von der Korrelation  $\log(k_{\text{CT}}^{3\Sigma}/3) = f(\Delta G_{\text{CET}})$ . Die Werte von  $\log(k_{\text{CT}}^{1\Sigma})$  liegen nur wenig unterhalb der Fits und für die meisten Fluorene ist  $\log(k_{\text{CT}}^{1\Sigma})$  größer als  $\log(k_{\text{CT}}^{1\Delta})$ . Dies läßt die Vermutung zu, daß die Summe der

Geschwindigkeitskonstanten des Singulett pCT Kanals ( $k_{CT}^{1\Sigma} + k_{CT}^{1\Delta}$ ) so groß sein könnte, wie die Geschwindigkeitskonstanten des Triplett pCT Kanals ( $k_{CT}^{3\Sigma}/3$ ). Dies ist tatsächlich der Fall, wie die Auftragung von  $k_{CT}^{1\Sigma}$ ,  $k_{CT}^{1\Delta}$  und  $k_{CT}^{3\Sigma}/3$  in der Abbildung 4.7 zeigt.



**Abbildung 4.7:** Lineare Korrelation von  $(k_{CT}^{1\Sigma} + k_{CT}^{1\Delta})$  mit  $(k_{CT}^{3\Sigma}/3)$  mit der Steigung  $(0,83 \pm 0,15)$  und dem Ordinatenabschnitt von  $(0,3 \pm 1,9) \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ .

Der lineare Fit ergibt die Steigung  $(0,83 \pm 0,15)$  und den Ordinatenabschnitt von  $(0,3 \pm 1,9) \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ . Im Rahmen der experimentellen Fehler belegt dies, daß die Desaktivierung im pCT Kanal im Verhältnis 3:1 über Triplett und Singulett abläuft. Dies wurde schon für die Biphenyle und für die Naphthaline gefunden und entspricht dem spinstatistischen Verhältnis.

Konkurrierendes  $ic$  aus  ${}^{1,3}(T_1 \cdot {}^3\Sigma)$  ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der Desaktivierung des  $T_1$  Zustands durch molekularen Sauerstoff in Abwesenheit

von Charge Transfer Wechselwirkungen. Eine Zunahme der Werte von  $\log(k_T^P/m)$  bei konstantem  $\Delta E$  wird als eine Folge der Öffnung des pCT Desaktivierungskanals gefunden. Sowohl der nCT als auch der pCT Kanal tragen dann zur Gesamtgeschwindigkeitskonstanten  $k_D = k_T^{1\Sigma} + k_T^{1\Delta} + k_T^{3\Sigma}$  des Zerfalls der Komplexe  $^{1,3}(T_1 \cdot ^3\Sigma)$  in Richtung Produkte bei, dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Desaktivierung von  $T_1$  durch  $O_2$ . Dieses Modell, das im kinetischen Schema der Abbildung 4.4 dargestellt ist, kann durch den Vergleich berechneter und experimenteller Geschwindigkeitskonstanten  $k_T^{1\Sigma}$ ,  $k_T^{1\Delta}$  und  $k_T^{3\Sigma}$  verifiziert werden. Die Abbildungen 4.6 und 4.7 zeigen, daß  $\log(k_{CT}^{3\Sigma}/3)$ ,  $\log(k_{CT}^{1\Sigma})$  und  $\log(k_{CT}^{1\Delta})$  mit  $\Delta G_{CET}$  in ähnlicher Weise variieren. Behält man das spinstatistische Verhältnis 3:1 bei, dann lassen sich folgende Beziehungen zur Berechnung von  $k_{CT}^{1\Sigma}$ ,  $k_{CT}^{1\Delta}$  und  $k_{CT}^{3\Sigma}$  für den pCT Kanal über die Fitfunktion  $f(\Delta G_{CET})$  mit  $c^{1\Sigma} = x$  und  $c^{1\Delta} = 1 - x$  mit  $c^{3\Sigma} = 3$  herleiten, wobei  $x$  ein Fitparameter ist.

$$\log(k_{CT}^{1\Sigma}) = \log(c^{1\Sigma}) + f(\Delta G_{CET}) \quad (4.14)$$

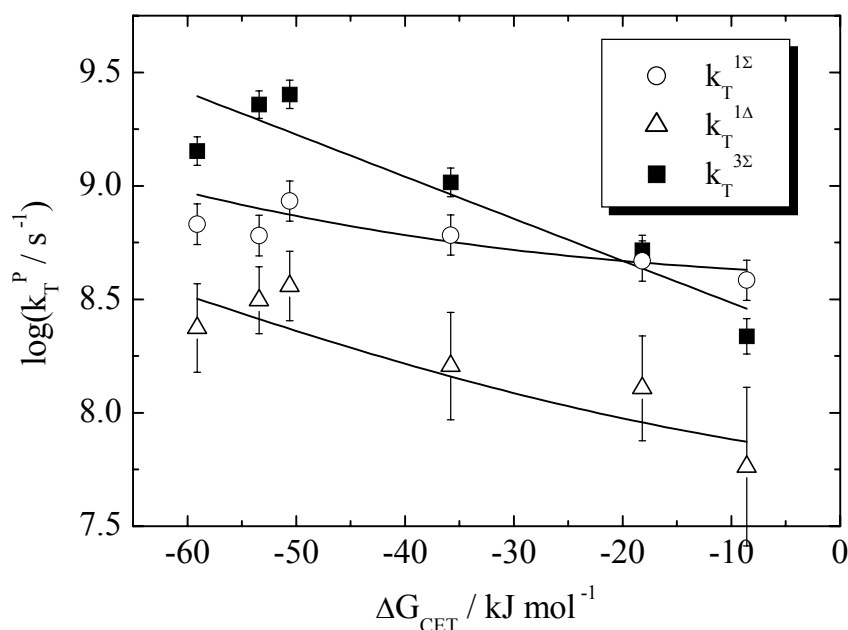
$$\log(k_{CT}^{1\Delta}) = \log(c^{1\Delta}) + f(\Delta G_{CET}) \quad (4.15)$$

$$\log(k_{CT}^{3\Sigma}) = \log(c^{3\Sigma}) + f(\Delta G_{CET}) \quad (4.16)$$

Addiert man die mittleren nCT Geschwindigkeitskonstanten der Fluorene von  $k_{AE}^{1\Sigma} = 3,6 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{AE}^{1\Delta} = 4,3 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$  und  $k_{AE}^{3\Sigma} = 1,4 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$  zu den über die in dem Beziehungen 4.14 bis 4.16 in Abhängigkeit von  $\Delta G_{CET}$  berechneten  $k_{CT}^{1\Sigma}$ ,  $k_{CT}^{1\Delta}$  und  $k_{CT}^{3\Sigma}$  Werten, dann erhält man schließlich Funktionen zur Berechnung der Gesamtgeschwindigkeitskonstanten  $k_T^{1\Sigma}$ ,  $k_T^{1\Delta}$  und  $k_T^{3\Sigma}$  in Abhängigkeit von  $\Delta G_{CET}$  für ein konstantes mittleres  $E_T = 278 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Diese Funktionen beschreiben die



Abhängigkeit der experimentellen Daten  $\log(k_T^{3\Sigma})$ ,  $\log(k_T^{1\Sigma})$  und  $\log(k_T^{1\Delta})$  von  $\Delta G_{\text{CET}}$  für die Fluorene mit  $x = 0,67$  und  $f(\Delta G_{\text{CET}}) = 7,82 - 0,019\Delta G_{\text{CET}}$  recht gut, siehe Abbildung 4.8.



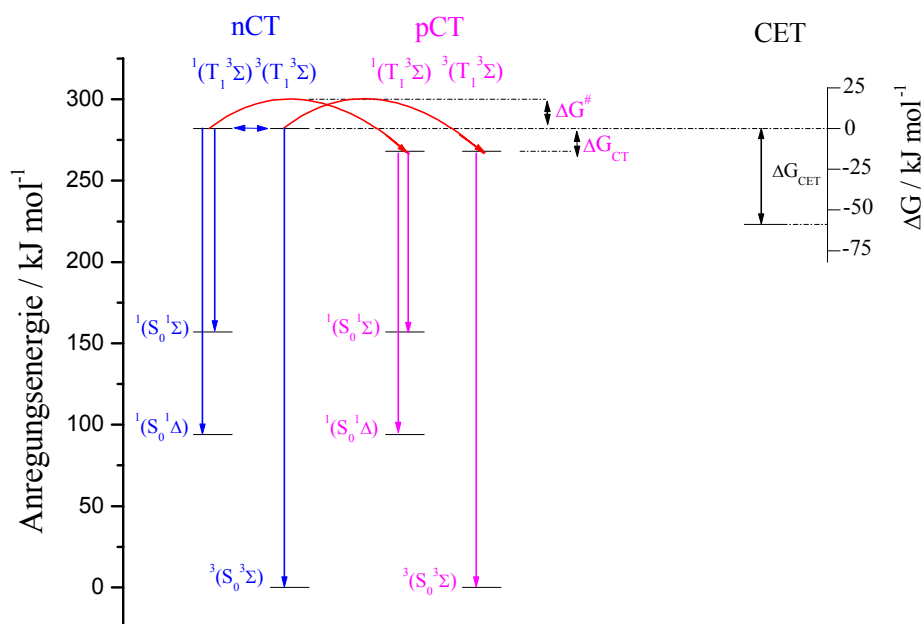
**Abbildung 4.8:** Abhängigkeit der  $\log(k_T^P/m)$  von  $\Delta G_{\text{CET}}$  für die Fluorene. Die Linien, die die Daten beschreiben, sind mit  $\log(k_T^{3\Sigma}) = \log(3) + f(\Delta G_{\text{CET}})$ ,  $\log(k_T^{1\Sigma}) = \log(0,67) + f(\Delta G_{\text{CET}})$  und  $\log(k_T^{1\Delta}) = \log(0,33) + f(\Delta G_{\text{CET}})$  berechnet.

Die statistischen Gewichte der Prozesse, die im pCT Kanal zur Bildung von  $\text{O}_2(^1\Sigma_g^+)$ ,  $\text{O}_2(^1\Delta_g)$  und  $\text{O}_2(^3\Sigma_g^-)$  führen, betragen also wie bei den Naphthalinen und Biphenylen  $c^{3\Sigma} = 3$ ,  $c^{1\Sigma} = 0,67$  und  $c^{1\Delta} = 0,33$ . Dies entspricht einer Abstufung von  $k_{\text{CT}}^{3\Sigma}/3 > k_{\text{CT}}^{1\Sigma} > k_{\text{CT}}^{1\Delta}$  [5,6]. Betrachtet man jedoch die zugehörigen Überschussenergien, dann wird die Abstufung  $k_{\text{CT}}^{1\Sigma} > k_{\text{CT}}^{1\Delta} > k_{\text{CT}}^{3\Sigma}/3$  erwartet, wenn das ic der pCT Komplexe  $^1,3(\text{T}_1, ^3\Sigma)$  zu pCT Komplexen  $^1(\text{S}_0, ^1\Sigma)$ ,  $^1(\text{S}_0, ^1\Delta)$  und  $^1(\text{S}_0, ^3\Sigma)$ , wie im Fall der nCT Komplexe, der geschwindigkeitsbestimmende Schritt wäre. Also

muß angenommen werden, daß das  $i_c$  der pCT Komplexe  $^1(T_1 \cdot ^3\Sigma)$  und  $^3(T_1 \cdot ^3\Sigma)$  Komplexe viel schneller ist, als das  $i_{sc}$  zwischen  $^{1,3}(T_1 \cdot ^3\Sigma)$  pCT Komplexen. Außerdem sollte die Bildung der  $^{1,3}(T_1 \cdot ^3\Sigma)$  pCT Komplexe aus den  $^{1,3}(T_1 \cdot ^3\Sigma)$  nCT Komplexen der langsamste und somit der geschwindigkeitsbestimmende Prozeß sein. Wenn dies nicht der Fall wäre, könnte sich ein schnelles Gleichgewicht zwischen  $^1(T_1 \cdot ^3\Sigma)$  und  $^3(T_1 \cdot ^3\Sigma)$  pCT Komplexen indirekt über das voll eingestellte Gleichgewicht der  $^{1,3}(T_1 \cdot ^3\Sigma)$  nCT Komplexe bilden. In diesem Fall sollte auch die nach dem Energielückengesetz zu erwartende Abstufung  $k_{CT}^{1\Sigma} > k_{CT}^{1\Delta} > k_{CT}^{3\Sigma}/3$ , gegeben sein. Die geschwindigkeitsbestimmende nCT  $\rightarrow$  pCT Reaktion erklärt auch ganz einfach das experimentell gefundene Verhältnis  $(k_{CT}^{1\Sigma} + k_{CT}^{1\Delta}) / k_{CT}^{3\Sigma} = 1/3$ , da die  $^1(T_1 \cdot ^3\Sigma)$  und  $^3(T_1 \cdot ^3\Sigma)$  pCT Exciplexe parallel aus den  $^{1,3}(T_1 \cdot ^3\Sigma)$  nCT Komplexen gebildet werden, die in einem spinstatistischen Gleichgewicht vorliegen.

Die Analyse der mit den drei Serien von  $\pi\pi^*$  Sensibilisatoren gefundenen Ergebnisse, führt also zu einem konsistenten Bild. Die graphische Darstellung der Abbildung 4.9 beschreibt diese Situation, wobei  $\Delta G^\ddagger$  die Freie Aktivierungsenthalpie ist.  $\Delta G_{CT} = p\Delta G_{CET}$  kann als Änderung der Freien Enthalpie auf dem Weg von Encounter Komplexen zu Exciplexen interpretiert werden, da eine Auftragung von  $\log(k_{CT}^P/m)$  von  $\Delta G_{CET} = p\Delta G_{CET}$ , die für den endergonischen Bereich erwartete Steigung von  $-0,434/RT$  ergibt.

Eine überraschende Schlußfolgerung ist, daß ein schnelles  $i_{sc}$  Gleichgewicht für  $^{1,3}(T_1 \cdot ^3\Sigma)$  Encounter Komplexe, nicht aber für  $^{1,3}(T_1 \cdot ^3\Sigma)$  Exciplexe existieren soll. Allerdings läßt sich dieses Ergebnis verstehen, wenn die Rotation des  $O_2$  Moleküls berücksichtigt wird.

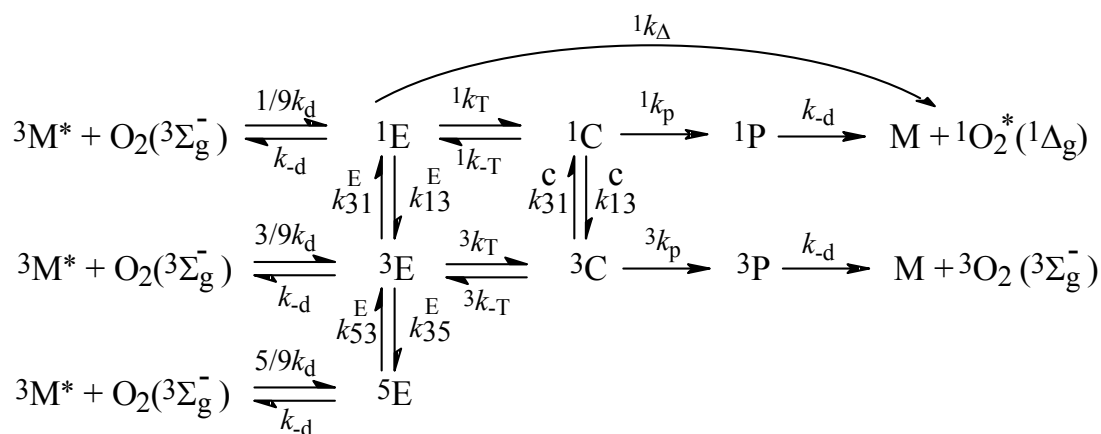


**Abbildung 4.9:** Schematische Darstellung der Konkurrenz der nCT und pCT Desaktivierungskanäle am Beispiel von 2-Methylfluoren mit dem kleinsten Wert von  $\Delta G_{CET} = -59 \text{ kJ mol}^{-1}$

Bei  $(T_1 \cdot {}^3\Sigma)$  Encounter Komplexen befinden sich Sensibilisator-molekül und  $O_2$  in einem Lösungsmittelkäfig, der zur Stabilisierung des Komplexes führt. Dadurch erhält der Encounter Komplex eine endliche Lebensdauer. Wegen des Fehlens von bindenden Wechselwirkungen zwischen Sensibilisator und  $O_2$  kann das kleine  $O_2$  Molekül im Lösungsmittelkäfig rotieren. Da der Vektor des magnetischen Moments von  $O_2({}^3\Sigma_g^-)$  fest an die Molekülachse gebunden ist, sollte die Rotation von  $O_2({}^3\Sigma_g^-)$  vor dem auf dieser kurzen Zeitskala immobilen  $T_1$  angeregten Sensibilisator mit Singulett  $\leftrightarrow$  Triplett Übergängen verbunden sein. Die Rotationsperiode von  $O_2$  wird mit der durch die Rotationskonstante  $B = 1,45 \text{ cm}^{-1}$ , der Lichtgeschwindigkeit  $c$  sowie mit der Rotationsquantenzahl  $J_{\max} = 8$  der bei 298 K mit der maximalen

Besetzungswahrscheinlichkeit besetzten Rotationsniveaus über  $\tau_{\text{rot}} \approx 1/(2cBJ_{\text{max}})$  auf  $\tau_{\text{rot}} \approx 1,4 \times 10^{-12}$  s geschätzt [8]. Diese Zeit ist eine Größenordnung kürzer, als die Lebensdauer von  ${}^{1,3}(T_1 \cdot {}^3\Sigma)$  Encounter Komplexen mit Naphthalinen, Biphenylen oder Fluorenen, die über  $\tau_{\text{enc}} = 1 / (k_{\text{-diff}} + k_D)$  und dem Maximalwert von  $k_D = 2 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$  zu  $\tau_{\text{enc}} \geq 2 \times 10^{-11}$  s abgeschätzt wird. Deshalb sollte ein schnelles isc  ${}^{1,3,5}(T_1 \cdot {}^3\Sigma)$  der Encounter Komplexe möglich sein. Aufgrund schwacher bindender Wechselwirkung ist die Beweglichkeit von  $\text{O}_2$  im Exciplex reduziert. Daher sollte das isc der  ${}^{1,3}(T_1 \cdot {}^3\Sigma)$  pCT Komplexe langsamer sein, als im Fall der Encounter Komplexe.

Im folgenden soll das hier vertretene kinetische Schema der Abbildung 4.4 mit dem von Wilkinson und Mitarbeitern entwickelten Schema, das in Abbildung 4.10 gezeigt ist, verglichen werden.



**Abbildung 4.10:** Kinetisches Schema zur Löschung von Triplet angeregten Molekülen  ${}^3M^*$  ( $T_1$ ) durch  $\text{O}_2({}^3\Sigma_g^-)$ . Es bedeuten  ${}^1E$ ,  ${}^3E$  und  ${}^5E$  Encounter Komplexe ( $nCT$ ) mit Singulett-, Triplet- und Quintettmultiplizität,  ${}^{1,3}C$  Singulett und Triplet Charge Transfer Komplexe (pCT),  ${}^{1,3}P$  Singulett und Tripletvorläuferkomplexe und  $M$  Grundzustandsensibilisator ( $S_0$ ). Die Bedeutung der Geschwindigkeitskonstanten  $k$  erschließt sich aus der Darstellung.

Wilkinson und Mitarbeiter nehmen an [65,66], daß die Löschung von  $T_1$  durch  $O_2$  über die Sequenzen Encounter Komplex, Exciplex und Vorläuferkomplex in einem Singulettkanal und einem Triplettkanal erfolgen, wobei der Singulettkanal zu  $S_0$  und  $O_2(^1\Delta_g)$  Singulett-Sauerstoff führt (direkt und indirekt über  $O_2(^1\Sigma_g^+)$ , eine Unterscheidung wurde nicht gemacht) und der Triplettkanal zu  $S_0$  und Triplettgrundzustands-Sauerstoff führt. Ein zusätzlicher direkter nCT Pfad, der mit der Geschwindigkeitskonstante  $^1k_A$  von Singulett, nicht aber Triplett Encounter Komplexen direkt zu den Produkten führt, wurde später noch eingefügt. Wenn man einmal die Auftrennung der Gesamtgeschwindigkeitskonstante der Bildung von Singulett-Sauerstoff in die Beiträge, die zu  $O_2(^1\Delta_g)$  und  $O_2(^1\Sigma_g^+)$  führen, nicht berücksichtigt, dann unterscheiden sich die Schemata 4.10 und 4.4 im wesentlichen in Bezug auf 1) den nCT Desaktivierungspfad und 2) die Möglichkeit von isc Prozessen.

1. Das Wilkinson Schema 4.10 sieht die Bildung von  $O_2(^3\Sigma_g^-)$  über den nCT Kanal nicht vor im Gegensatz zu Schema 4.4. Tatsächlich zeigen aber die vorliegenden Daten, daß dieser Prozeß zumindest in  $CCl_4$  abläuft. So wurde z. B. für Tetraphenylporphin (TPP),  $\log(k_T^{3\Sigma}/3) = 8,14$  für eine Überschußenergie  $\Delta E = 140 \text{ kJ mol}^{-1}$  und für 9-Bromoanthracen (BRA),  $\log(k_T^{3\Sigma}/3) = 8,02$  für  $\Delta E = 168 \text{ kJ mol}^{-1}$  bestimmt, siehe die offenen Quadrate in Abbildung 4.3. Die experimentelle Unsicherheit dieser Werte ist relativ klein [2]. Man könnte vermuten, daß diese großen Werte von  $\log(k_T^{3\Sigma}/3)$  eine Folge von  $O_2(^3\Sigma_g^-)$  Bildung über den pCT Kanal sind. Dazu müßte jedoch in dem unpolaren  $CCl_4$  für beide Sensibilisatoren  $\Delta G_{CET} \leq 0 \text{ kJ mol}^{-1}$  gelten. Dies ist jedoch nicht der Fall. Von Schweitzer et al. wurde kürzlich  $\Delta G_{CET}$  für TPP zu  $35 \text{ kJ mol}^{-1}$  und für BRA zu  $43 \text{ kJ mol}^{-1}$  bestimmt [90]. Daher muß die  $O_2(^3\Sigma_g^-)$  Bildung für TPP und BRA hauptsächlich über den nCT oder Encounter Kanal erfolgen. Das bedeutet, daß im Wilkinson Schema ein zweiter

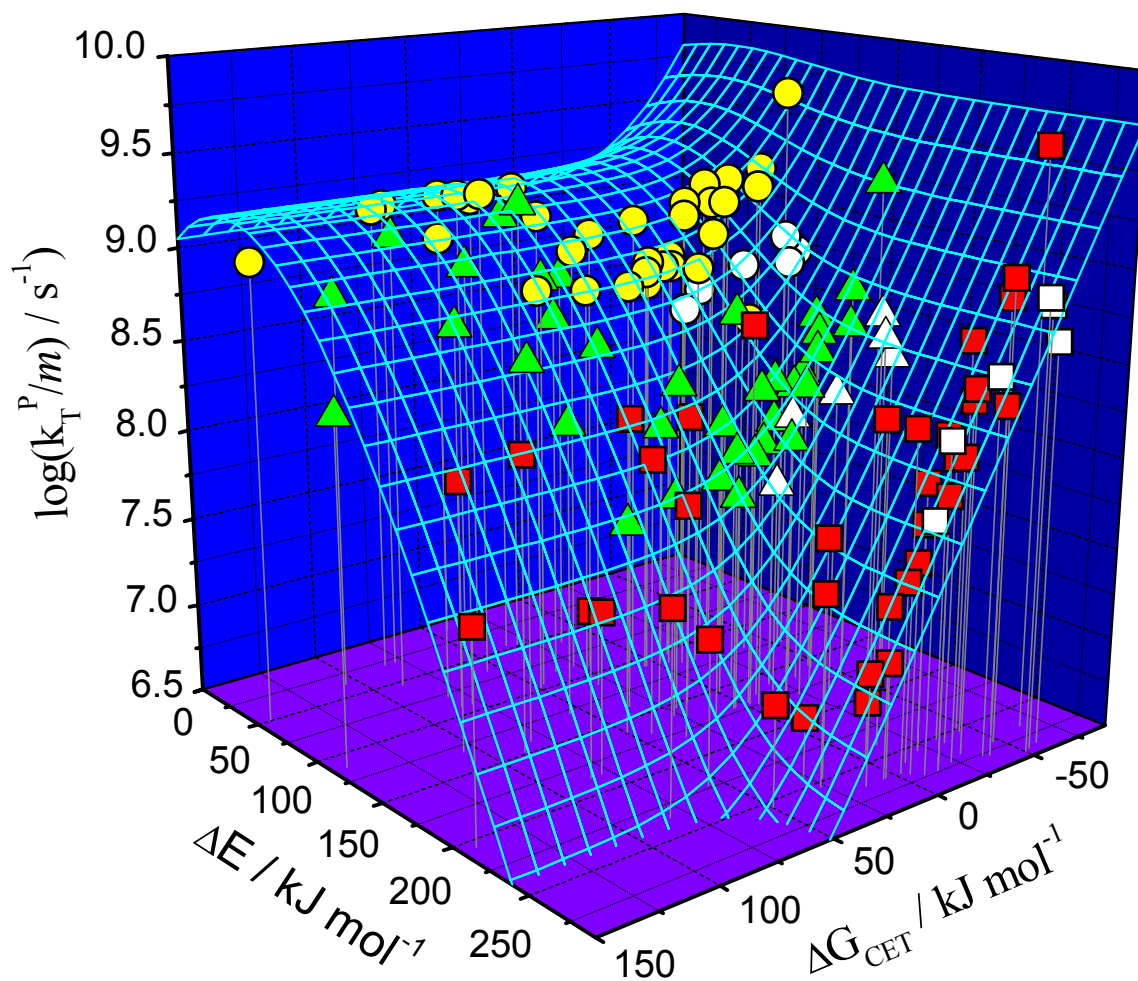
zusätzlicher nCT Pfad, der mit der Geschwindigkeitskonstanten  ${}^3k_{\Sigma}$  vom Triplet Encounter Komplex direkt zu den Produkten M und  $O_2({}^3\Sigma_g^-)$  führt, eingefügt werden sollte.

2. Im Schema 4.4 gibt es ein vollständig eingestellte isc Gleichgewicht nur zwischen  ${}^1(T_1 \cdot {}^3\Sigma)$  und  ${}^3(T_1 \cdot {}^3\Sigma)$  Encounter Komplexen, nicht aber zwischen  ${}^1(T_1 \cdot {}^3\Sigma)$  und  ${}^3(T_1 \cdot {}^3\Sigma)$  Exciplexen. Das Wilkinson Schema 4.10 erlaubt dagegen isc auf beiden Stufen. Allerdings konnten die kinetischen Simulationen von Wilkinson und Mitarbeiter auf der Basis ihres Schemas keinen Aufschluß darüber geben, auf welcher Stufe das isc stattfindet [66,91].

Die Weiterentwicklung von Schema 4.10 zum detaillierten Schema 4.4 wurde in erster Linie erst durch die getrennte Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Prozesse, die zur Bildung von  $O_2({}^1\Delta_g)$  und  $O_2({}^1\Sigma_g^+)$  führen, in Abhängigkeit von Triplettenenergie und Oxidationspotential des Sensibilisators ermöglicht. Dieser Informationsgewinn führte zur Quantifizierung des Energielückengesetzes  $\log(k_{\Delta E}^P/m) = f(\Delta E)$  für das ic von  ${}^{1,3}(T_1 \cdot {}^3\Sigma)$  Encounter Komplexen, sowie zu den linearen Korrelationen von  $\log(k_{\Delta E}^P/m)$  mit  $\Delta G_{CET}$  für die Bildung von  $O_2({}^1\Delta_g)$ ,  $O_2({}^1\Sigma_g^+)$  und  $O_2({}^3\Sigma_g^-)$  über die  ${}^{1,3}(T_1 \cdot {}^3\Sigma)$  Exciplexe. Die mit den Fluorenen erhaltenen Daten bestätigen die in den Untersuchungen der Naphthaline und Biphenyle gewonnenen mechanistischen Schlußfolgerungen. Jedoch müssen auch gewisse Einschränkungen in Bezug auf die Allgemeingültigkeit festgestellt werden. So gibt es eine gewisse Modulation der Energielückenbeziehung  $\log(k_{\Delta E}^P/m) = f(\Delta E)$  mit der molekularen Struktur des Sensibilisators, wobei aber dieser Effekt nicht besonders groß zu sein scheint.

Die Variation der empirischen linearen Beziehungen  $\log(k_{CT}^P/m) = \log(c^P/m) + f(\Delta G_{CET})$  ist dagegen wichtiger. Es werden signifikante

Unterschiede zwischen Fluorenen, Naphthalinen und Biphenylen beobachtet, die zeigen, daß die Verwendung einer generellen Funktion ( $\Delta G_{\text{CET}}$ ) für  $\pi\pi^*$  Triplettensensibilisatoren möglicherweise nur eine grobe Näherung ist. Um dies zu prüfen, werden in Abbildung 4.11 die mit den Fluorenen erhaltenen experimentellen Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{T}}^{1\Sigma}$ ,  $k_{\text{T}}^{1\Delta}$  und  $k_{\text{T}}^{3\Sigma}$  und sämtliche bisher bestimmten Werte von  $k_{\text{T}}^{1\Sigma}$ ,  $k_{\text{T}}^{1\Delta}$  und  $k_{\text{T}}^{3\Sigma}$  von  $\pi\pi^*$  Triplettensensibilisatoren zusammen mit einer berechneten Fläche in einem 3D Plot von  $\log(k_{\text{T}}^{\text{P}}/m)$  gegen  $\Delta E$  und  $\Delta G_{\text{CET}}$  und damit letztlich in Abhängigkeit von  $E_{\text{T}}$  und  $E_{\text{Ox}}$  dargestellt. Die gekrümmte Fläche wurde über  $k_{\text{T}}^{\text{P}} = k_{\Delta\text{E}}^{\text{P}} + k_{\text{CET}}^{\text{P}}$ , über die Beziehung 4.2  $\log(k_{\Delta\text{E}}^{\text{P}}/m) = f(\Delta E)$  und mit den Gleichungen 4.14-4.16  $\log(k_{\text{CET}}^{\text{P}}/m) = \log(c^{\text{P}}/m) + f(\Delta G_{\text{CET}})$  mit  $f(\Delta G_{\text{CET}}) = 7,65 - 0,023\Delta G_{\text{CET}}$  berechnet und stellt die beste Anpassung an die Daten dar. Ohne die Fluorene wurde die 3D Darstellung bereits von Schweitzer et al. mit  $f(\Delta G_{\text{CET}}) = 7,45 - 0,029\Delta G_{\text{CET}}$  berechnet [90]. Der Klarheit wegen wurde in den Gleichungen 4.14-4.16 für alle drei  $\text{O}_2$  Produktzustände vereinfachend  $c^{\text{P}}/m = 1$  gesetzt. Das Modell berechnet mit den Gleichungen 4.14-4.16 eigentlich drei, allerdings sehr nahe beieinander liegende Flächen für die Bildung von  $\text{O}_2(^1\Sigma_g^+)$ ,  $\text{O}_2(^1\Delta_g)$  und  $\text{O}_2(^3\Sigma_g^-)$ . Abbildung 4.11 zeigt, daß der gesamte Datensatz von Sensibilisatoren unterschiedlicher Struktur (aromatische Kohlenwasserstoffe mit unterschiedlicher Zahl von Fünf- und/oder Sechsringsystemen, mit oder ohne Heteroatom oder Metallzentren) tatsächlich durch eine Fläche beschrieben werden kann. Die Abweichungen der  $\log(k_{\text{T}}^{\text{P}}/m)$  Daten ist teilweise deutlich größer als die berechneten experimentellen Fehler, was wahrscheinlich auf die Vernachlässigung der elektrostatischen Wechselwirkungsenergie  $C$  zurückzuführen ist. Diese ist in  $\text{CCl}_4$  positiv und variiert mit der molekularen Struktur der Sensibilisatoren.



**Abbildung 4.11:** Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten  $k_T^P/m$  der Bildung von  $O_2(^1\Sigma_g^+)$  (Kreise),  $O_2(^1\Delta_g)$  (Dreiecke) und  $O_2(^3\Sigma_g^-)$  (Quadrate) bei der Löschung von  $T_1(\pi\pi^*)$  Sensibilisatoren durch  $O_2$  von  $E_T$  und  $E_{Ox}$  in einem Plot von  $\log(k_T^P/m)$  gegen  $\Delta E$  und  $\Delta G_{CET}$  dargestellt. Die Daten der Fluorenderivate sind Weiß ausgefüllt. Details siehe Text.



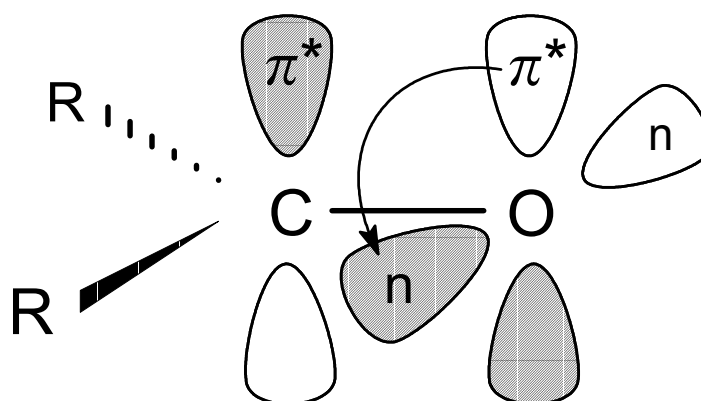
Dennoch ist die Beschreibung der Daten erstaunlich gut und belegt, daß  $E_T$  und  $E_{Ox}$  die bei weitem wichtigsten Parameter für die Größe von  $k_T^{1\Sigma}$ ,  $k_T^{1\Delta}$  und  $k_T^{3\Sigma}$  sind. Dies zeigt aber auch, daß der Mechanismus der Sensibilisierung von Singulett-Sauerstoff über nCT und pCT Komplexe, der in den Abbildungen 4.4 und 4.9 illustriert ist, generell für  $T_1(\pi\pi^*)$  Zustände gilt. Abbildung 4.11 zeigt, daß der nCT Pfad für Sensibilisatoren mit  $\Delta G_{CET} \geq 50 \text{ kJ mol}^{-1}$ , d. h. auf der linken Seite der Abbildung vorherrscht. Die zusätzliche Löschung über den pCT Kanal wird erst im exergonischen Bereich wichtig und dominiert für Sensibilisatoren mit  $\Delta G_{CET} \leq -25 \text{ kJ mol}^{-1}$ , d. h. am rechten Rand der berechneten Fläche.

## 4.2. Die Rolle von Charge Transfer Komplexen bei der Löschung von $n\pi^*$ Triplettzuständen durch $O_2$

### 4.2.1. Stand der Forschung

Der Einfluß der elektronischen Konfiguration ( $\pi\pi^*$  gegenüber  $n\pi^*$ ) auf die Geschwindigkeitskonstanten  $k_T^Q$  und die Effizienzen  $S_\Delta$  der Bildung von  $O_2(^1\Delta_g)$  bei der Löschung von Triplettzuständen durch  $O_2$  ist bis heute noch wenig verstanden [92-101]. Obwohl es auch Ausnahmen gibt [92,93,101], werden für  $n\pi^*$  Triplettzustände meist größere  $k_T^Q$  Werte und kleinere Effizienzen ( $S_\Delta \approx 0,3$  bis  $0,5$ ) gefunden, als für  $\pi\pi^*$  Triplettzustände ( $S_\Delta \approx 0,8$  bis  $1,0$ ) [2,94,96-99]. Verschiedene Eigenschaften der untersuchten  $n\pi^*$  Sensibilisatoren wurden zur Erklärung dieser Besonderheiten herangezogen. Redmond und Braslavsky [96] vermuteten, daß die hohe Polarisierbarkeit der angeregten  $n\pi^*$  Ketone dafür verantwortlich sein könnten. Darmanyan und Foote [98] erwähnten auch die Möglichkeit besonders großer Franck-Condon Faktoren für die Desaktivierung von Keton-Sauerstoff Komplexen. Bodesheim et al. [2] bemerkten in einer Studie mit 13 Triplettensensibilisatoren unterschiedlichster Triplettenergien, bei der die Geschwindigkeitskonstanten  $k_T^{1\Sigma}$ ,  $k_T^{1\Delta}$  und  $k_T^{3\Sigma}$  der Bildung von  $O_2(^1\Sigma_g^+)$ ,  $O_2(^1\Delta_g)$  und  $O_2(^3\Sigma_g^-)$  getrennt bestimmt worden waren, ein scheinbar anomales Verhalten der beiden  $T_1(n\pi^*)$  Sensibilisatoren Benzophenon und Acetophenon. Die Geschwindigkeitskonstanten  $k_T^{1\Delta}$  waren für beide  $n\pi^*$  Ketone um etwa eine Größenordnung größer, als nach der allgemeinen Energielückenbeziehung für  $T_1(\pi\pi^*)$  Sensibilisatoren mit den entsprechenden Werten von  $\Delta E$  erwartet werden konnte, siehe Abbildung 1.1. Es wurde vermutet, daß bei dem ic  $^1(T_1(n\pi^*) \cdot ^3\Sigma) \rightarrow ^1(S_0(n^2) \cdot ^1\Delta)$  möglicherweise die Änderung des

Bahndrehimpulses bei dem mit dem  $n\pi^* \rightarrow n^2$  Übergang verbundenen Einzentren-Orbitalsprung des angeregten Elektrons am O Atom der Carbonyl Gruppe an die simultane Änderung des Bahndrehimpulses von  $O_2$  beim  ${}^3\Sigma \rightarrow {}^1\Delta$  Übergang ankoppelt, und damit diesen Übergang verstärkt. Im Vergleich dazu kann beim  ${}^1(T_1(\pi\pi^*)\cdot{}^3\Sigma) \rightarrow {}^1(S_0(\pi^2)\cdot{}^1\Delta)$  Übergang keine entsprechende Änderung des Bahndrehimpulses bei der Triplettdesaktivierung auftreten. Einen ähnlichen verstärkenden Effekt gibt es bei der Interkombination  $T_1 \rightarrow S_0$  wenn bei Ketonen das isc  $n\pi^* \rightarrow n^2$  mit dem isc  $\pi\pi^* \rightarrow \pi^2$  verglichen wird. Dieser Effekt wurde erstmals von El-Sayed beschrieben und ist in der folgenden Abbildung dargestellt [102,103].



**Abbildung 4.12:** Einzentren-Orbitalsprung des angeregten Elektrons am O-Atom der CO Gruppe beim  $n\pi^* \rightarrow n^2$  Übergang nach Turro [103]. Das  $n$ -Orbital liegt in der Ebene des Moleküls, das  $\pi^*$ -Orbital senkrecht steht dazu.

Die Bestimmung relativer Effizienzverhältnisse  $a/S_{\Delta T}$  durch Wang und Ogilby [100] für eine Reihe von Benzophenonen schien diese Spekulation zu stützen. Allerdings stand eine systematische Untersuchung des Einflusses der elektronischen Konfiguration auf die einzelnen Geschwindigkeitskonstanten  $k_T^{1\Sigma}$ ,  $k_T^{1\Delta}$  und  $k_T^{3\Sigma}$  bei

der Löschung von  $T_1$  Zuständen durch  $O_2$  noch aus. Deshalb sollte in der vorliegenden Arbeit für eine Reihe von  $T_1(n\pi^*)$  Sensibilisatoren Geschwindigkeitskonstanten  $k_T^{1\Sigma}$ ,  $k_T^{1\Delta}$  und  $k_T^{3\Sigma}$  gemessen werden. Die Vorteile der Untersuchung von homologen Sensibilisatorreihen, bei denen im wesentlichen nur ein molekularer Einflußparameter variiert wird, sind bereits mehrfach demonstriert worden [3-6,41,43,94,97]. Es sollte daher die Triplettlöschung durch  $O_2$  für unterschiedlich substituierte Benzophenone studiert werden. Diese sind aus folgenden Gründen besonders geeignet:

1. Die elektronische Konfiguration des Triplettzustands von Benzophenon, von para-halogen- und von para-methoxysubstituierten Benzophenonen ist in unpolaren Lösungsmitteln zweifelsfrei  $n\pi^*$  [104].
2. Früher gefundene Korrelationen der Geschwindigkeitskonstanten  $k_T^Q$  mit Hammett Parametern  $\sigma^+$  und mit  $E_{ox}$  belegen die intermediäre Bildung von Exciplexen beim Löschprozeß [94,105].
3. Die Substitution hat nur einen geringen Effekt auf die Triplettenergie, verursacht aber starke Veränderungen im Oxidationspotential der Benzophenone.
4. Die Benzophenone unterscheiden sich von den bereits untersuchten Biphenylen nur durch die zentrale Carbonyl Gruppe. Somit erscheint der Vergleich der Ergebnisse dieser strukturell sehr ähnlichen Reihen von  $T_1(n\pi^*)$  und  $T_1(\pi\pi^*)$  Sensibilisatoren sehr viel versprechend.

#### 4.2.2. Ergebnisse

Neben den Benzophenonen sollte noch eine Reihe unterschiedlich substituierter Acetophenone studiert werden. Aus mehreren Gründen verliefen die Untersuchungen der Acetophenonderivate nicht wie bei anderen Ketonen problemlos. Die Triplettlebensdauern dieser Verbindungen waren in  $\text{CCl}_4$  sehr kurz. Es stellte sich heraus, daß in sauerstofffreiem  $\text{CCl}_4$  die Lebensdauern der Triplettzustände zwischen 140 ns für 4-Methoxyacetophenon und 1  $\mu\text{s}$  für  $\alpha,\alpha,\alpha$ -Trifluoracetophenon betragen. In luftgesättigtem  $\text{CCl}_4$  wurden die Triplettlebensdauern für 4-Methoxyacetophenon zu 81 ns und 305 ns für  $\alpha,\alpha,\alpha$ -Trifluoracetophenon gemessen. Das bedeutet, daß die Effizienz der Löschung des Triplettzustands in luftgesättigtem  $\text{CCl}_4$  deutlich kleiner ist als Eins. Messungen mit  $\text{O}_2$  gesättigtem  $\text{CCl}_4$  erhöhen zwar die Effizienz der Löschung von  $T_1$ , führen dann aber zu sehr kurzen Lebensdauern, so daß die Geschwindigkeitskonstanten  $k_T^Q$  der Löschung durch  $\text{O}_2$  mit unseren Methoden nicht mehr exakt genug zu bestimmen waren. Es wurde zudem noch eine Photodegradation von Acetophenon und von mit +M Gruppen substituierten Acetophenonen in  $\text{CCl}_4$ , die möglicherweise durch  $\alpha$ -Spaltung initiiert wird, festgestellt. Daher mußten die Versuche bei diesen Verbindungen aufgegeben werden. Statt dessen wurde zur Vervollständigung der Datenbasis der  $\pi\pi^*$  Sensibilisatoren die Reihe unterschiedlich substituierter Fluorene untersucht, deren Ergebnisse im vorangegangenen Kapitel 4.1. beschrieben sind. Da die Benzophenone vollständiges ISC aufweisen, konnten diese Sensibilisatoren direkt angeregt werden. Für die unterschiedlich substituierten Benzophenone wurden  $\tau_T$ ,  $\tau_\Sigma$ ,  $Q_\Delta$ ,  $Q_\Sigma$ ,  $S_\Delta$ ,  $a$ ,  $b$  nach den zuvor beschriebenen Verfahren bestimmt. In der Tabelle 4.4 sind die Ergebnisse zusammengefaßt.

SEN.	$\tau_T^{(a)}$ $10^{-6}$ s	$\tau_T^{(b)}$ $10^{-7}$ s	$f_T^{O_2^{(c)}}$	$Q_\Delta^{(d)}$	$Q_\Sigma^{(e)}$	$S_\Delta^{(d)}$	$a^{(e)}$	$a/S_{\Delta,r}^{(f)}$	$a/S_{\Delta,r}^{(g)}$
TFMBP	8,45	3,81	0,96	0,47	0,30	0,50	0,32	1,64	1,50
CNBP	9,75	6,67	0,93	0,50	0,32	0,54	0,34	1,63	1,80
DCIBP	4,38	3,84	0,91	0,44	0,28	0,48	0,31	1,63	1,20
CIBP	4,31	3,04	0,93	0,42	0,20	0,46	0,22	1,22	1,05
BrBP	1,95	2,97	0,85	0,42	0,23	0,49	0,27	1,41	1,05
BP	9,00	2,50	0,97	0,44	0,17	0,45	0,18	1,00	1,00
MBP	3,33	2,28	0,93	0,41	0,16	0,44	0,17	1,02	1,00
DMBP	3,04	2,29	0,93	0,40	0,18	0,43	0,20	1,19	1,10
MOBP	2,47	1,47	0,94	0,36	0,18	0,39	0,20	1,31	-
DMOBP	1,18	1,16	0,90	0,33	0,18	0,36	0,20	1,40	-

**Tabelle 4.4:** Triplettlebensdauern sowie Quantenausbeute und Effizienzen der Bildung von Singulett-Sauerstoff, (a)  $\pm 15\%$ , (b)  $\pm 10\%$ , (c)  $\pm 2\%$ , (d)  $\pm 5\%$ , (e)  $\pm 12\%$ , (f)  $\pm 13\%$ , (g) Relativwerte  $a/S_{\Delta,r}$  aus Referenz [100]

Die Triplettlebensdauer  $\tau_T$  von  $T_1(n\pi^*)$  Zuständen ist wegen des schnellen  $isc$   $n\pi^* \rightarrow n^2$  für  $n\pi^*$  Sensibilisatoren in sauerstofffreier Lösung viel kürzer als für  $T_1(\pi\pi^*)$  Zustände [102,103]. Daher ist die übliche Annahme, daß der  $T_1$  Zustand in

luftgesättigten Lösungen bei O<sub>2</sub> Konzentrationen von  $(1 - 2) \times 10^{-3}$  M bereits vollständig gelöscht wird, für die Benzophenon Verbindungen nicht zutreffend. Deshalb ist die Bestimmung der Triplettlebensdauern  $\tau_T^0$  in O<sub>2</sub>-freier und  $\tau_T$  in luftgesättigter Lösung notwendig, um die Effizienz  $f_T^{O_2}$  bei der Löschung des T<sub>1</sub> Zustandes durch O<sub>2</sub> zu ermitteln.  $f_T^{O_2}$  wird mit folgender Gleichung berechnet:

$$f_T^{O_2} = 1 - \tau_T / \tau_T^0 \quad (4.17)$$

Die Werte von  $f_T^{O_2}$  liegen zwischen 85 und 97%. Wie die Tabelle 4.4 zeigt, variiert  $\tau_T^0$  zwischen etwa 10 und 1  $\mu$ s. Die Werte von  $\tau_T$  liegen zwischen 670 und 120 ns. Dabei ist ein deutlicher Trend zu kleineren Werten mit zunehmendem positiven induktiven Effekt der Substituenten am aromatischen Ring festzustellen. Dies zeigt bereits qualitativ im Einklang mit den Ergebnissen von Chattopadhyay et al. [94], daß Charge Transfer Wechselwirkungen zur Verstärkung der Triplettlöschung durch O<sub>2</sub> beitragen. Tabelle 4.4 gibt auch die Quantenausbeute  $Q_\Sigma$  der Bildung von O<sub>2</sub>(<sup>1</sup> $\Sigma_g^+$ ) und die Gesamtquantenausbeute  $Q_\Delta$  der Bildung von O<sub>2</sub>(<sup>1</sup> $\Sigma_g^+$ ) und O<sub>2</sub>(<sup>1</sup> $\Delta_g$ ) an, die über folgende Gleichungen:

$$Q_\Sigma = Q_T f_T^{O_2} a \quad (4.18)$$

$$Q_\Delta = Q_T f_T^{O_2} S_\Delta \quad (4.19)$$

mit der isc Quantenausbeute  $Q_T$ , mit  $f_T^{O_2}$  und den Effizienzen  $a$  und  $S_\Delta$  zusammenhängen. Für aromatische  $n\pi^*$  Ketone ist  $Q_T = 1$  [78]. Mit diesen Daten sind die Effizienzen  $a$  und  $S_\Delta$  zugänglich. Der Einfluß der Variation der Substituenten auf

die Effizienzen  $a$  und  $S_{\Delta}$  ist viel geringer als bei den  $T_1(\pi\pi^*)$  Sensibilisatoren der Naphthalin, Biphenyl [5,6] und Fluoren Reihen. Beide Effizienzen nehmen von CNBP zu DMOBP ab. Für einen Vergleich mit den relativen Daten von Wang und Ogilby [100] wurden aus den Absolutwerten von  $a$  und  $S_{\Delta}$  Relativwerte  $a/S_{\Delta,r}$  berechnet, die in der vorletzten Spalte von Tabelle 4.4 angegeben sind. Man erhält eine ähnliche Abstufung, wenn die gegenseitigen Ungenauigkeiten berücksichtigt werden.

Die Primärdaten aus der Tabelle 4.4 erlauben die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante der Prozesse, die bei der Triplettlöschung durch  $O_2$  zur Bildung von  $O_2(^1\Sigma_g^+)$ ,  $O_2(^1\Delta_g)$  und  $O_2(^3\Sigma_g^-)$  führen. Die Geschwindigkeitskonstante  $k_T^Q$  der Löschung von  $T_1$  wurde mit Gleichung 4.20 und  $[O_2] = 2,3 \times 10^{-3}$  M für luftgesättigtes  $CCl_4$  berechnet und sind in Tabelle 4.5 aufgelistet.

$$k_T^Q = (1/\tau - 1/\tau_T^0)/[O_2] \quad (4.20)$$

Die  $k_T^Q$  Werte nehmen um den Faktor 6 von CNBP zu DMOBP zu. Allerdings ist der maximale Wert von  $3,4 \times 10^9$   $M^{-1} s^{-1}$  durch den Faktor 8 kleiner als der Wert der diffusionskontrollierten Geschwindigkeitskonstanten von  $2,72 \times 10^{10}$   $M^{-1} s^{-1}$  [6] für die Löschung durch  $O_2$ . Der weiteren Auswertung liegt die Annahme zugrunde, daß im ersten Schritt aus  $T_1$  angeregtem Sensibilisator und  $O_2(^3\Sigma_g^-)$  zunächst  $^{1,3,5}(T_1 \cdot ^3\Sigma)$  Encounter Komplexe gebildet werden.  $k_D$  wird über die Gleichung 4.8 berechnet. Die Bildung dieser Komplexe erfolgt mit der Geschwindigkeitskonstanten  $k_{diff}$ . Sie zerfallen mit der Geschwindigkeitskonstanten  $k_{diff}$  wieder zu  $T_1$  und  $O_2(^3\Sigma_g^-)$  oder reagieren mit der Gesamtgeschwindigkeitskonstante  $k_D$  zu den Produkten des Grundzustandssensibilisators  $S_0$  und  $O_2(^1\Sigma_g^+)$ ,  $O_2(^1\Delta_g)$  oder  $O_2(^3\Sigma_g^-)$ . Dabei setzten



wir in  $k_{\text{diff}} = gk_{\text{diff}}$  wieder  $g = 1$  M. Wie die Tabelle 4.5 zeigt sind die  $k_D$  Daten nur wenig größer als die Werte von  $k_T^Q$ .

SEN.	$k_T^Q$ (a)	$k_D$ (a)	$k_T^{1\Sigma}$ (b)	$k_T^{1\Delta}$	$dx/x$ (c)	$k_T^{3\Sigma}$ (d)
	$10^{-9} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$10^{-9} \text{ s}^{-1}$	$10^{-9} \text{ s}^{-1}$	$10^{-9} \text{ s}^{-1}$		$10^{-9} \text{ s}^{-1}$
TFMBP	1,09	1,14	0,36	0,20	0,27	0,57
CNBP	0,61	0,62	0,21	0,12	0,27	0,29
DCIBP	1,03	1,07	0,33	0,19	0,28	0,56
CIBP	1,33	1,40	0,30	0,34	0,18	0,76
BrBP	1,24	1,30	0,35	0,29	0,23	0,66
BP	1,69	1,80	0,32	0,50	0,15	0,99
MBP	1,78	1,90	0,33	0,50	0,16	1,07
DMBP	1,76	1,88	0,37	0,44	0,18	1,07
MOBP	2,78	3,10	0,61	0,59	0,19	1,91
DMOBP	3,40	3,88	0,77	0,64	0,22	2,47

**Tabelle 4.5:** Geschwindigkeitskonstanten  $k_T^Q$  und  $k_T^{1\Sigma} = ak_D$ ,  $k_T^{1\Delta} = (S_\Delta - a)k_D$  und  $k_T^{3\Sigma} = (1 - S_\Delta)k_D$  der Löschung der  $T_1$  Zustände der Benzophenonderivate und der Bildung von  $O_2(^1\Sigma_g^+)$ ,  $O_2(^1\Delta_g)$  oder  $O_2(^3\Sigma_g^-)$ . (a)  $\pm 10\%$ , (b)  $\pm 16\%$ , (c)  $dx/x$  ist der relative Fehler von  $k_T^{1\Delta}$ .

Mit den Effizienzen  $a$  und  $S_{\Delta}$  wurden die Geschwindigkeitskonstanten  $k_T^{1\Sigma}$ ,  $k_T^{1\Delta}$  und  $k_T^{3\Sigma}$  für die Bildung von  $O_2(^1\Sigma_g^+)$ ,  $O_2(^1\Delta_g)$  und  $O_2(^3\Sigma_g^-)$  ermittelt. Die Ergebnisse sind ebenfalls in der Tabelle 4.5 gezeigt. Man beobachtet, daß in der Reihe von CNBP zu DMOBP, also mit steigender Charge Transfer Wechselwirkung, die Geschwindigkeitskonstanten  $k_T^{1\Sigma}$  um den Faktor 3,5,  $k_T^{1\Delta}$  um den Faktor 5 und  $k_T^{3\Sigma}$  um den Faktor 8 zunehmen. Für die quantitative Interpretation der Charge Transfer Effekte werden die Freien Reaktionsenthalpie  $\Delta G_{CET}$  für einen vollständigen Elektronentransfer vom angeregten Tripletsensibilisator zum Sauerstoffmolekül benötigt. Diese Werte sind mit der Beziehung  $\Delta G_{CET} = F(E_{Ox} - E_{Red}) - E_T + C$  und unter der Annahme  $C = 0$  wie bei den Fluorenen berechnet. Die elektrostatische Wechselwirkungsenergie  $C$  ist zwar in unpolaren Lösungsmittel definitiv positiv [106]. Da aber nur Geschwindigkeitskonstanten aus einem Lösungsmittel diskutiert werden, ist in erster Näherung auch eine verschobene  $\Delta G_{CET}$  Skala ausreichend, die man erhält wenn  $C = 0$  gesetzt wird.

Zur quantitativen Auswertung werden neben  $E_T$  noch die  $E_{Ox}$  Werte für die Benzophenonderivate benötigt, deren Ermittlung wegen der hohen Oxidationspotentiale nur zum Teil gelingt. Für Benzophenon und für die +M substituierten Benzophenone MEBP, DMEBP, MOBP, DMOBP wurden die in Tabelle 4.6 angegebenen Werte von  $E_{Ox}$  gemessen. Für -M substituierte Benzophenon Derivate wurden jedoch keine Oxidationpeaks beobachtet. Allerdings läßt sich die Wirkung der Variation der Substituenten auf das Oxidationpotential der Benzophenon Derivate leicht abschätzen. Die Untersuchungen mehrerer Autoren mit verschiedenen aromatischen Verbindungen zeigten nämlich, daß es ausgezeichnete Korrelationen zwischen Oxidationspotential und Hammett Parametern in

verschiedenen Reihen von unterschiedlich substituierten Verbindungen gibt [107,108].

Biphenyle	$E_{Ox}^{(a)}$	Benzophenone	$E_{Ox}^{(b)}$	$E_{Ox}^{(c)}$	$E_T$	$\Delta G_{CET}^{(d)}$
	V vs. SCE		V vs. Ag/AgCl	V vs. Ag/AgCl	$\text{kJ mol}^{-1}$	$\text{kJ mol}^{-1}$
4-Cyano	2,11	CNBP		2,96	279	77,6
4,4'-Dichlor	2,02	DCIBP		2,86	286	61,3
4-Chlor	1,96	CIBP		2,80	287	54,1
4-Brom	1,95	BrBP		2,78	289	51,1
Biphenyl	1,91	BP	2,85	2,74	287	49,0
4-Methyl	1,80	MBP	2,60	2,62	289	35,6
4,4'-Dimethyl	1,69	DMBP	2,45	2,51	287	26,3
4-Methoxy	1,53	MOBP	2,20	2,34	290	6,8
4,4'-Dimethoxy	1,30	DMOBP	2,20	2,09	293	-19,9

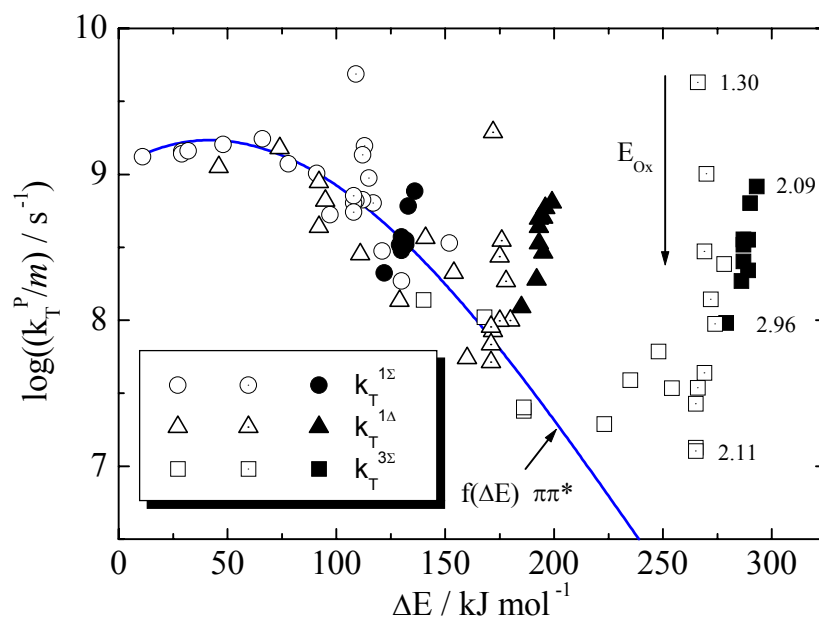
**Tabelle 4.6:** Oxidationspotentiale ( $E_{Ox}$ ) verschiedener Biphenyl- und Benzophenonderivate. (a) aus Referenz [43], (b) aus Referenz [105], (c) berechnet mit  $E_{Ox}(BP) = 0,70 + 1,07E_{Ox}(BD)$ , (d)  $\Delta G_{CET}$  für einen vollständigen Elektronentransfer in  $CCl_4$  berechnet sich über Gleichung 2.6 mit  $C = 0$ , siehe Text.

Dies bedeutet auch eine Korrelation zwischen den Oxidationspotentialen dieser Verbindungsreihen entsprechend der Substituentenvariation. Solch eine Korrelation wird tatsächlich zwischen den  $E_{Ox}$  Daten der Benzophenonderivate (gemessen in V vs. Ag/AgCl) und den  $E_{Ox}$  Daten der Biphenylderivaten (gemessen in V vs. SCE) [43] beobachtet. Die  $E_{Ox}$  Werte der +M substituierten der Benzophenone korrelieren linear

nach  $E_{\text{Ox}}(\text{BP}, \text{V vs. AgCl}) = 0,70 + 1,07E_{\text{Ox}}(\text{BD})$  (V vs. SCE) mit den entsprechend +M substituierten Biphenylen. Diese Beziehung wurde dazu verwendet, um mit den  $E_{\text{Ox}}$  Werten der substituierten Biphenylderivate (BD) die  $E_{\text{Ox}}$  Daten der substituierten Benzophenone (BP) zu berechnen. Die so ermittelten  $E_{\text{Ox}}$  Daten wurden zur Berechnung der  $\Delta G_{\text{CET}}$  Werte herangezogen. Die Kombination von  $E_{\text{Ox}}(\text{BP}, \text{V vs. AgCl})$  mit  $E_{\text{Red}}(\text{O}_2, \text{V vs. SCE})$  in Gleichung 2.6 führt zu einer zusätzlichen Verschiebung der  $\Delta G_{\text{CET}}$  Skala, die aber für die weitere Diskussion nicht wichtig ist.

### 4.2.3. Diskussion

Bei der Löschung von  $\pi\pi^*$  Triplettensensibilisatoren durch  $\text{O}_2$  findet man, wie bereits in 4.1 beschrieben wurde, einen über Encounter Komplexe erfolgenden Desaktivierungsmechanismus und einen Charge Transfer induzierte Desaktivierungsprozeß, der über Exciplexe verläuft. Dies scheint auch für  $\pi\pi^*$  Triplettzustände zuzutreffen. In der Abbildung 4.13 sind die multiplizitätsnormierten Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{T}}^{1\Sigma}$ ,  $k_{\text{T}}^{1\Delta}$  und  $k_{\text{T}}^{3\Sigma}/3 (= k_{\text{T}}^{\text{P}}/m)$  der Benzophenonderivate im halblogarithmischen Maßstab gegen die Überschussenergie  $\Delta E$  aufgetragen (gefüllte Symbole). Zusätzlich sind die entsprechenden Daten für die  $\text{T}_1(\pi\pi^*)$  Sensibilisatoren: Tetraphenylporphin, 9-Bromanthracen, Phenalenon, Phenazin, Acridin, Benzanthron, 9-Fluorenol, Durochinon, 2-Acetonaphthon, 4-Benzoylbiphenyl, Triphenylen (offene Symbole) aus Referenz [2] sowie die Daten der Biphenylderivate (gepunktete Symbole) aus Kapitel 4.1.1. und die empirische Kurve  $f(\Delta E)$  eingezeichnet. Die Daten für die Naphthaline und Fluorene wurden der besseren Übersichtlichkeit wegen fortgelassen.



**Abbildung 4.13:** Abhängigkeit von  $\log(k_T^P/m)$  von der jeweiligen Überschussenergie  $\Delta E$ . Die offenen Symbole stehen für eine Reihe von Triplettsensibilisatoren unterschiedlicher Struktur mit hohem Oxidationspotential und stark variierender Triplettenergie. Die offenen Symbole mit dem Punkt im Zentrum gehören zu einer Reihe von Biphenylderivaten mit stark variierendem Oxidationspotential und nahezu konstanter Triplettenergie. Die ausgefüllten Symbole stehen für die Benzophenonderivate. Die Zahlen bezeichnen die Maximal- und Minimalwerte der Oxidationspotentiale von Biphenyl- und Benzophenonderivaten.

Ähnlich wie im Fall der Biphenyl-derivate nehmen die Werte  $\log(k_T^{1\Sigma})$ ,  $\log(k_T^{1\Delta})$  und  $\log(k_T^{3\Sigma}/3)$  der Benzophenonderivate bei nahezu konstanter Triplettenergie mit abnehmendem  $E_{Ox}$  signifikant zu. Allerdings gibt es deutliche Unterschiede im Vergleich zu den Biphenyl-derivaten.

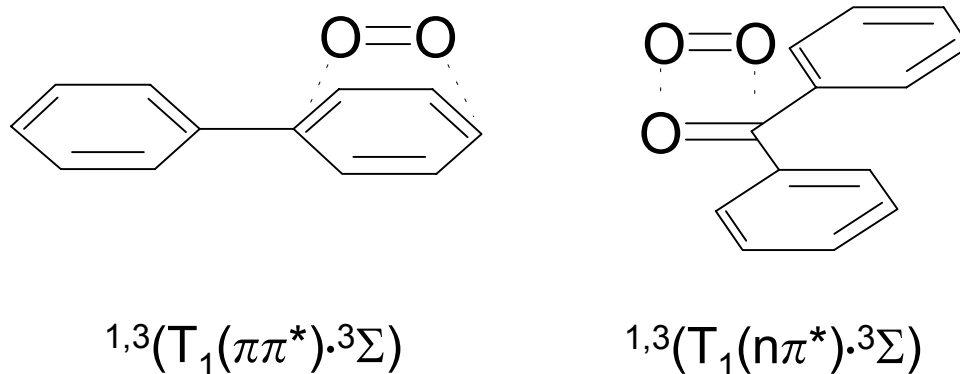
1. Trotz der größeren Variation von  $E_{Ox}$  bei den Benzophenonderivaten (2,09 bis 2,96 vs Ag/AgCl) für Benzophenonderivate im Vergleich zu den

Biphenylderivaten (1,30 bis 2,11 V vs SCE) und der noch größeren mittleren Triplettenergie von 287 gegenüber 268 kJ mol<sup>-1</sup> ergibt sich für die Benzophenonderivate eine viel kleinere Variation der Geschwindigkeitskonstanten mit E<sub>Ox</sub>.

2. Die Abstufung der Variation von  $k_T^{1\Sigma}$ ,  $k_T^{1\Delta}$ ,  $k_T^{3\Sigma}/3$  nimmt nur schwach mit steigendem  $\Delta E$  zu.
3. Die Werte von  $\log(k_T^{1\Sigma})$ ,  $\log(k_T^{1\Delta})$  und  $\log(k_T^{3\Sigma}/3)$  sind für jedes Benzophenonderivat von ähnlicher Größe.
4. Die  $\log(k_T^P/m)$  Daten der Benzophenonderivate mit den höchsten E<sub>Ox</sub> und den niedrigsten Charge Transfer Wechselwirkungen in <sup>1,3</sup>(T<sub>1</sub>·<sup>3</sup>Σ) Komplexen, liegen zum Teil weit oberhalb der empirischen Kurve f(ΔE) für T<sub>1</sub>(ππ\*) Sensibilisatoren.

Dieses auf den ersten Blick überraschend unterschiedliche Verhalten wird durch die im Vergleich zu den Biphenylderivaten andere elektronische und sterische Struktur der intermediären <sup>1,3</sup>(T<sub>1</sub>·<sup>3</sup>Σ) Komplexe der Benzophenone verursacht. In vergleichenden Untersuchungen der Charge Transfer induzierten Löschung von Triplettzuständen durch O<sub>2</sub>(<sup>3</sup>Σ<sub>g</sub><sup>-</sup>) mit der Charge Transfer induzierten Löschung von Singulett-Sauerstoff O<sub>2</sub>(<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>) durch die gleichen Sensibilisatoren im Singulettgrundzustand S<sub>0</sub> wurde kürzlich von uns entdeckt, daß beide Prozesse über einen gemeinsamen pCT Desaktivierungskanal verlaufen [47-49,90]. Dies wurde für die Reihen der Naphthalinderivate und der Biphenylderivate gefunden. Ein gemeinsamer pCT Kanal bedeutet, daß die Charge Transfer induzierte Desaktivierung über (T<sub>1</sub>·<sup>3</sup>Σ) oder (S<sub>0</sub>·<sup>1</sup>Δ) Komplexe von ähnlichen partiellem Charge Transfer Charakter und ähnlicher Struktur ablaufen. Informationen über die Natur der intermediären (S<sub>0</sub>·<sup>1</sup>Δ) pCT Strukturen von aromatischen Molekülen wurden durch die

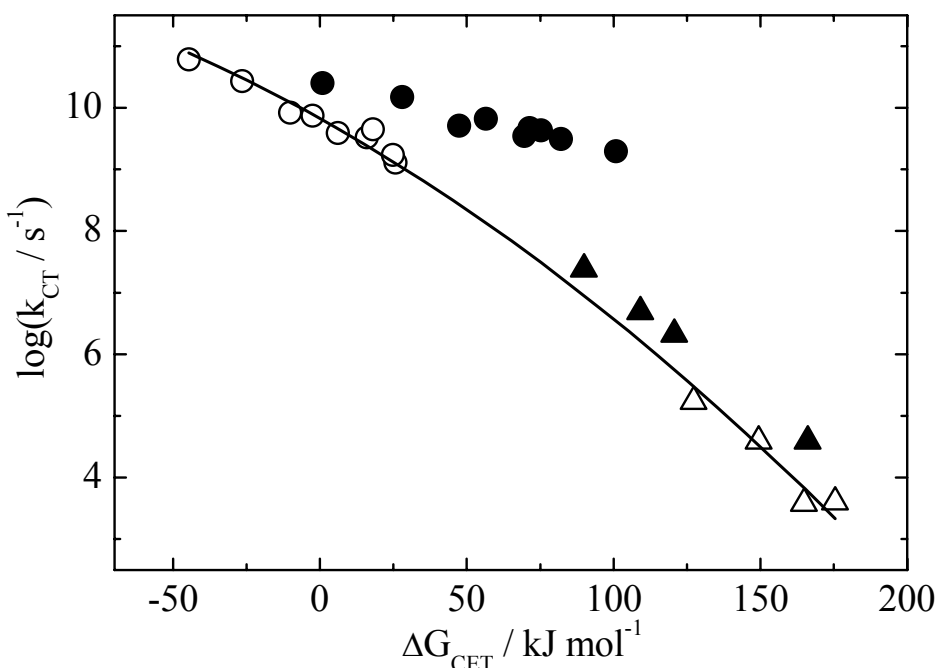
Untersuchung von chemischen Reaktionen von  $O_2(^1\Delta_g)$  mit aromatischen Verbindungen und über ab-initio-Rechnungen erhalten. Aubry et al. [109] stellten fest, daß ein Exciplex von  $O_2(^1\Delta_g)$  mit 1,4-Dimethylnaphthalin mit deutlichen Charge Transfer Wechselwirkungen zwischen  $O_2$  und dem dimethylsubstituierten aromatischen Ring des Naphthalinderivates als Intermediat auf dem Weg zur Bildung des 1,4-Endoperoxids angenommen werden kann. Bobrowski et al. [110] zeigten über ab-initio-Rechnungen, daß ein nicht substituierter Benzolring mit  $O_2(^1\Delta_g)$  eine supra-supra Charge Transfer Übergangsstruktur bildet. Es gibt also ausreichend Hinweise dafür, daß Strukturen, in denen die Sauerstoffatome von  $O_2$  mit zwei gegenüberliegenden Kohlenstoffatomen eines aromatischen Rings wechselwirken, zumindest für Naphthalin- und Biphenylderivate ( $T_1(\pi\pi^*)\cdot^3\Sigma$ ) und  $^1(S_0(\pi^2)\cdot^1\Delta)$  pCT Komplexen zugeschrieben werden können, Siehe Abbildung 4.14.



**Abbildung 4.14:** Wahrscheinliche Struktur intermediäre angeregte Komplexe mit  $O_2(^3\Sigma_g^-)$  für Biphenyl und Benzophenon.

Es ist höchst bemerkenswert, daß für Benzophenonderivate kein gemeinsamer pCT Desaktivierungskanal für die Desaktivierung von  $T_1(n\pi^*)$  durch  $O_2$  bzw  $O_2(^1\Delta_g)$  durch

$S_0(n^2)$  gefunden wurde [105]. Dies wird in Abbildung 4.15 demonstriert. Die offenen Symbole gehören zu den Biphenylen und zeigen die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten  $k_{CT}$  der Charge Transfer induzierten Löschung von  $T_1$  durch  $O_2$  (Kreise) und der Charge Transfer induzierten Löschung von  $O_2(^1\Delta_g)$  durch Grundzustandsmoleküle (Dreiecke) in einer logarithmischen Darstellung gegen  $\Delta G_{CET}$ . Die Daten der Benzophenone werden durch die gefüllten Symbole dargestellt.

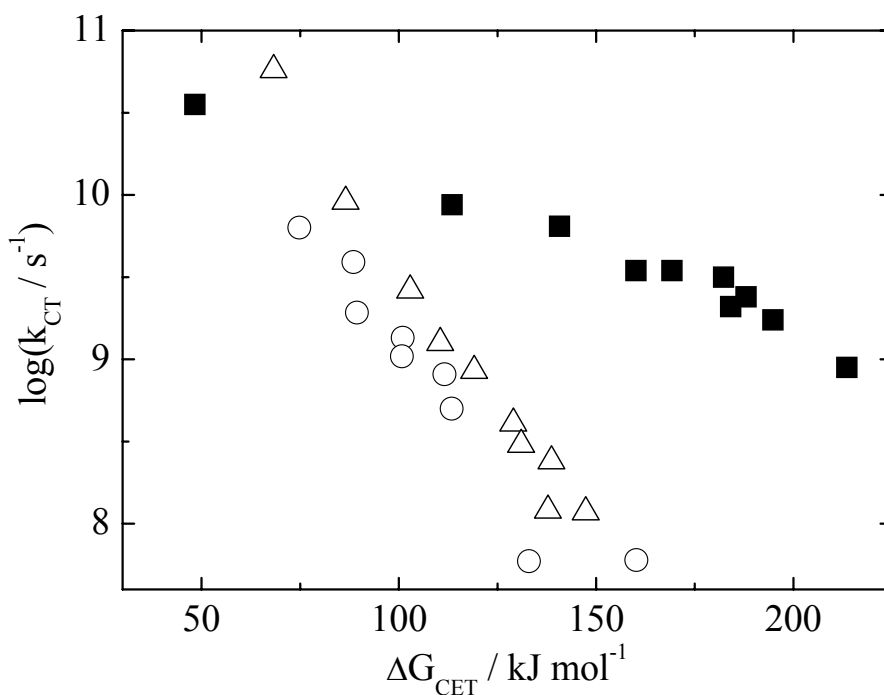


**Abbildung 4.15:** Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten der Charge Transfer induzierten Desaktivierung von  $T_1$  durch  $O_2(^3\Sigma_g^-)$  (Kreise) und der Charge Transfer induzierten Desaktivierung von  $O_2(^1\Delta_g)$  durch  $S_0$  (Dreiecke) von der Änderung der Freien Enthalpie  $\Delta G_{CET}$  für eine Reihe von Biphenylderivaten (offene Symbole) und Benzophenonderivaten (ausgefüllte Symbole) in Dichlormethan [105].

Eine durchgehende gemeinsame Korrelation wird nur für die Biphenyle gefunden. Zwar verläuft die Korrelation der Geschwindigkeitskonstanten der Charge Transfer



induzierten  $O_2(^1\Delta_g)$  Löschung durch Benzophenonderivate mit sehr niedrigem  $E_{Ox}$  mit  $\Delta G_{CET}$  wie die entsprechende Korrelation der Biphenylderivate (Dreiecke) siehe Abbildung 4.15. Dies trifft aber nicht zu für die Korrelation der Geschwindigkeitskonstante der Charge Transfer induzierten Sauerstoff Löschung von  $T_1(n\pi^*)$  Benzophenonderivaten (Kreise). Die Geschwindigkeitskonstanten der Benzophenonderivate liegen bei großem  $\Delta G_{CET}$  weit oberhalb der entsprechenden Korrelation der  $T_1(\pi\pi^*)$  Biphenylderivate. Dies wird auch in Abbildung 4.16 an Hand der Abhängigkeit von  $\log(k_{CT})$  von  $\Delta G_{CET}$  für die  $T_1$  Löschung durch  $O_2$  in Tetrachlorkohlenstoff für die  $n\pi^*$  und  $\pi\pi^*$  Sensibilisatoren deutlich.

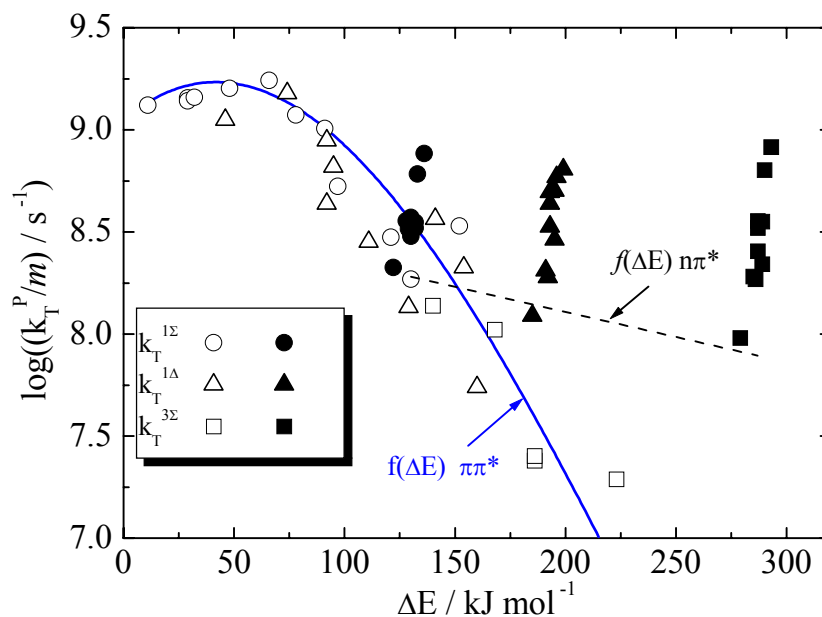


**Abbildung 4.16:** Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten der Charge Transfer induzierten Desaktivierung von  $T_1$  durch  $O_2(^3\Sigma_g^-)$  von der Freien Enthalpie  $\Delta G_{CET}$ , für eine Reihe von Biphenylderivaten (offene Dreiecke), Naphthalinderivaten (offene Kreise) und Benzophenonderivaten (ausgefüllte Quadrate) in Tetrachlorkohlenstoff [105].

Man beobachtet eine starke Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von  $\Delta G_{\text{CET}}$  für Biphenyle bzw. Naphthaline und eine schwache Abhängigkeit für Benzophenone. Die Gründe für diese Unterschiede sind in den strukturellen Unterschieden zwischen den Komplexen mit  $n\pi^*$  und  $\pi\pi^*$  Konfiguration zu suchen. Aus der gemeinsamen  $\Delta G_{\text{CET}}$  Abhängigkeit der  $\log(k_{\text{CT}})$  Werte für die Löschung von  $T_1(n\pi^*)$  durch  $O_2(^3\Sigma_g^-)$  und  $O_2(^1\Delta_g)$  durch die Grundzustandsmoleküle der Biphenyle und Naphthaline wurde geschlossen, daß beide Desaktivierungsprozesse über pCT Komplexe mit supra-supra Struktur, wie in Abbildung 4.14 gezeigt, verlaufen. Aus der gemeinsamen  $\Delta G_{\text{CET}}$  Abhängigkeit der  $\log(k_{\text{CT}})$  Werte für die Löschung von  $O_2(^1\Delta_g)$  durch Benzophenone und Naphthaline wurde geschlossen, daß eine supra-supra Struktur für den pCT Komplex ( $S_0\cdot^1\Delta$ ) auch für die Benzophenone wahrscheinlich ist. Die völlig verschiedene Korrelation von  $\log(k_{\text{CT}})$  mit  $\Delta G_{\text{CET}}$  für die Löschung von  $T_1$  angeregten Benzophenonen, durch  $O_2(^3\Sigma_g^-)$ , siehe Abbildung 4.15 und 4.16, zeigt jedoch, daß hier eine andere Struktur für den  $(T_1(n\pi^*)\cdot^3\Sigma)$  Komplex vorliegen muß, als für den  $(T_1(\pi\pi^*)\cdot^3\Sigma)$  supra-supra Komplex. Da die Anregung des  $T_1$  Zustandes von Benzophenon auf der Carbonylgruppe lokalisiert ist, ist eine Vierzentren-Struktur, bei der  $O_2$  in paralleler Anordnung zur Carbonylgruppe liegt, viel wahrscheinlicher für  $(T_1(n\pi^*)\cdot^3\Sigma)$  pCT Komplexe, als eine supra-supra Struktur, mit delokalierter Anregung wie bei  $(T_1(\pi\pi^*)\cdot^3\Sigma)$  pCT Komplexen von Biphenylderivaten, siehe Abbildung 4.14. Diese Erkenntnis ist für die weitere Interpretation der vorliegende Ergebnisse der Benzophenonderivate von großer Bedeutung. Es kann angenommen werden, daß die Desaktivierung von angeregten  $^{1,3}(T_1(\pi\pi^*)\cdot^3\Sigma)$  Komplexen durch  $ic$  unter Erhaltung der supra-supra Struktur, zu den Komplexen  $^1(S_0\cdot^1\Sigma)$ ,  $^1(S_0\cdot^1\Delta)$  oder  $^3(S_0\cdot^3\Sigma)$  führt. Da die O-O Bindungslänge nur leicht zwischen  $1.21 \text{ \AA}$  ( $^3\Sigma$ ),  $1.22 \text{ \AA}$  ( $^1\Delta$ )

und 1.23 Å ( $^1\Sigma$ ) variiert [8] und nur eine geringe Änderung der Bindungslängen während der  $\pi\pi^* \rightarrow \pi^2$  Desaktivierung des Aromaten erwartet wird, ist dementsprechend mit nur kleinen strukturellen Änderungen während des ic von supra-supra ( $T_1(\pi\pi^*)\cdot^3\Sigma$ ) Komplexen zu rechnen. Dies ist auch der Grund, warum die empirische Kurve  $f(\Delta E)$  für  $T_1(\pi\pi^*)$  Sensibilisatoren, die die Überschußenergieabhängigkeit von  $\log(F'(\Delta E))$  reflektiert, immer noch recht steil verläuft. Dagegen muß für das ic von Vierzentren  $^{1,3}(T_1(n\pi^*)\cdot^3\Sigma)$  Komplexen mit wesentlich größeren strukturellen Veränderungen gerechnet werden. Es ist bekannt, daß sich die Längen aller drei Bindungen des Kohlenstoffatoms der Carbonylgruppe von Benzophenonen während der Desaktivierung  $n\pi^* \rightarrow n^2$  stark ändern [111]. Deshalb läßt sich die Desaktivierung von  $^{1,3}(T_1(n\pi^*)\cdot^3\Sigma)$  Komplexen qualitativ am besten mit gegeneinander verschobenen Potentialkurven von oberem und niedrigerem Zustand beschrieben, was einer schwächeren Abhängigkeit von  $\log(F'(\Delta E))$  von der Überschußenergie entspricht.

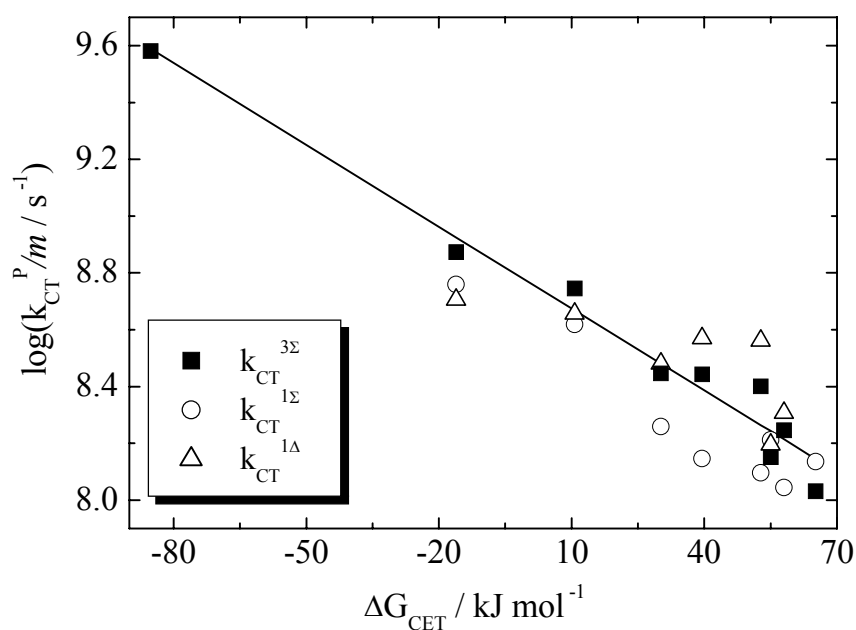
Für CNBP kann wegen des besonders hohen Oxidationspotentials ( $E_{Ox} = 2,96$  V vs Ag/AgCl) mit nur vernachlässigbaren Charge Transfer Wechselwirkungen in  $^{1,3}(T_1(n\pi^*)\cdot^3\Sigma)$  Komplexen gerechnet werden. Deshalb können die  $\log(k_T^P/m)$  Werte von CNBP als grobe Näherung für die Funktion  $f(\Delta E)$  verwendet werden, die die Überschußenergieabhängigkeit des ic von  $^{1,3}(T_1(n\pi^*)\cdot^3\Sigma)$  nCT Komplexen beschreibt. Diese Funktion ist versuchsweise als Gerade in Abbildung 4.17 eingezeichnet und zeigt tatsächlich eine viel schwächere Überschußenergieabhängigkeit. Die starke Veränderung von Bindungslängen in der Vierzentren-Komplexstruktur während des ic von  $^{1,3}(T_1(n\pi^*)\cdot^3\Sigma)$  Komplexen wird daher als Hauptgrund für die veränderte Abhängigkeit von  $\log(k_T^P/m)$  von  $\Delta E$  betrachtet.



**Abbildung 4.17:** Abhängigkeit von  $\log(k_T^P/m)$  von der Überschussenergie  $\Delta E$ . Die offenen Symbole stehen für eine Reihe von Tripletsensibilisatoren unterschiedlicher Struktur mit hohem Oxidationspotential und stark variierender Triplettenergie (mit  $\Delta E \leq 220 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Die ausgefüllten Symbole stehen für die Benzophenonderivate. Die durchgezogene Kurve repräsentiert die Funktion  $f(\Delta E)$  für  $T_1(\pi\pi^*)$  Sensibilisatoren und die gestrichelte Gerade die Funktion  $f(\Delta E)$  für  $T_1(n\pi^*)$ .

Die Gerade  $f(\Delta E) = 8,60 - 0,00246\Delta E$  der Abbildung 4.17 wurde nun dazu verwendet, um die Werte von  $k_{\Delta E}^{1\Sigma}$ ,  $k_{\Delta E}^{1\Delta}$  und  $k_{\Delta E}^{3\Sigma}/3$  für Benzophenonderivaten abzuschätzen. Man erhält mit dem Mittelwert der Triplettenergien der Benzophenone  $E_T = 287 \text{ kJ mol}^{-1}$  und mit den resultieren Überschussenergien  $\Delta E_{1\Sigma} = 130$ ,  $\Delta E_{1\Delta} = 193$  und  $\Delta E_{3\Sigma} = 287 \text{ kJ mol}^{-1}$  die Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\Delta E}^P/m$  des nCT Kanals zu  $k_{\Delta E}^{1\Sigma} = 1,9 \times 10^8$ ,  $k_{\Delta E}^{1\Delta} = 1,3 \times 10^8$  und  $k_{\Delta E}^{3\Sigma}/3 = 7,8 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ . Durch Subtraktion dieser Werte von den jeweiligen  $k_T^P/m$  Werten ermittelt man die Geschwindigkeitskonstanten  $k_{CT}^{1\Sigma}$ ,  $k_{CT}^{1\Delta}$  und  $k_{CT}^{3\Sigma}/3$  der

Bildung  $O_2(^1\Sigma_g^+)$ ,  $O_2(^1\Delta_g)$  und  $O_2(^3\Sigma_g^-)$  des pCT Kanals. Die Fehler der Differenzen  $\log(k_{CT}^P/m)$  nehmen mit steigendem  $E_{Ox}$  zu und sind für  $k_{CT}^{1\Sigma}$  und  $k_{CT}^{1\Delta}$  wegen der kleineren Charge Transfer Wechselwirkungen etwas größer als für  $k_{CT}^{3\Sigma}/3$ . In Abbildung 4.18 sind alle  $\log(k_{CT}^P/m)$  Werte für  $k_{CT}^P/m > 8 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$  zusammen mit dem  $\log(k_{CT}^{3\Sigma}/3)$  Wert für 4-Aminobenzophenon (AMBP) im halblogarithmischen Maßstab gegen  $\Delta G_{CET}$  dargestellt. Schweitzer et al. [90,105] haben für AMBP ( $E_T = 282 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $E_{Ox} = 1,26 \text{ vs Ag/AgCl}$ ) in  $CCl_4$  für  $k_T^Q = 1,0 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$  und  $S_\Delta = 0,26$  gemessen, woraus sich  $k_{CT}^{3\Sigma}/3 = 3,90 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$  und  $(k_{CT}^{1\Sigma} + k_{CT}^{1\Delta}) = 4,11 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$  ergeben. Die Daten von  $\log(k_{CT}^{3\Sigma}/3)$  korrelieren linear mit  $\Delta G_{CET}$ . Der lineare Fit in der Abbildung 4.18 ergibt eine Geradengleichung von  $f(\Delta G_{CET}) = 8,77 - 0,0096\Delta G_{CET}$ .

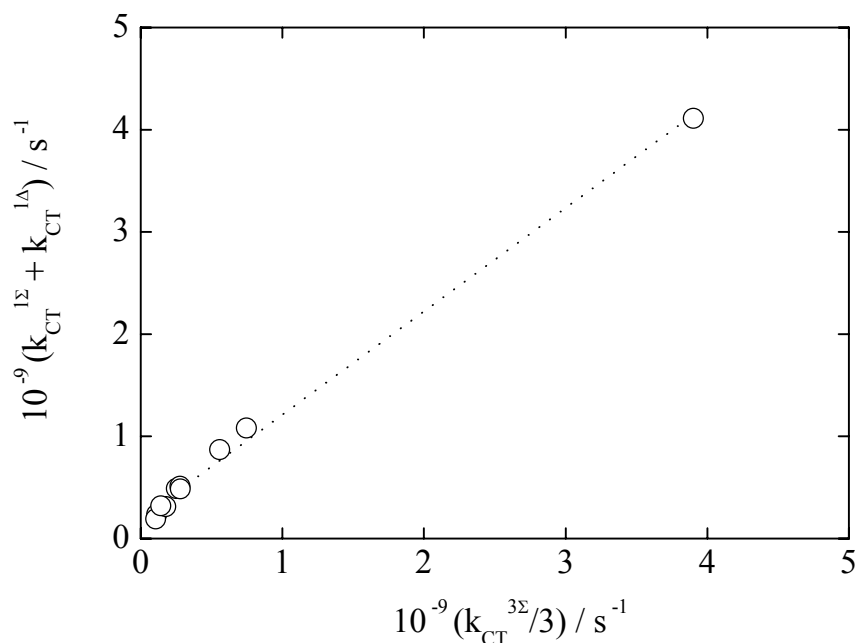


**Abbildung 4.18:** Abhängigkeit von  $\log(k_{CT}^P/m)$  von  $\Delta G_{CET}$  für die Benzophenonderivate. Die lineare Anpassung beschreibt die  $\log(k_{CT}^{3\Sigma}/3)$ -Werte mit Steigung:  $-0,0096 \pm 0,0006 \text{ mol kJ}^{-1}$  und Ordinatenabschnitt:  $8,77 \pm 0,09$ .

Wenn man den Wert von AMBP nicht berücksichtigt, erhält man fast die gleichen Werte für die Steigung (-0,0098) und den Ordinatenabschnitt (8,74). Das bedeutet, daß die Korrelation sich über einen breiten  $\Delta G_{\text{CET}}$  Bereich erstreckt. Nur geringe Veränderungen der Auftragung von  $\log(k_{\text{CT}}^{\text{P}}/m)$  gegen  $\Delta G_{\text{CET}}$  werden beobachtet, wenn eine steiler abnehmende Funktion  $f(\Delta E)$  für die Überschußenergieabhängigkeit von  $\log(F'(\Delta E))$  für das ic der  ${}^{1,3}(\text{T}_1(\text{n}\pi^*)\cdot{}^3\Sigma)$  nCT Komplexe verwendet wird als die in Abbildung 4.17. Die Daten von  $\log(k_{\text{CT}}^{1\Sigma})$  und  $\log(k_{\text{CT}}^{1\Delta})$  korrelieren scheinbar in ähnlicher Stärke mit  $\Delta G_{\text{CET}}$  wie  $\log(k_{\text{CT}}^{3\Sigma}/3)$ . Die entsprechende lineare Korrelation für die  $\text{T}_1(\pi\pi^*)$  Biphenyle ist  $f(\Delta G_{\text{CET}}) = 7.45 - 0.033\Delta G_{\text{CET}}$ . Die Steigung der Korrelation der  $\text{T}_1(\text{n}\pi^*)$  Sensibilisatoren ist also um den Faktor 3 kleiner, als die der  $\text{T}_1(\pi\pi^*)$  Sensibilisatoren, was auf deutlich schwächere Charge Transfer Wechselwirkungen in  ${}^{1,3}(\text{T}_1(\text{n}\pi^*)\cdot{}^3\Sigma)$  pCT Komplexen hinweist. Dieses Ergebnis ist nicht überraschend, wenn man sich überlegt, daß der Effekt von Elektronendonator- oder Elektronakzeptorsubstituenten nur dann groß sein kann, wenn sie direkt an das elektronisch angeregte Reaktionszentrum gebunden sind. Dies ist bei der supra-supra Struktur von  ${}^{1,3}(\text{T}_1(\pi\pi^*)\cdot{}^3\Sigma)$  pCT Komplexen von Biphenyl Derivaten der Fall, nicht aber bei der Vierzentern-Struktur von lokal angeregten  ${}^{1,3}(\text{T}_1(\text{n}\pi^*)\cdot{}^3\Sigma)$  pCT Komplexen von Benzophenonen.

Als eine Folge der kleineren Charge Transfer Wirkung auf die Gesamtgeschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{T}}^{1\Sigma}$  und  $k_{\text{T}}^{1\Delta}$  ist die Streuung der  $\log(k_{\text{CT}}^{1\Sigma})$  und  $\log(k_{\text{CT}}^{1\Delta})$  Daten in Abbildung 4.18 größer, als die für  $\log(k_{\text{CT}}^{3\Sigma}/3)$ . Dennoch liegen diese Werte nicht weit von der Geraden  $f(\Delta G_{\text{CET}})$ . Die Vermutung liegt nahe, daß für einen gegebenen Sensibilisator  $k_{\text{CT}}^{1\Sigma} + k_{\text{CT}}^{1\Delta}$  etwa so groß ist wie  $k_{\text{CT}}^{3\Sigma}/3$ . Abbildung 4.19 zeigt die Auftragung von  $k_{\text{CT}}^{1\Sigma} + k_{\text{CT}}^{1\Delta}$  gegen  $k_{\text{CT}}^{3\Sigma}/3$ . In dieser

Abbildung sind auch die Werte  $(k_{CT}^{1\Sigma} + k_{CT}^{1\Delta}) = 4,11 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$  und  $k_{CT}^{3\Sigma}/3 = 3,90 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$  für AMBP berücksichtigt [90].



**Abbildung 4.19:** Lineare Korrelation von  $(k_{CT}^{1\Sigma} + k_{CT}^{1\Delta})$  mit  $(k_{CT}^{3\Sigma}/3)$  für die Benzophenonderivate.

Ohne die Werte für AMBP erhält man eine lineare Korrelation mit der Steigung 1,35, mit AMBP wird die Steigung des Fits Eins. Dies bedeutet, daß  $k_{CT}^{1\Sigma} + k_{CT}^{1\Delta} \approx k_{CT}^{3\Sigma}/3$  auch für die Benzophenonderivate gilt, was dem spinstatistischen Verhältnis 1:3 der Effizienzen der Desaktivierung durch den Singulett- und Triplett pCT Kanal entspricht. Genau dieses Ergebnis wurde für die Biphenyl Naphthalin und Fluoren  $T_1(\pi\pi^*)$  Sensibilisatoren, siehe Kapitel 4.1.2., gefunden. Die genauere Betrachtung der Abbildung 4.18 zeigt, daß für die meisten Benzophenonderivate  $k_{CT}^{1\Delta}$  größer ist, als  $k_{CT}^{1\Sigma}$ , obwohl die Überschußenergie  $\Delta E_{1\Delta} = E_T - E_\Delta$  immer größer ist als  $\Delta E_{1\Sigma} = E_T - E_\Sigma$ . Für die  $T_1(\pi\pi^*)$  Sensibilisatoren wie Naphthalin-, Biphenyl- und

Fluoren Reihen war  $k_{CT}^{1\Delta} < k_{CT}^{1\Sigma}$  im Einklang mit der Energielückenbeziehung gefunden worden. Der Verstoß der  $T_1(n\pi^*)$  Ketone gegen diese Beziehung scheint die Spekulation von Bodesheim und anderen zu bestätigen [2], wonach die Änderung des Bahndrehimpuls beim Einzentren-Orbitalsprung des angeregten Elektrons am Carbonylsauerstoffatom im  $n\pi^* \rightarrow n^2$  Übergang an die simultane Änderung des Bahndrehimpuls beim  ${}^3\Sigma \rightarrow {}^1\Delta$  Übergang von  $O_2$  angekoppelt und dabei den  ${}^1(T_1(n\pi^*) \cdot {}^3\Sigma) \rightarrow {}^1(S_0(n^2) \cdot {}^1\Delta)$  Übergang verstärkt. Ein solcher verstärkender Kopplungseffekt ist für den konkurrierenden  ${}^1(T_1(n\pi^*) \cdot {}^3\Sigma) \rightarrow {}^1(S_0(n^2) \cdot {}^1\Sigma)$  Übergang nicht möglich, da sich Bahndrehimpuls von  $O_2$  beim  ${}^3\Sigma \rightarrow {}^1\Delta$  Übergang nicht ändert.

Die Abweichung der Gesamtgeschwindigkeitskonstanten  $k_T^{1\Delta}$  der Benzophenone zu größeren Werten als den nach der Energielückenbeziehung  $f(\Delta E)$  für  $T_1(\pi\pi^*)$  Sensibilisatoren berechneten Werten von  $k_T^{1\Delta}$ , ist jedoch zum größten Teil auf eine strukturelle Besonderheit der  $(T_1(n\pi^*) \cdot {}^3\Sigma)$  Komplexe zurückzuführen. Wie die vorangegangene Diskussion gezeigt hat, ist die Desaktivierung von  $(T_1(n\pi^*) \cdot {}^3\Sigma)$  Komplexen durch  $ic$  mit viel größeren strukturellen Veränderungen verbunden, als die Desaktivierung der  ${}^{1,3}(T_1(\pi\pi^*) \cdot {}^3\Sigma)$  Komplexe. Dies führt zu einer wesentlich schwächer mit der Überschußenergie variierenden Energielückenbeziehung  $f(\Delta E)$  für  ${}^{1,3}(T_1(n\pi^*) \cdot {}^3\Sigma)$  Komplexe und damit im Vergleich zu den  ${}^{1,3}(T_1(\pi\pi^*) \cdot {}^3\Sigma)$  Komplexen zu deutlich größeren Geschwindigkeitskonstanten des  $ic$  im Bereich hoher Überschußenergien, d. h. für  $k_T^{1\Delta}$  und  $k_T^{3\Sigma}$ . Der wesentliche Grund für das unterschiedliche Verhalten von  $T_1(n\pi^*)$  und  $T_1(\pi\pi^*)$  Zuständen bei der Löschung durch  $O_2$  liegt also hauptsächlich in den Unterschieden der elektronischen Konfiguration der Tripletzustände, die zu unterschiedlichen molekulare Strukturen der  ${}^{1,3}(T_1 \cdot {}^3\Sigma)$  Komplexe (Vierzentren gegen supra-supra Struktur) führen.



## 5. ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit wurde der Einfluß der Variation des Oxidationspotentials und der Elektronenkonfiguration ( $\pi\pi^*$  gegen  $n\pi^*$ ) auf die zur Löschung von angeregten Tripletzuständen durch  $O_2$  führenden Prozesse untersucht. Bei ausreichender Tripletenergie werden neben dem Grundzustand des ursprünglich angeregten Sensibilisators in Konkurrenz  $O_2(^1\Sigma_g^+)$  und  $O_2(^1\Delta_g)$  Singulett-Sauerstoff sowie  $O_2(^3\Sigma_g^-)$  Grundzustandssauerstoff gebildet.

Frühere Untersuchungen in diesem Arbeitskreis hatten gezeigt, daß es für  $\pi\pi^*$  Tripletzustände zwei Desaktivierungskanäle gibt, die beide zu  $O_2(^1\Sigma_g^+)$ ,  $O_2(^1\Delta_g)$  und  $O_2(^3\Sigma_g^-)$  führen. Der eine geht von den bei der Löschung zunächst gebildeten  $^{1,3}(T_1\cdot^3\Sigma)$  Encounter Komplexen ohne Charge Transfer Stabilisierung aus (nCT). Diese befinden sich in einem vollständig eingestellten spinstatistischen Gleichgewicht, aus dem durch innere Konversion in niedrigere Komplexzustände die Desaktivierung erfolgt. Ein gemeinsames Energielückengesetz  $f(\Delta E)$  und damit letztlich die Tripletenergie des Sensibilisators bestimmt die Größe der Geschwindigkeitskonstanten der zu  $O_2(^1\Sigma_g^+)$ ,  $O_2(^1\Delta_g)$  und  $O_2(^3\Sigma_g^-)$  führenden Prozesse in diesem nCT Kanal. Für Sensibilisatoren mit hohem Oxidationspotential und vernachlässigbaren Charge Transfer Wechselwirkungen ist dies der einzige Desaktivierungsprozeß. Mit zunehmender Charge Transfer Wechselwirkung, also mit abnehmendem Oxidationspotential und/oder zunehmender Tripletenergie, wird ein zweiter Desaktivierungskanal geöffnet, der über  $^{1,3}(T_1\cdot^3\Sigma)$  Komplexe mit Charge Transfer Stabilisierung (pCT) also über Exciplexe führt. Die Exciplexbildung ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt im pCT Kanal.

Zur Verbreitung der Datenbasis den  $T_1(\pi\pi^*)$  Sensibilisatoren wurde in dieser Arbeit eine Reihe von mit elektronenziehenden bzw. elektronenschiebenden Gruppen substituierten Fluorenen studiert, bei denen im wesentlichen nur das Oxidationspotential variiert, während die Triplettenergien weitgehend konstant bleiben. Die mit den Fluorenen erhaltenen Ergebnisse bestätigen das bisher erarbeitete Zweikanal-Desaktivierungsmodell. Insbesondere wird auch das spinstatistische Gewicht von 1:3 für die Bildung von Singulett zu Triplett-Sauerstoff im Exciplex-Kanal gefunden, das nur mit einem relativ langsamen  ${}^1(T_1 \cdot {}^3\Sigma) \leftrightarrow {}^3(T_1 \cdot {}^3\Sigma)$  isc Gleichgewicht konsistent ist. Dieses Ergebnis widerspricht der früheren Annahme, wonach ein effizientes isc Gleichgewicht nur zwischen  ${}^{1,3}(T_1 \cdot {}^3\Sigma)$  Exciplexen, nicht aber zwischen  ${}^{1,3}(T_1 \cdot {}^3\Sigma)$  Encounter-Komplexen existieren soll.

In der vorliegenden Arbeit wird ein Modell für die  ${}^1(T_1 \cdot {}^3\Sigma) \leftrightarrow {}^3(T_1 \cdot {}^3\Sigma)$  angeregten Komplexe vorgeschlagen, das in einfacher Weise erklärt, warum das isc zwischen Encounter-Komplexen von Sensibilisator und  $O_2$  schneller ist, als das zwischen den entsprechenden Exciplexen. Die weitere Analyse der Fluoren-Daten zeigt, daß neben dem Oxidationspotential und der Triplettenergie des Sensibilisators auch dessen Struktur die Geschwindigkeitskonstanten beeinflussen kann, allerdings weitaus schwächer als die beiden ersten Einflußgrößen.

Mit den Messungen der Geschwindigkeitskonstanten  $k_T^{1\Sigma}$ ,  $k_T^{1\Delta}$  und für  $k_T^{3\Sigma}$  der zu  $O_2({}^1\Sigma_g^+)$ ,  $O_2({}^1\Delta_g)$  und  $O_2({}^3\Sigma_g^-)$  führenden Prozesse für die unterschiedlich substituierten Benzophenonderivate wurde erstmals eine quantitative Untersuchung der Löschung von  $n\pi^*$  angeregten Triplettzuständen durch  $O_2$  durchgeführt. Obwohl für die Benzophenone eine stärkere Variation des Oxidationspotentials bei nahezu konstanter Triplettenergie erreicht werden konnte, wurde im Vergleich zu den  $\pi\pi^*$  Triplett-Sensibilisatoren eine wesentlich schwächere Variation von  $k_T^{1\Sigma}$ ,  $k_T^{1\Delta}$  und für

$k_T^{3\Sigma}$  beobachtet. Gleichzeitig liegen die Werte von  $k_T^{1\Sigma}$ ,  $k_T^{1\Delta}$  und für  $k_T^{3\Sigma}$  der Benzophenone mit vernachlässigbarer Charge Transfer Wechselwirkung weit von der für  $\pi\pi^*$  Triplettensensibilisatoren gefundenen Energielückenbeziehung  $f(\Delta E)$ .

Offenbar gilt für  $n\pi^*$  Triplettensensibilisatoren eine andere Energielückenbeziehung  $f(\Delta E)$ , die viel schwächer von  $\Delta E$  abhängt. Es konnte gezeigt werden, daß die schwächere Überschußenergieabhängigkeit mit der unterschiedlichen Struktur der  $^{1,3}(T_1 \cdot ^3\Sigma)$  Komplexe zusammenhängt. Für  $^{1,3}(T_1(n\pi^*) \cdot ^3\Sigma)$  ist eine Vierzentren Struktur, bei der die beiden Sauerstoffatome des  $O_2$  Moleküls parallel und benachbart zu den beiden Atomen der angeregten Carbonyl Gruppe liegen, sehr wahrscheinlich. Bei der Desaktivierung der Carbonyleinheit ändern sich die Bindungslängen der Vierzentrenstruktur stark, was einem Übergang zwischen versetzten Potentialkurven mit schwacher Energieabhängigkeit der Franck-Condon Faktoren entspricht. Für  $^{1,3}(T_1(\pi\pi^*) \cdot ^3\Sigma)$  Komplexe ist eine supra-supra Struktur anzunehmen, bei der die beiden Sauerstoffatome des  $O_2$  Moleküls mit gegenüberliegenden Kohlenstoffatomen eines angeregten aromatischen Rings wechselwirken. Bei der Desaktivierung des aromatischen Rings ändern sich die Bindungslängen nur wenig, so daß man von einem Übergang zwischen übereinander liegenden Potentialkurven mit stärkerer Energieabhängigkeit der Franck-Condon Faktoren sprechen kann. Dies ist der eigentliche Grund für die verschiedenen Energielückenbeziehungen  $f(\Delta E)$  und  $f(\Delta E)$  bei der Löschung von  $\pi\pi^*$  und  $n\pi^*$  Triplettensensibilisatoren durch  $O_2$ .

Die Variation des Oxidationspotentials und damit der Stärke der Charge Transfer Wechselwirkungen in den  $^{1,3}(T_1 \cdot ^3\Sigma)$  Komplexen wird durch unterschiedliche Substitution von aromatischen Ringen mit elektronenziehenden oder elektronenschiebenden Gruppen bewirkt. Da die aromatischen Ringe bei den

$n\pi^*$  Tripletsensibilisatoren im Gegensatz zu den  $\pi\pi^*$  Tripletsensibilisatoren nicht Bestandteil des elektronisch angeregten Zentrums sind, fallen die Charge Transfer Effekte bei den  $n\pi^*$  Tripletsensibilisatoren deutlich schwächer aus als bei den  $\pi\pi^*$  Tripletsensibilisatoren. Damit konnte in der vorliegenden Arbeit erstmals eine konsistente Begründung für das unterschiedliche Verhalten von  $n\pi^*$  und  $\pi\pi^*$  Tripletsensibilisatoren bei der Löschung durch  $O_2$  gegeben werden.

**6. LITERATUR**

- [1] Brauer, H. D., Wagener, H., Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 79, 597, **1975**.
- [2] Bodesheim, M., Schütz, M., Schmidt, R., Chem. Phys. Letters, 221, 7, **1994**.
- [3] McGarvey, D. J., Szekeres, P. G., Wilkinson, F., Chem. Phys. Lett., 199, 314, **1992**.
- [4] Wilkinson, F., Abdel-Shafi, A. A., J. Phys. Chem. A, 103, 5425, **1999**.
- [5] Schmidt, R., Shafii, F., Schweitzer, C., Abdel-Shafi, A. A., Wilkinson, F., J. Phys. Chem. A, 105, 1811, **2001**.
- [6] Schmidt, R., Shafii, F., J. Phys. Chem. A, 105, 8871, **2001**.
- [7] Kasha, M., in: Singlet Oxygen, Vol. 1, A. A. Frimer (Hrsg.), CRC Press Boca Raton, **1985**.
- [8] Herzberg, G., Molecular Spectra and Molecular Structure, I. Spectra of Diatomic Molecules, 2<sup>nd</sup> Edition, Van Nostrand Reinhold, New York **1950**.
- [9] Weller, A., Pure Appl. Chem., 81, 1861, **1977**.
- [10] Klessinger, M., Michl, J., Lichtabsorption und Photochemie organische Moleküle, VCH, Weinheim, **1989**.
- [11] Badger, R. M., Wright, A. C., Whitlock, R. F., J. Chem. Phys., 43, 4345, **1965**.
- [12] Ogilby, P. R., Acc. Chem. Res. 32, 512, **1999**.
- [13] Scurlock, R. D., Ogilby, P. R., J. Phys. Chem. 91, 4599, **1987**.
- [14] Scurlock, R. D., Nonell, S. E., Braslavsky, P. R., Ogilby, P. R., J. Phys. Chem. 99, 3521, **1995**.
- [15] Long, C., Kearns, D. R., J. Chem. Phys. 59, 5729, **1973**.
- [16] Fink, E. H., Setzer, K. D., Wildt, J., Ramsay, D. A., Vervloet, M., Intern. J. Quant. Chem. 39, 287, **1991**.

- [17] Minaev, B. F., Zh. Prikl. Spektrosk., 42, 766, **1985**.
- [18] Minaev, B. F., Lunell, S., Kobzev, G. I., J. Mol. Struct. (THEOCHEM), 284, 1, **1993**.
- [19] Losev, A. P., Nichiporovich, I. N., Byteva, I. M., Drozdov, N. N., Al Jghgmi, I. F., Chem. Phys. Lett. 181, 45, **1991**.
- [20] Bilski, P., Holt, R. N., Chignell, C. F., J. Photochem. Photobiol. A, Chem. 243, 109, **1997**.
- [21] Poulsen, T. D., Ogilby, P. R., Mikkelsen, K. V., J. Phys. Chem. A, 9829, 102, **1998**.
- [22] Schmidt, R., Afshari, E., J. Phys. Chem. 94, 4377, **1990**.
- [23] Darmanyan, A. P., J. Phys. Chem. A, 102, 9833, **1998**.
- [24] Schmidt, R., Bodesheim, M., J. Phys. Chem. 15919, 99, **1995**.
- [25] Schmidt, R., Shafii, F., Hild, M., J. Phys. Chem. A, 103, 2599, **1999**.
- [26] Merkel, P. B., Kearns, D. R., Chem. Phys. Lett., 12, 120, **1971**.
- [27] Ogilby, P.R., Foote, C. S., J. Am. Chem. Soc. 105, 3423, **1983**.
- [28] Rodgers, M. A. J., J. Am. Chem. Soc., 105, 6201, **1983**.
- [29] Hurst, J. R., Schuster, G. B., J. Am. Chem. Soc., 105, 5756, **1983**.
- [30] Schmidt, R., Brauer, H. D., J. Am. Chem. Soc., 109, 6976, **1987**.
- [31] Schmidt, R., J. Am. Chem. Soc., 111, 6983, **1989**.
- [32] Schmidt, R., Afshari, E., Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 96, 788, **1992**.
- [33] Egorov, S. Y., Kamalov, V. F., Koroteev, N. I.; Krasnovsky, A. A., Toleutaev, B. N., Zinukov, S. V., Chem. Phys. Lett., 163, 421, **1989**.
- [34] Afshari, E., Schmidt, R., Chem. Phys. Lett., 184, 128, **1991**.
- [35] Schmidt, R., Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 96, 794, **1992**.
- [36] Hild, M., Schmidt, R., J. Phys. Chem., 103, 6091, **1999**.

- [37] Scurlock, R. D., Wang, B., Ogilby, P. R., *J. Am. Chem. Soc.* 118, 388, **1996**.
- [38] Bodesheim, M., Schmidt, R., *J. Phys. Chem., A*, 101, 5672, **1997**.
- [39] a) Young, R. H., Martin, R. L., *J. Am. Chem. Soc.*, 94, 5183, **1972**.  
b) Furukawa, K., Ogryzlo, E. A., *J. Photochem.*, 1, 163, **1972/1973**.
- [40] Young, R. H., Martin, R. L., Feriozi, D., Brewer, D., Kayser, R., *Photochem. Photobiol.*, 17, 233, **1973**.
- [41] Wilkinson, F., McGarvey, D. J., Olea, A. F., *J. Phys. Chem.*, 98, 3762, **1994**.
- [42] Wilkinson, F., Helman, W. P., Ross, A. B., *J. Phys. Chem. Ref. Data*. Vol. 24, No 2, 663, **1995**.
- [43] Wilkinson, F., Abdel-Shafi, A. A., *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 5509, **1997**.
- [44] Darmanyan, A. P., Jenks, W. S., Jardon, P., *J. Phys. Chem., A*, 102, 7420, **1998**.
- [45] Ouannes, C., Wilson, T., *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 6528, **1968**.
- [46] Ogryzlo, E. A., Tang, C. W., *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 5034, **1970**.
- [47] Mehrdad, Z., Diplomarbeit, Universität Frankfurt, **1999**.
- [48] Schweitzer, C., Mehrdad, Z., Shafii, F., Schmidt, R., *J. Phys. Chem. A*, 105, 5309, **2001**.
- [49] Schweitzer, C., Mehrdad, Z., Shafii, F., Schmidt, R., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3, 3095, **2001**.
- [50] Rehm, D., Weller, A., *Isr. J. Chem.* 8, 259, **1970**.
- [51] Foote, C. S., Denny, R. W., *J. Am. Chem. Soc.* 90, 6233, **1968**.
- [52] Farmilo, A.; Wilkinson, F., *Photochem. Photobiol.*, 18, 447, **1973**.
- [53] Schmidt, R., Bodesheim, M., *J. Phys. Chem. A*, 102, 4769, **1998**.
- [54] Schmidt, R., Bodesheim, M., *Chem. Phys. Lett.*, 213, 111, **1993**.

- [55] Gijzeman, O. L. J., Kaufman, F., Porter, G., *J. Chem. Soc. Faraday Trans II*, 69, 708, **1973**.
- [56] Gijzeman, O. L. J., Kaufman, F., *J. Chem. Soc. Faraday Trans II*, 69, 721, **1973**.
- [57] Garner, A. Wilkinson, F. *Chem. Phys. Lett.*, 45, 432, **1977**.
- [58] Wilkinson, F., McGarvey, D. J., Olea, A. F., *J. Phys. Chem.*, 98, 3762, **1994**.
- [59] Olea, A. F., Wilkinson, F., *J. Phys. Chem.* 99, 4518, **1995**.
- [60] Grewer, C., Brauer, H. D., *J. Phys. Chem.*, 98, 4230, **1994**.
- [61] McLean, A. J., Rodgers, M. A. J., *J. Am. Chem. Soc.*, 115, 4786, **1993**.
- [62] McLean, A. J., Rodgers, M. A. J., *J. Am. Chem. Soc.*, 115, 9874, **1993**.
- [63] Darmanyan, A. P., Lee, W., Jenks, W. S., *J. Phys. Chem., A*, 103, 2705, **1999**.
- [64] Abdel-Shafi, A. A., Beer, P. D., Mortimer, R. J., Wilkinson, F., *J. Phys. Chem. A*, 104, 192, **2000**.
- [65] Abdel-Shafi, A. A., Wilkinson, F., *J. Phys. Chem. A*, 104, 5747, **2000**.
- [66] Abdel-Shafi, A. A., Wilkinson, F., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 4, 248, **2002**.
- [67] Herbrich, R.P., Dissertation, Universität Frankfurt, **2001**.
- [68] Wirp, C., Dissertation, Universität Frankfurt, **1996**.
- [69] Schütz, M., Dissertation, Universität Frankfurt, **1996**.
- [70] Wagner, P. J., Thomas, M. J., Puchalski, A. E., *J. Am. Chem. Soc.*, 108, 7739, **1986**.
- [71] Yu, W., Pellegrino, F., Grant, M., Alfano, R. R., *J. Chem. Phys.*, 67, 1766, **1977**.
- [72] Grewer, C. T., Dissertation, Universität Frankfurt, **1993**.
- [73] Hild, M., Dissertation, Universität Frankfurt, **1995**.
- [74] Schmidt, R., Bodesheim, M., *J. Phys. Chem.* 98, 2874, **1994**.



- [75] Schmidt, R., Tanielian, C., Dunsbach, R., Wolff, C., *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.*, 79, 11, **1994**.
- [76] Chou, P. T., Wei, G. T., Lin, C. H., Wei, C. Y., Chang, C. H., *J. Am. Chem. Soc.*, 118, 3031, **1996**.
- [77] Weldon, D., Wang, B., Poulsen, T. D., Mikkelsen, K. V., Ogilby, P. R., *J. Phys. Chem.*, 102, 1498, **1998**.
- [78] Murov, L. S., Carmichael I., Hug, G. L., *Handbook of Photochemistry*, 2nd ed., Marcel Dekker, New York, **1993**.
- [79] Kearns, D.R., Khan, A.U., *Photochem. Photobiol.*, 10, 193, **1969**.
- [80] Kawaoka, K., Khan, A.U., Kearns, D.R., *J. Chem. Phys.*, 46, 1842, **1967**.
- [81] Kawaoka, K., Khan, A.U., Kearns, D.R., *J. Chem. Phys.*, 47, 1883, **1967**.
- [82] Siebrand, W., Williams, D.F., *J. Chem. Phys.*, 46, 403, **1967**.
- [83] Siebrand, W., *J. Chem. Phys.*, 47, 2411, **1967**.
- [84] Siebrand, W., Williams, D. F., *J. Chem. Phys.*, 49, 1860, **1968**.
- [85] Grewer, C., Brauer, H. D., *J. Phys. Chem.*, 97, 5001, **1993**.
- [86] Rehm, D., Weller, A., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 73, 835, **1969**.
- [87] Wagner, P. J., Leavitt, R. A., *J. Am. Chem. Soc.*, 95, 3669, **1973**.
- [88] Loutfy, R. O., Dogra, S. K., Yip, R. W., *Can. J. Chem.*, 79, 342, **1979**.
- [89] Mattay, J., Gersdorf, J., Buchkremer, K., *Chem. Ber.*, 120, 307, **1987**.
- [90] Schweitzer, C., *Dissertation, Universität Frankfurt*, **2001**.
- [91] Abdel-Shafi, A. A., Worrall, D. R., Wilkinson, F., *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, 142, 133, **2001**
- [92] Bendig, J., Schmidt, R., Brauer, H. D., *Chem. Phys. Lett.*, 202, 535, **1993**.
- [93] Nau, W. M., Scaiano, J. C., *J. Phys. Chem.*, 100, 11360, **1996**.
- [94] Chattopadhyay, S. K., Kumar, C. V., Das, P. K., *J. Photochem.*, 30, 81, **1985**.

- [95] Gorman, A. A., Rodgers, M. A. J., *J. Am. Chem. Soc.*, 108, 5074, **1986**.
- [96] Redmond, R. W., Braslavsky, S. E. *Chem. Phys. Lett.*, 148, 523, **1988**.
- [97] Darmanyan, A. P., Foote, C. S., *J. Phys. Chem.*, 96, 3723, **1992**.
- [98] Darmanyan, A. P., Foote, C. S., *J. Phys. Chem.*, 97, 4573, **1993**.
- [99] Darmanyan, A. P., Foote, C. S., *J. Phys. Chem.*, 97, 5032, **1993**.
- [100] Wang, B., Ogilby, P. R., *J. Photochem. Photobiol. A, Chem.*, 90, 85, **1995**.
- [101] Netto-Ferreira, J. C., Scaiano, J. C., *Photochem. Photobiol.*, 54, 17, **1991**.
- [102] El-Sayed, M. A. *J. Chem. Phys.*, 41, 2462, **1964**.
- [103] Turro, N. J., *Modern molecular photochemistry*, Benjamin/Cummings, Menlo Park, **1978**.
- [104] Porter, G.; Suppan, P. *Trans. Faraday Soc.*, 61, 1664, **1965**.
- [105] Schweitzer, C., Mehrdad, Z., Noll, A., Grabner, E. W., Schmidt, R., *Helv. Chim. Acta*, 84, 2493, **2001**.
- [106] Weller, A., *Z. Phys. Chem. Neue Folge*, 133, 93, **1982**.
- [107] Kadish, K. M., Morrison, M. M., *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 3326, **1976**.
- [108] Leung, H. K., Zhang, G. Z., Gan, W. X., Chan, Y. Y., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 20, **1987**.
- [109] Aubry, J. M., Mandard-Cazin, B., Rougee, M., Bensasson, R. V., *J. Am. Chem. Soc.*, 136, 9159, **1995**.
- [110] Bobrowski, M., Liwo, A., Oldziej, S., Jeziorek D., Ossowski, T., *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 8112, **2000**.
- [111] Kamei, S., Sato, T., Mikami, N., Ito, M., *J. Phys. Chem*, 90, 5615, **1986**.

**7. VERZEICHNIS DER SYMBOLE**

$O_2(^3\Sigma_g^-)$	Grundzustandssauerstoff
$O_2(^1\Delta_g)$	Erster angeregter Singulettzustand des Sauerstoffmoleküls
$O_2(^1\Sigma_g^+)$	Zweiter angeregter Singulettzustand des Sauerstoffmoleküls
$a$	Effizienz der direkten Bildung von $O_2(^1\Sigma_g^+)$
$a^{\text{PHE}}$	Effizienz $a$ des Phenalenons
$a^{\text{SEN}}$	Effizienz $a$ des Sensibilisators
$b$	Effizienz der direkten Bildung von $O_2(^1\Delta_g)$
B	Benzol
BP	Benzophenon
$c$	Lichtgeschwindigkeit
C	Coulombterm
CT	Charge Transfer
C-H <sub>al</sub>	Aliphatische Kohlenstoff-Wasserstoff Bindung
C-H <sub>ar</sub>	Aromatische Kohlenstoff-Wasserstoff Bindung
$\Delta E$	Überschußenergie (Energiedifferenz)
$\Delta E_{\text{ST}}$	Energiedifferenz zwischen $S_1$ und $T_1$
$[^1\Delta_g](t)$	Zeitabhängigkeit der Gesamtkonzentration von $O_2(^1\Delta_g)$
$[^1\Delta_g]_{\text{DIR}}$	Konzentration des direkt gebildeten $O_2(^1\Delta_g)$
$[^1\Delta_g]_{\text{INDIR}}$	Konzentration des über $O_2(^1\Sigma_g^+)$ indirekt gebildeten $O_2(^1\Delta_g)$
$\Delta G_{\text{CET}}$	Freie Reaktionsenthalpie für einen vollständigen Elektronentransfer
$\Delta G^\#$	Freie Aktivierungsenthalpie
$E_T$	Triplettenenergie
$E_{\text{Ox}}$	Oxidationspotential

---

$E_{\text{Red}}$	Reduktionspotential
$E_{\Delta}$	Anregungsenergie von $\text{O}_2(^1\Delta_g)$
$E_{\Sigma}$	Anregungsenergie von $\text{O}_2(^1\Sigma_g^+)$
et	Energietransfer
e-v	Umwandlung elektronischer Energie in Schwingungsenergie (electronic to vibrational)
$E_{\text{XY}}$	Streckschwingungsenergie der terminalen Bindung X-Y
FC	Frank-Condon-Faktor
$f^{\text{SEN}}$	Ausbeute der Besetzung des $T_1$ -Zustands des Sensibilisators
$f_{\Sigma}^{\text{SEN,B}}$	Effizienz der Löschung von $\text{O}_2(^1\Sigma_g^+)$ durch das Additiv Benzol in Sensibilisatorlösung
$f_{\Sigma}^{\text{PHE,B}}$	Effizienz der Löschung von $\text{O}_2(^1\Sigma_g^+)$ durch das Additiv Benzol in Phenalenonlösung
Ge	Germaniumdiode
$G(t)$	Apparatefunktion bei Messung mit der Germaniumdiode
h	Plancksches Wirkungsquantum
HV	Hochspannungsversorgung
ic	Innere Konversion (internal conversion)
isc	Interkombination (intersystem crossing)
IF	Interferenzfilter
InGaAs	Indium-Galium-Arsenid Diode
$I_{765}(t)$	Zeitaufgelöste Gesamtemission der Probe ohne Löscher Benzol bei 765 nm
$I_{1930}$	Integrales Fluoreszenzsignal bei 1930 nm
$I_p(t)$	Phosphoreszenzsignal des Sensibilisators

---

$I_{765}^Q(t)$	Zeitaufgelöste Emission der Probe mit Löscher Benzol
$I_{1275}^{MAX}$	Maximum der Emission bei 1275 nm
$k_{CT}$	Geschwindigkeitskonstante der Charge Transfer induzierten Löschung
$k_{CT}^P$	Geschwindigkeitskonstante der Bildung von $O_2$ im Produktzustand P im pCT Kanal
$k_{CT}^{1\Sigma}$	Geschwindigkeitskonstante der Charge Transfer induzierten Bildung des $O_2(^1\Sigma_g^+)$ -Zustands
$k_{CT}^{1\Delta}$	Geschwindigkeitskonstante der Charge Transfer induzierten Bildung des $O_2(^1\Delta_g)$ -Zustands
$k_{CT}^{3\Sigma}$	Geschwindigkeitskonstante der Charge Transfer induzierten Bildung des $O_2(^3\Sigma_g^-)$ -Zustands
$k_{\Delta E}^P$	Geschwindigkeitskonstante der Bildung von $O_2$ im Produktzustand P im nCT Kanal
$k_{\Delta E}^{1\Sigma}$	Geschwindigkeitskonstante der Überschußenergie-abhängigen Bildung von $O_2(^1\Sigma_g^+)$
$k_{\Delta E}^{1\Delta}$	Geschwindigkeitskonstante der Überschußenergie-abhängigen Bildung von $O_2(^1\Delta_g)$
$k_{\Delta E}^{3\Sigma}$	Geschwindigkeitskonstante der Überschußenergie-abhängigen Bildung von $O_2(^3\Sigma_g^-)$
$k_D$	Gesamtgeschwindigkeitskonstante der Desaktivierung der Stoßkomplexe
$k_d$	Geschwindigkeitskonstante der e-v Desaktivierung durch das Lösungsmittel
$k_{diff}$	Diffusionskontrollierte Geschwindigkeitskonstante

$k_{\text{diff}}$	Geschwindigkeitskonstante der Dissoziation von Stoßkomplexen in die Edukte
$k_{\text{et}}$	Geschwindigkeitskonstante des Triplett-Triplett-Energietransfers
$K_{\text{GD}}$	Apparatekonstante für die Messung mit der Germanium Diode
$k_{\text{ic}}$	Geschwindigkeitskonstante einer inneren Konversion
$k_{\text{isc}}$	Geschwindigkeitskonstante einer Interkombination
$K_{\text{InGaAs}}$	Apparatekonstante für die Messung mit der Indium-Galium-Arsenid Diode
$K_{\text{PM}}$	Apparatekonstante für die Messung mit der Photomultiplier
$k_{\text{T}}$	Geschwindigkeitskonstante der Desaktivierung des Triplettzustands des Sensibilisators
$k_{\text{T}}^{\text{P}}$	Gesamtgeschwindigkeitskonstante der Bildung von $\text{O}_2$ im Produktzustand P aus $^{1,3,5}(\text{T}_1, ^3\Sigma)$ Komplexen
$k_{\text{T}}^{\text{P}}/m$	Multiplizitätsnormierte Geschwindigkeitskonstante der Bildung der Produkte
$k_{\text{T}}^{1\Delta}$	Gesamtgeschwindigkeitskonstante der Bildung von $\text{O}_2(^1\Delta_{\text{g}})$
$k_{\text{T}}^{3\Sigma}$	Gesamtgeschwindigkeitskonstante der Bildung von $\text{O}_2(^3\Sigma_{\text{g}}^-)$
$k_{\text{T}}^{1\Sigma}$	Gesamtgeschwindigkeitskonstante der Bildung von $\text{O}_2(^1\Sigma_{\text{g}}^+)$
$k_{\text{T}}^{\text{Q}}$	Experimentelle Geschwindigkeitskonstante der Löschung von $\text{T}_1$ durch $\text{O}_2$
$k_{1\Sigma \rightarrow 3\Sigma}$	Geschwindigkeitskonstante der Phosphoreszenz $\text{O}_2(^1\Sigma_{\text{g}}^+ \rightarrow ^3\Sigma_{\text{g}}^-)$
$k_{1\Delta \rightarrow 3\Sigma}$	Geschwindigkeitskonstante der Phosphoreszenz $\text{O}_2(^1\Delta_{\text{g}} \rightarrow ^3\Sigma_{\text{g}}^-)$
$k_{1\Sigma \rightarrow 1\Delta}$	Geschwindigkeitskonstante der Fluoreszenz $\text{O}_2(^1\Sigma_{\text{g}}^+ \rightarrow ^1\Delta_{\text{g}})$
$\Lambda$	Bahndrehimpulsquantenzahl
$m$	Multiplizität

---

$n$	Berechnungsindex
$N_A$	Avogadro Konstante
nCT	Encounter Komplexe ohne Charge Transfer Charakter
$N_{XY}$	Anzahl terminaler Bindungen X-Y pro Molekül
OS	Oszillograph
OV	Operationsverstärker
$P$	Bulk-Polarisierbarkeit
PAC	Photoakustische Kalorimetrie
pCT	Exciplexe mit partieller Charge Transfer Charakter
PF1	Präexponentieller Faktor 1 ( $= I_{1275}^{\text{Max}}$ )
PF2	Präexponentieller Faktor 2 ( $= K_{GD} a_{QT} [S_1]_0$ )
PHE	Phenalenon
PM	Photomultiplier
Q	Löscher
$Q_\Delta$	Gesamtquantenausbeute der Bildung von $O_2(^1\Delta_g)$
$Q_T$	Quantenausbeute der Bildung des Triplettzustandes
S	Gesamtspin
SCE	Gesättigte Kalomel Elektrode
Si	Energiemessung
$S_1$	Niedrigster angeregter Singulettzustand des Sensibilisators
$S_\Delta$	Gesamteffizienz der Bildung von Singulett-Sauerstoff $O_2(^1\Delta_g)$
$S_\Delta^{\text{SEN}}$	Gesamteffizienz der Bildung von Singulett-Sauerstoff $O_2(^1\Delta_g)$ durch den Sensibilisator
SEN	Sensibilisator
t	Zeit

$t_0$	Zeitnullpunkt
$T_1$	Niedrigster angeregter Triplettzustand des Sensibilisators
TF	Transmissionsfilter
TFA	$\alpha,\alpha,\alpha$ -Trifluoracetophenon
$\tau$	Lebensdauer
$\tau_{\text{enc}}$	Lebensdauer von Encounter Komplex
$\tau_T^0$	Triplettlebensdauer des Sensibilisators in Lösung
$\tau_\Delta$	Lebensdauer von $O_2(^1\Delta_g)$
$\tau_\Sigma$	Lebensdauer von $O_2(^1\Sigma_g^+)$
$\tau_T$	Triplettlebensdauer des Sensibilisators in luftgesättigter Lösung
$\tau_T^{\text{SEN1,SEN2}}$	Triplettlebensdauer des Sekundärsensibilisators in luftgesättigter Lösung
$\tau_\Sigma^{\text{SEN}}$	Lebensdauer von $O_2(^1\Sigma_g^+)$ in der Lösung mit Sensibilisator
$\tau_\Sigma^{\text{PHE}}$	Lebensdauer von $O_2(^1\Sigma_g^+)$ in der Lösung mit Phenalenon
$\tau_\Sigma^{\text{SEN,B}}$	Lebensdauer von $O_2(^1\Sigma_g^+)$ in der Lösung mit Sensibilisator und 7 Vol% Benzol
$\tau_\Sigma^{\text{PHE,B}}$	Lebensdauer von $O_2(^1\Sigma_g^+)$ in der Lösung mit Phenalenon und 7 Vol% Benzol
$^1(T_1 \cdot ^3\Sigma)$	Singulett Stoßkomplex
$^3(T_1 \cdot ^3\Sigma)$	Tripletts Stoßkomplex
$^5(T_1 \cdot ^3\Sigma)$	Quintett Stoßkomplex



## **Lebenslauf**

*Familiennamen:* Mehrdad

*Vorname:* Zahra

*Geboren:* 07.04.1961 in Ghazvin/Iran

*Grundschule:* 1967-1971

*Orientierungsschule:* 1971-1974

*Gymnasium:* 1974-1978

*Abitur:* 1979 (Fachrichtung: Experimentelle Wissenschaften und Mathematik) in Ghazvin/Iran

*Studium:* 1982-1987 (Fachrichtung: Statistik und Medizinische Dokumentation) an der Shahid Beheshti Universität in Teheran

*Einreise in die BRD:* 1988

*Deutschkurs und Studienkolleg:* 1988-1989 bei der Universität des Saarlandes

*Studium:* 1990-1999 (Fachrichtung: Chemie) an der Johann Wolfgang Goethe Universität in Frankfurt am Main

*Beginn der Dissertation:* 1999 bei Prof. Dr. Reinhard Schmidt am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Frankfurt am Main