

Licht-induzierte Transferprozesse in Lösung



DISSERTATION ZUR ERLANGUNG DES DOKTORGRADES
DER NATURWISSENSCHAFTEN (DR. RER. NAT.)
DER FAKULTÄT CHEMIE UND PHARMAZIE
DER UNIVERSITÄT REGENSBURG

vorgelegt von

Sebastian Bergwinkl

aus Landshut

im Jahr 2022

Promotionsgesuch eingereicht am: 08.11.2022

Die Arbeit wurde angeleitet von:

Prof. Dr. Bernhard Dick und Prof. Dr. Patrick Nürnberger

Danksagung

Zuallererst möchte ich Herrn Prof. Dr. Bernhard Dick und Prof. Dr. Patrick Nürnberger dafür danken, dass sie mir ermöglichten unter ihrer Leitung zu promovieren. Beiden bin ich sehr dankbar für die Betreuung und das, was ich in den letzten Jahren gelernt habe.

Herrn Fabian Brandl möchte ich für die gute Betreuung während meines Forschungspraktikums und meiner Masterarbeit sowie seiner anhaltenden Hilfsbereitschaft und der ausgezeichneten Zusammenarbeit am Anfang meiner Promotion danken.

Herrn Dr. Roger-Jan Kutta möchte ich für die vielen hilf- und lehrreichen Diskussionen sowie die Unterstützung in allen Projekten und Messungen, insbesondere auch dem „Thiophen-Helicene-Projekt“, danken. Auch möchte ich mich für die praktische Unterstützung in Vielerlei Hinsicht bedanken.

Frau Carina Allacher möchte ich für die vielen Gespräche und Diskussionen sowie die schöne Zeit gemeinsam im Büro danken.

Herrn Johannes Fischer möchte ich für die vielen ermunternden und freundschaftlichen Gespräche in jeglicher Lage danken.

Herrn Dr. Stefan Fuchs möchte ich für das freundschaftliche Arbeitsklima und die Hilfsbereitschaft danken.

Frau Karina Heilmeier möchte ich vor allem auch für ihr großes Engagement im Rahmen ihrer Bachelorarbeit und ihres Forschungspraktikums danken.

Herrn Stephan Muth möchte ich für seine freundlich und unterstützende Art danken. Besonders möchte ich mich auch für das Korrekturlesen meiner Arbeit und die zahlreichen Verbesserungsvorschläge bedanken.

Herrn Marcel Fischer danke ich für die gute Zusammenarbeit, sowohl während seines Forschungspraktikums, als auch anschließend während seiner Masterarbeit und Promotion. Außerdem bin ich ihm auch für das Korrekturlesen von Teilen meiner Arbeit dankbar.

Ich möchte auch „meinen“ anderen Forschungspraktikanten, insbesondere Kilian Höcherl und Gabriel Mayer, für die gute Zusammenarbeit danken.

Herrn Florian Schlaghauser sei gedankt für die hilfreichen und interessanten Diskussionen.

Frau Madlene von Sanden will ich für ihre Unterstützung und die gute Zusammenarbeit im Laboralltag und im Rahmen der Praktikumsvorbereitung danken.

Auch den weiteren Laboranten Frau Gabriele Alder, Herrn Joachim Herman und Frau Birte Höing will ich für die Zusammenarbeit danken.

Frau Andrea Nömeier möchte ich herzlichst für das Kümern um alle bürokratischen Angelegenheiten danken.

Herrn Klaus Ziereis möchte ich für die Unterstützung in IT-Angelegenheiten danken.

Herrn Dr. Marsel Shafikov und Herrn Dr. Rafał Czerwieniec möchte ich besonders auch für die Unterstützung bei Emissionsmessungen danken.

Ich möchte mich auch bei allen weiteren derzeitigen sowie ehemaligen Mitgliedern des Lehrstuhls für die Unterstützung und angenehme Arbeitsatmosphäre bedanken: Prof. Dr. Alkwin Slenczka, Kevin Artmann, Josephine Babel, Sebastian Bösl-Bichlmeier, Niklas Gessner, Daniel Grenda, Thomas Rittner, Sylvia Schlöglmann, Svenja Wortmann, Dr. Larisa Mataranga-Popa, Dr. Luis Lustres, Dr. Kathrin Magerl, Dr. Alexander Schinabeck, Dr. Thomas Hofbeck, Dr. Uwe Faltermeier, Dr. Ivan Stambolić und Magdalena Luger

Allen Mitarbeitern der feinmechanischen Werkstatt als auch der elektronischen Werkstatt und der Glasbläserei möchte ich für die schnelle und akkurate Umsetzung von meinen Projekten und Reparaturen danken. Diese gute Zusammenarbeit ermöglichte erst viele Projekte.

Herrn Dr. Florian Wissner, Frau Dr. Nele Berg und Frau Prof. Dr. Ruth Gschwind möchte ich neben allen anderen, die an gemeinsamen Publikationen beteiligt waren, für die gute Zusammenarbeit danken.

Herrn Dr. Gilbert Nöll möchte ich für die Einführung in die Elektrochemie danken.

Herrn Dr. Uwe Kensy werde ich dankbar für viele lehrreiche und interessante Gespräche während meiner Masterarbeit und am Anfang meiner Promotion in Erinnerung halten.

Auch möchte ich mich beim GRK 1626 „Chemical Photocatalysis“ und dessen Mitgliedern bedanken.

Kapitel 4 dieser Arbeit wurde erst durch die Bereitstellung von 6-Iodo-naphtho[2,1-b:7,8-b']bis[1]benzothiophen durch Merck ermöglicht. Daher geht mein Dank an Merck für die Überlassung der Substanz und die Freigabe zur Veröffentlichung.

Vielen Dank!

Veröffentlichungen

Teile dieser Arbeit wurden bereits in folgender Publikation veröffentlicht:

- Fabian Brandl, Sebastian Bergwinkl, Carina Allacher und Bernhard Dick. »Consecutive Photoinduced Electron Transfer (conPET): The Mechanism of the Photocatalyst Rhodamine 6G«. In: *Chemistry – A European Journal* 26.35 (Mai 2020), S. 7946–7954. DOI: 10.1002/chem.201905167

Weitere Publikationen, die nicht Teil dieser Arbeit sind:

- Nele Berg, Sebastian Bergwinkl, Patrick Nuernberger, Dominik Horinek und Ruth M. Gschwind. »Extended Hydrogen Bond Networks for Effective Proton-Coupled Electron Transfer (PCET) Reactions: The Unexpected Role of Thiophenol and Its Acidic Channel in Photocatalytic Hydroamidations«. In: *Journal of the American Chemical Society* 143.2 (Jan. 2021), S. 724–735. DOI: 10.1021/jacs.0c08673
- Marcelo Alves Fávaro, Daniel Ditz, Jin Yang, Sebastian Bergwinkl, Ashta C. Ghosh, Michael Stammmler, Chantal Lorentz, Jérôme Roeser, Elsje Alessandra Quadrelli, Arne Thomas, Regina Palkovits, Jérôme Canivet und Florian M. Wieser. »Finding the Sweet Spot of Photocatalysis A Case Study Using Bipyridine-Based CTFs«. In: *ACS Applied Materials & Interfaces* 14.12 (März 2022), S. 14182–14192. DOI: 10.1021/acsami.1c24713

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	ix
1. Vorwort	1
2. Materialien und Methoden	5
2.1. Photophysikalische Grundlagen	5
2.2. Instrumenteller Aufbau	7
2.2.1. Absorption	7
2.2.1.1. Zeitaufgelöste Absorption im s bis h-Bereich	8
2.2.1.2. Transiente Absorption mit Streak-Kamera	8
2.2.1.3. Transiente Absorption im fs-Bereich	9
2.2.1.4. Aufbau zur Messung der transienten Absorption im μ s-Bereich	10
2.2.2. Emissionsmessungen	11
2.2.3. Elektrochemie	11
2.2.4. Schrittweise Beleuchtung von $\text{Mo}(\text{CO})_6$ -Lösungen	11
2.3. Auswertung	12
2.3.1. TCSPC-Daten	12
2.3.2. Vorbereitung der Daten aus der fs-TA	12
2.3.3. Analyse von 2D-Daten	13
2.3.3.1. Linearkombination bekannter Spektren	14
2.3.3.2. Multiexponentieller globaler Fit	14
2.3.3.3. Self-Model	15
2.4. Verwendete Chemikalien	15
2.5. Spektren der verwendeten LEDs	17
2.6. Sauerstoffausschluss	19
2.7. Erzeugung des neutralen Rhodamin-Radikals	19
2.8. Aktinometer	20
2.9. Quantenmechanische Rechnungen	20
3. Photoredoxkatalysator Rhodamin 6G	21
3.1. Einleitung	21
3.2. Neutrales Rhodaminradikal	23
3.3. Rhodamine in basischen Bedingungen	31
3.3.1. Säure-Base-Gleichgewichte in nicht-wässrigen Lösungsmitteln	31

3.3.2.	Rhodamin 6G	31
3.3.2.1.	Methanol als Lösungsmittel	35
3.3.2.2.	Einfach deprotonierte Form R6G1	35
3.3.2.3.	Zweifach deprotonierte Form R6G2 ⁻	44
3.3.2.4.	Radikal R6G [•]	45
3.3.3.	Andere Rhodamine	46
3.3.3.1.	Rhodamin 3B und B	48
3.3.3.2.	Rhodamin 700	50
3.4.	Consecutive Photoinduced Electron Transfer (conPET): Der Mechanismus des Photokatalysators Rhodamin 6G	54
3.4.1.	Ergebnisse	54
3.4.1.1.	Transiente Absorption im fs-Bereich ohne Substrat	54
3.4.1.2.	Transiente Absorption im fs-Bereich mit Substrat	56
3.4.2.	Auswertung und Diskussion	58
3.5.	Zusammenfassung	62
4.	Helicene	63
4.1.	Einleitung	63
4.2.	Dehalogenierung	65
4.3.	ISC-Rate und Triplett-Ausbeute	65
4.4.	Emission und Triplett-Lebensdauer	69
4.5.	Zusammenfassung	78
5.	Sensibilisierte Photolyse von Mo(CO)₆	80
5.1.	Einleitung	80
5.2.	Löschung der Phosphoreszenz von Benzophenon durch Mo(CO) ₆	81
5.3.	2,2'-Bipyridin als Ligand nach der CO-Abspaltung	82
5.4.	Zusammenfassung und Ausblick	91
6.	Entwicklung von Aufbauten für photochemische Messungen	93
6.1.	Einleitung	93
6.2.	Steuerungssoftware	95
6.3.	Vorteile und Grenzen der Automatisierung von spektroskopischen Messungen	100
6.4.	Hardware für Beleuchtungsexperimente	101
6.4.1.	LEDs	101
6.4.2.	Shutter	103
6.4.3.	Rührer	103
6.4.4.	Steuernder Mikrocontroller	104
6.4.5.	Probenraum	105

6.5.	Aufbau zur Messung der transienten Absorption im μs -Bereich	106
6.5.1.	Probenbelastung durch Abfragelicht	109
6.5.2.	Zeitliche Charakterisierung der Xe-Lampe	111
6.5.3.	Rauschlevel des Aufbaus	112
6.5.4.	Messablauf und Synchronisation	116
6.5.5.	Testmessungen	119
6.6.	Zusammenfassung und Ausblick	122
A.	Anhang	124
A.1.	Spektroelektrochemische Messungen von R6G^+	124
A.2.	Herleitung einer Gleichung für die Radikalbildungsrate in Abhängigkeit von der DIPEA-Konzentration	126
A.3.	Multiexponentieller globaler Fit einer spektralen Verschiebung	132
A.4.	Verzerrung der Datenmatrix beim Messen einer Kinetik mit einem scan- nenden Spektrometer	135
A.5.	Zeitaufgelöste Emissionsspektren von Benzophenon in Acetonitril	137
A.6.	Anhang Helicene	138
A.7.	Anhang Sensibilisierte Photolyse von $\text{Mo}(\text{CO})_6$	145
A.8.	Shimadzu UV-1800 und Aufbau zur Messung der transienten Absorption im μs -Bereich	146
A.8.1.	Weiteres Bild des umgebauten Spektrometers	146
A.8.2.	Steuerung eines Shimadzu UV-1800 mit eigener Software	147
A.8.2.1.	Protokoll	147
A.8.2.2.	Beispiel für die Prüfsummenberechnung	152
A.8.3.	Aufbau zur Messung der transienten Absorption im μs -Bereich	153
A.8.3.1.	Umformung der Gleichung für den zeitlichen Abstand der Triggerpulse	153
A.8.3.2.	Testmessungen	154
	Abbildungsverzeichnis	156
	Literaturverzeichnis	160

Abkürzungsverzeichnis

6INBBTP	6-Iodo-naphtho[2,1-b:7,8-b']bis[1]benzothiophen
ACN	Acetonitril
BET	Rück-Elektronentransfer (engl. Back Electron Transfer)
BP	Benzophenon
CCD	Charge-Coupled Device
COB	Chip on Board
conPET	Consecutive Photoinduced Electron Transfer
DADS	Decay Associated Difference Spectrum
DCM	Dichlormethan
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DIPEA	Diisopropylethylamin
DLL	engl. Dynamic Link Library
DMSO	Dimethylsulfoxid
ED	Elektronendonator
ESA	Excited State Absorption
ET	Elektrontransfer
FET	Vorwärts-Elektronentransfer (engl. Forward Electron Transfer)
GC-MS	Gaschromatographie-Massenspektrometrie
GSB	Ground State Bleach
IC	interne Konversion (engl. Internal Conversion)
ICCD	Intensified Charge-Coupled Device
IR	Infrarot
IRF	Apparatefunktion (engl. Instrument Response Function)
ISC	Intersystem Crossing
KtBuO	Kalium- <i>tert</i> -butanolat

LED	Leuchtdiode (engl. Light-Emitting Diode)
MeO ⁻	Methanolat
MeOH	Methanol
NBBTP	Naphtho[2,1-b:7,8-b']bis[1]benzothiophen
NMR	Kernspinresonanz (engl. Nuclear Magnetic Resonance)
OD	optische Dichte (genutzt als „Einheit“)
OTTLE	Optically Transparent Thin-Layer Electrochemical
PA	Product Absorption
R3B ⁺	Rhodamin 3B
R6G [•]	einfach reduziertes Rhodamin 6G
R6G1	einfach deprotoniertes Rhodamin 6G
R6G2 ⁻	zweifach deprotoniertes Rhodamin 6G
R6G ⁺	Rhodamin 6G
R700 ⁺	Rhodamin 700
RB ⁺	Rhodamin B
SAS	Species Associated Difference Spectrum
SCE	Kalomelelektrode (engl. Saturated Calomel Electrode)
SE	Stimulated Emission
SWZ	Singulärwertzerlegung
TA	transiente Absorption
tBuOH	<i>tert</i> -Butanol
TCP	engl. Transmission Control Protocol
TCSPC	zeitkorrelierte Einzelphotonenzählung (engl. Time-Correlated Single Photon Counting)
TD-DFT	zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie (engl. Time-Dependent Density-Functional Theory)
TTA	Triplett-Triplett-Annihilierung
UV	Ultraviolett

1. Vorwort

Die Hauptenergiequelle für die Erde ist die Sonne. Sie strahlt mit einer Leistung von etwa 175 Billionen Watt auf die äußere Erdatmosphäre [4]. Etwa die Hälfte davon wird von der Atmosphäre reflektiert oder absorbiert, aber eine immer noch riesige Menge an Energie erreicht die Erdoberfläche [5]. Die direkte Nutzung dieser Lichtenergie nach dem Vorbild der Photosynthese könnte potentiell die Nutzung von fossilen Energieträgern in vielen Bereichen ersetzen. Neben der Erzeugung von elektrischer Energie mittels Photovoltaik, lässt sich analog zur Photosynthese die Energie des Lichts z. B. zur Generierung von Wasserstoff als Energieträger [6] oder in der organischen Synthese [7] nutzen. Dazu sind aber geeignete Photokatalysatoren, die eine effiziente Umsetzung ermöglichen, notwendig. Für deren Entwicklung und Optimierung ist es hilfreich, die Mechanismen der einzelnen Katalysatoren gut zu verstehen. Die Untersuchung von Licht-induzierten Transferprozessen wie Elektronen- oder Energietransfer liefert dazu eine wichtige Grundlage.

Im Rahmen dieser Arbeit werden zu diesem Zweck spektroskopische Methoden verwendet, welche sich in einer einfachen Zusammenfassung folgendermaßen beschreiben lassen: Durch Bestrahlung mit Licht können Moleküle in Zustände mit anderen Eigenschaften überführt werden. Die Moleküle werden dabei „angeregt“. Aus diesen angeregten Zuständen kehren die Moleküle in vielen Fällen wieder zurück in ihren Ausgangszustand (= Grundzustand), aber auch Reaktionen aus angeregten Zuständen z. B. durch einen Elektronentransfer sind möglich, sodass andere Moleküle entstehen. Dabei ist ein Elektronentransfer im angeregten Zustand in der Regel durch die aufgenommene Energie des Anregungslichts im Vergleich zum Grundzustand erleichtert. Die Rückkehr aus einem angeregten Zustand in den Grundzustand kann auf verschiedene Arten erfolgen, z. B. strahlungslos, d. h. die aufgenommene Energie wird in Form von Wärme abgegeben, oder auch strahlend, d. h. die Probe leuchtet selbst nach Anregung durch Licht. Im Alltag kennt man strahlende Übergänge z. B. von Textmarkern, die im Umgebungslicht bzw. auch unter ultravioletten Licht leuchten, oder von nachleuchtender Farbe, die erst durch Licht „aufgeladen“ werden muss und dann lange Zeit danach leuchtet. Ist ein geeignetes Akzeptormolekül in der Nähe des angeregten Moleküls, kann es auch zu einem Energietransfer kommen und so das Molekül in den Grundzustand gelangen. Das Akzeptormolekül befindet sich dann seinerseits in einem angeregten Zustand.

In der Absorptionsspektroskopie betrachtet man, welche Farben von Licht durch eine Probe absorbiert werden. Dazu strahlt man z. B. mit dem weißen Licht einer Glühlampe auf die Probe. Wird der Anteil des Weißlichts, der nicht von der Probe absorbiert wird, gegen die Farbe des Lichtes, die sich mit der Wellenlänge des Lichts beschreiben

lässt, aufgetragen, ergibt sich ein Transmissionsspektrum. Aus der Form und vor allem aus Änderungen des Transmissionsspektrums können dann Schlussfolgerungen über die Probe gezogen werden. Dadurch lässt sich z. B. auch der Verlauf einer Reaktion, da sich das Transmissionsspektrum von den Ausgangsverbindungen und den Produkten häufig unterscheidet. Um das Transmissionsspektrum von angeregten, kurzlebigen Zuständen und deren zeitliche Änderung zu bestimmen, wird die Probe zuerst mit einem kurzen Lichtpuls einer bestimmten Farbe angeblitzt, wodurch die Moleküle in der Probe teilweise angeregt werden. Anschließend kann z. B. mit Weißlicht das zeitaufgelöste Transmissionsspektrum der Probe gemessen werden. Diese Methode wird als transiente Absorption bezeichnet. Dadurch lassen sich z. B. Licht-induzierte Prozesse wie Energie- oder Elektronentransfer von einem Molekül auf ein anderes Molekül beobachten und es kann bestimmt werden, wie schnell diese Prozesse ablaufen. Je nach zeitlicher Auflösung des verwendeten Messaufbaus lassen sich dabei auch sehr schnelle Prozesse, die kürzer als eine Pikosekunde sind, verfolgen. Zur Verdeutlichung, in einer Pikosekunde, das entspricht dem billionsten Teil einer Sekunde, legt Licht gerade einmal eine Strecke von 0.3 mm zurück. Auch können auf diese Weise kurzlebige Zwischenprodukte detektiert werden, wodurch sich wichtige Hinweise auf den Mechanismus einer Reaktion ergeben können.

Neben der Absorptionsspektroskopie wurden im Rahmen dieser Arbeit Methoden der Emissionsspektroskopie eingesetzt. Dabei wird das von der Probe abgestrahlte Licht gemessen. Auch in der Emissionsspektroskopie wird zur Bestimmung der Lebensdauer der angeregten Zustände die zeitliche Änderung des von den Molekülen emittierten Lichts betrachtet. Dabei können auch Prozesse wie z. B. Energieübertragung und Elektronentransfer charakterisiert werden. Denn wenn ein Teil der Moleküle seine Energie nicht durch Emission von Licht, sondern z. B. durch Energie- oder Elektronentransfer abgibt, nimmt die Intensität des detektierten Lichts ab.

Zum Beginn der Arbeit wird in Kapitel 2 genauer auf die verwendeten experimentellen Methoden und die Auswertung der Daten eingegangen. Am Anfang des Kapitels wird außerdem kurz auf die photophysikalischen Grundlagen der verwendeten spektroskopischen Methoden eingegangen. Für Weiteres soll hier auf entsprechende Lehrbücher (z. B. [8–11]) verwiesen werden.

Kapitel 3 beschäftigt sich mit dem Mechanismus des Photokatalysators Rhodamin 6G. Beim Beleuchten mit grünem Licht kann Rhodamin 6G durch einen photoinduzierten Elektronentransfer in Anwesenheit eines geeigneten Elektronendonators ein unter Luftausschluss langlebiges Radikal bilden. Mit diesem Radikal können bereits leicht reduzierbare Substrate wie z. B. Aryliodide dehalogeniert werden. Durch elektronische Anregung dieses Radikals mit blauem Licht entsteht ein noch besseres Reduktionsmittel, als es das Radikal im Grundzustand ist, wodurch auch die Umsetzung von schwerer reduzierbaren Substraten

wie z. B. Arylbromiden möglich ist. Die Lebensdauer von angeregten Radikalen ist in der Regel aber sehr kurz [36], sodass eine diffusionskontrollierte Reaktion des angeregten Radikals mit dem Substrat als unwahrscheinlich für den Katalysemechanismus scheint. Die mittels transienter Absorption bestimmten Lebensdauer des angeregten Radikals in Dimethylsulfoxid (DMSO) von nur 0.3 ps bestätigt, dass eine diffusionskontrollierte Reaktion des angeregten Radikals mit dem Substrat nicht der Mechanismus des Elektronentransfers in der Katalyse sein kann. Die Ergebnisse dieser Arbeit deuten stattdessen auf die Bildung von solvatisierten Elektronen hin, die als eigentliches Reduktionsmittel in der Katalyse wirken. Neben der Frage nach dem eigentlichen Reduktionsmittel wurde außerdem die Radikalbildung als erster Schritt der Katalyse und der Einfluss von Basen auf Rhodamin 6G und dessen spektroskopische Charakteristika untersucht. Dabei ergab sich unter anderem, dass die produktive Radikalbildung hauptsächlich über den Triplett-Zustand abläuft.

Im Allgemeinen können hohe Triplett-Ausbeuten vorteilhaft für Elektronen- und Energietransferprozesse sein. Strukturmerkmale, die eine hohe Spin-Bahn-Kopplung und damit eine hohe Triplett-Ausbeute bewirken können sind u. a. Schweratome im Molekül. Aber auch nicht planare π -Orbital-Systeme im Molekül, wie sie bei Helicen vorkommen, können eine hohe Spin-Bahn-Kopplung bewirken [77–79]. Mit diesem Hintergrund wurden in dieser Arbeit die photophysikalischen Eigenschaften von Naphtho[2,1-b:7,8-b']bis[1]benzothiophen (NBBTP) sowie von dessen einfach iodierten Variante 6-Iodonaphtho[2,1-b:7,8-b']bis[1]benzothiophen (6INBBTP) in Kapitel 4 behandelt. Bei beiden Molekülen handelt es sich um Thiophen-Helicene. Durch die Helicen-Struktur wurde selbst für die nicht-iodierte Variante NBBTP eine deutlich erhöhte Spin-Bahn-Kopplung und damit Triplett-Ausbeute im Vergleich zu ähnlichen, planaren Molekülen erwartet, was die experimentellen Messungen auch bestätigen.

Triplett-Zustände lassen sich in der Regel nicht direkt aus dem Grundzustand anregen, da dieser Übergang spinverboten ist. Stattdessen wird zuerst z. B. in einen Singulett-Zustand angeregt, von dem aus der Triplett-Zustand über Intersystem Crossing (ISC) besetzt wird. Eine andere Möglichkeit durch Absorption nicht direkt erreichbare Zustände zu bevölkern, ist mittels Energieübertragung. In Kapitel 5 werden Messungen zum Energietransfer von Benzophenon (BP) auf Molybdänhexacarbonyl mit dem Ziel der Photolyse, also der Abspaltung Kohlenstoffmonoxid, diskutiert. Dieses System wurde dabei als Modellsystem für die sensibilisierte Photolyse von Carbonyl-Komplexen mit dem Ziel untersucht, auch bei anderen Carbonyl-Komplexen gezielt durch direkte Anregung nicht erreichbare Zustände zu besetzen. Auf diese Weise könnte bei gemischten Nitrosyl/Carbonyl-Komplexen möglicherweise eine selektive Abspaltung von NO erreicht werden. Die Messungen zeigen, dass ein Energietransfer zwischen Benzophenon und Molybdänhexacarbonyl stattfinden und auch zur Abspaltung von Kohlenstoffmonoxid führen kann.

In Kapitel 6 werden die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten und getesteten instrumentellen Aufbauten beschrieben. Durch die Modifikation eines kommerziell erhältliche Spektrometers und die Entwicklung entsprechender Messroutinen wurden automatische Beleuchtungs- und transiente Absorptionsmessungen im Sekunden bis Stundenbereich ermöglicht. Zusätzlich wurde ein preiswerter Aufbau zur Messung der transienten Absorption vom nahen Infrarotbereich bis zum nahen ultravioletten Bereich des Spektrums mit einem Charge-Coupled Device (CCD)-Spektrometer geplant und getestet, wobei sich durch Verwendung einer Xe-Blitzlampe eine zeitliche Auflösung im μs -Bereich erreichen lässt.

2. Materialien und Methoden

2.1. Photophysikalische Grundlagen

Licht geeigneter Energie kann mit Materie wechselwirken. Moleküle können durch Absorption von Licht sowohl in rotatorisch, vibratorisch, als auch in elektronisch höhere Zustände angeregt werden. Dabei ist die zur Anregung von Rotationen notwendige Energie am geringsten, sodass Strahlung im Mikrowellenbereich ausreicht. Zur Anregung von Schwingungen ist hingegen zumindest Licht im Infrarotbereich notwendig. Mit der in dieser Arbeit hauptsächlich verwendeten Spektroskopie im ultravioletten und sichtbaren Bereich des Spektrums können Moleküle auch elektronisch angeregt werden.

Wird Licht durch eine Probe geleitet und die wellenlängenabhängige Intensität vor ($I_0(\lambda)$) und nach der Probe gemessen ($I(\lambda)$), kann aus dem Verhältnis $I(\lambda)/I_0(\lambda)$ das Transmissionsspektrum $T(\lambda)$ berechnet werden. Das Absorptionsspektrum $A(\lambda)$ ergibt sich daraus durch Bildung des negativ dekadischen Logarithmus:

$$A(\lambda) = -\log(T(\lambda)) = -\log\left(\frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)}\right) = \epsilon(\lambda)cd \quad (2.1)$$

Gemäß dem Lambert-Beer'schen Gesetz ist dabei die Absorbanz $A(\lambda)$ jeweils proportional zur Schichtdicke d , zum dekadischen Extinktionskoeffizienten $\epsilon(\lambda)$ und zur Konzentration $c(\lambda)$ der untersuchten Substanz. Im Rahmen des Lambert-Beer'schen Gesetzes sind dabei die Konzentrationen von mehreren Komponenten ohne Wechselwirkungen additiv, also:

$$A_{\text{gesamt}}(\lambda) = \sum_i A_i(\lambda) = d \cdot \sum_i (\epsilon_i(\lambda) \cdot c_i) \quad (2.2)$$

Bei der Messung der transienten Absorption wird in der Regel die zeitaufgelöste Änderung der Absorption $\Delta A(\lambda, t)$ durch einen monochromen Anregungslichtimpuls betrachtet. Formal entspricht das der Differenz aus der Absorption mit ($A(\lambda, t)$) und ohne Anregung ($A_0(\lambda)$).

Dabei tragen mehrere Beiträge zu $\Delta A(\lambda, t)$ bei:

- Ground State Bleach (GSB): Ausbleichen des Grundzustands
- Excited State Absorption (ESA): Absorption der angeregten Zustände
- Product Absorption (PA): Absorption von gebildeten (Photo)-Produkten

- Stimulated Emission (SE): Stimulierte Emission

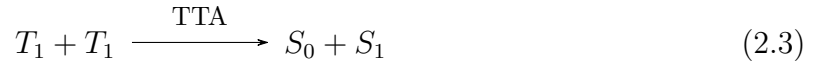
Durch die Anregung der Moleküle aus dem Grundzustand nimmt dessen Population ab. Folglich zeigt die transiente Absorption (TA) einen negativen Beitrag durch das Grundzustandsausbleichen (GSB). Die Absorption der gebildeten angeregten Zustände trägt als positive Absorption in der TA bei (ESA). Auch entstehende Produkte tragen positiv zur TA bei (PA). Die stimulierte Emission (SE) erscheint als negatives Signal in der TA, da durch das zusätzlich emittierte Licht die detektierte Lichtintensität $I(\lambda)$ zunimmt und der berechnete Wert gemäß Gleichung 2.1 für $A(\lambda)$ entsprechend abnimmt. Je nach Messaufbau wird nicht hauptsächlich die stimulierte, sondern auch die spontane Emission als negativer Beitrag zur Absorbanz detektiert.

Die spontane Emission der Probe lässt sich auch mit einem Emissionsspektrometer detektieren. Dabei wird für ein Emissionsspektrum die Probe mit näherungsweise monochromatischem Licht angeregt und das Spektrum des emittierten Lichts aufgenommen. Zur Detektion eines Anregungsspektrums wird hingegen die Wellenlänge des Anregungslichts variiert und die Detektionswellenlänge festgehalten. Soll zusätzlich das emittierte Licht auch noch zeitlich aufgelöst werden, kann das mittels zeitkorrelierter Einzelphotonenzählung (TCSPC) erreicht werden. Detaillierte Informationen zur Fluoreszenzspektroskopie finden sich in [10].

Organische Moleküle besitzen in der Regel einen Singulett-Grundzustand. Durch elektronische Anregung werden die Moleküle in höhere Singulett-Zustände angehoben. Über interne Konversion (IC, engl. Internal Conversion) relaxiert das angeregte Molekül in den zweitniedrigsten Singulett-Zustand (S_1), von dem es u. a. strahlungslos oder durch Fluoreszenz wieder in den Grundzustand relaxieren kann. Typische Fluoreszenzlebensdauern für z. B. Rhodamin 6G liegen im Bereich von wenigen Nanosekunden. Durch Spin-Bahn-Kopplung ist Intersystem Crossing (ISC) möglich, wodurch ein Triplett-Zustand besetzt wird. Da der Übergang zwischen Triplett-Zustand und Singulett-Grundzustand spinverboten ist, lebt der Triplett-Zustand in der Regel intrinsisch länger. Auch aus diesem Zustand ist prinzipiell Emission in Form von Phosphoreszenz beobachtbar. Im angeregten Zustand kann es auch zu Elektronen- oder Energieübertragung kommen, wodurch sich die beobachtbare Lebensdauer des angeregten Zustands verkürzt. Im Triplett-Zustand ist z. B. Energieübertragung in Form eines Dexter-Energietransfers [12] möglich. Auch auf Sauerstoff im Triplett-Grundzustand kann ein Energietransfer unter Bildung von Singulett-Sauerstoff stattfinden. Daher mussten viele Experimente dieser Arbeit unter Luftausschluss durchgeführt werden.

Ist die Konzentration von angeregten Molekülen im Triplett-Zustand nicht vernachlässigbar klein, so kann Triplett-Triplett-Annihilierung (TTA) als bimolekularer Prozess stattfinden. Dabei bilden sich aus zwei Molekülen im Triplett-Zustand in der Regel ein Molekül

im angeregten Singulett-Zustand und ein weiteres Molekül im Singulett-Grundzustand (Gleichung 2.3). TTA ist ein Spezialfall eines Dexter-Energietransfers.



Die beobachtete Lebensdauer des Triplets verkürzt sich durch diesen Prozess und die Kinetik des Triplett-Zustands ist nicht mehr erster Ordnung, wenn durch eine hohe Anregungsenergie eine hohe Besetzung des Triplett-Zustands erzeugt wird. Die Änderung der Triplettkonzentration $[T]$ lässt sich mit Gleichung 2.5 beschreiben. Dabei ist k_{uni} die Rate für die unimolekulare Entvölkerung des Triplett-Zustandes, k_{TTA} die Rate der TTA und k_{ISC} die Rate für die erneute Besetzung aus den erzeugten angeregten Singulett-Zustand S_1 (Gleichung 2.4).

$$\frac{d[T]}{dt} = -k_{\text{uni}}[T] - 2 \cdot k_{\text{TTA}}[T]^2 + k_{\text{ISC}}[S_1] \quad (2.5)$$

Ein Teil der Moleküle (Φ_{ISC}), die durch TTA in den angeregten Singulett-Zustand angehoben wurden, gelangt durch ISC wieder in den Triplett-Zustand. Dadurch ergibt sich näherungsweise folgende effektive Gleichung, wenn angenommen wird, dass das ISC sehr schnell ist:

$$\frac{d[T]}{dt} \approx -k_{\text{uni}}[T] - (2 - \Phi_{\text{ISC}}) \cdot k_{\text{TTA}}[T]^2 = -k_{\text{uni}}[T] - k'_{\text{TTA}}[T]^2 \quad (2.6)$$

Die integrierte Lösung hat dann die Form:

$$[T](t) = \frac{A \cdot k_{\text{uni}}}{-A \cdot k'_{\text{TTA}} + \exp(k_{\text{uni}} \cdot t) \cdot (k_{\text{uni}} + A \cdot k'_{\text{TTA}})} \quad (2.7)$$

Dabei ist A die Konzentration für $t = 0$.

2.2. Instrumenteller Aufbau

2.2.1. Absorption

Stationäre Absorptionsspektren wurden entweder mit einem Cary 60 (Agilent), Cary 300 (Varian), Lambda 9 (Perkin-Elmer) oder UV-1800 (Shimadzu) Absorptionsspektrometer aufgenommen. Für Messungen im Infrarot (IR) wurde ein FT-IR Spektrometer Tensor 27 (Bruker) verwendet.

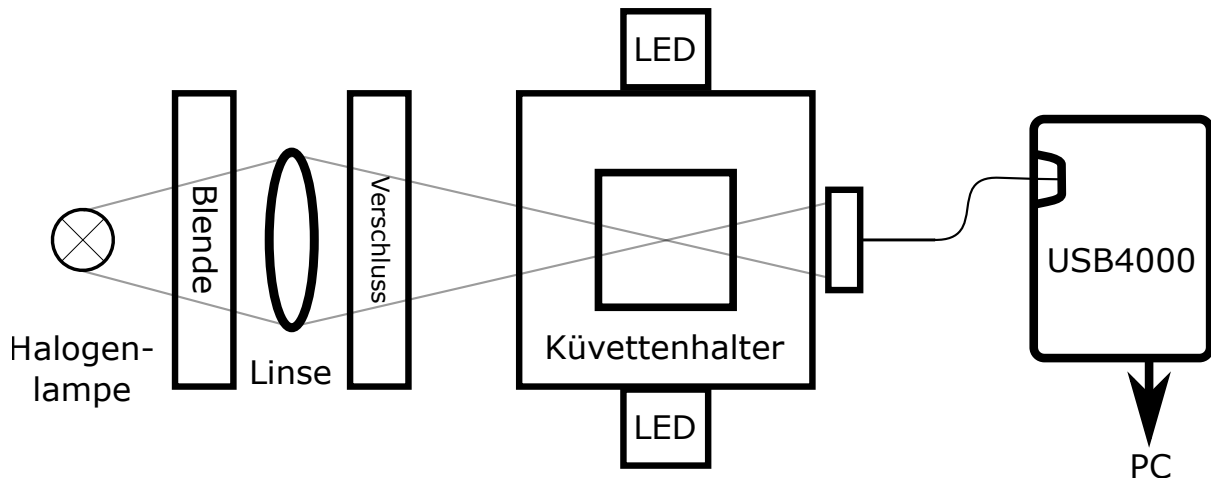


Abbildung 2.1.: Schematischer Aufbau des Spektrometers mit Halogenlampe als Lichtquelle und OceanOptics USB4000 Spektrometer zur Detektion.

2.2.1.1. Zeitaufgelöste Absorption im s bis h-Bereich

Die Absorptionsspektrometer Cary 60 und UV-1800 wurden auch für die zeitlich aufgelöste Messung der Absorption nach Anregung mit einer Leuchtdiode (LED, engl. Light-Emitting Diode) genutzt. In Kapitel 6 ist der dazu verwendete Aufbau beschrieben.

Des Weiteren wurde der in meiner Masterarbeit [13] zusammen mit Uwe Kensy entwickelte Aufbau verwendet (schematisch in Abb. 2.1 dargestellt). Als Lichtquelle dient eine Halogenlampe, weshalb nur oberhalb von etwa 350 nm zuverlässig gemessen werden kann. Zwischen Lampe und Linse befindet sich eine Blende. Ein Verschluss (engl. shutter, Compur electronic m) bewirkt, dass die Probe nur während der Messung vom Messlicht beleuchtet wird. Die Linse fokussiert das Messlicht im Zentrum der Küvette. Mit einer Kollimator-Linse (74-UV-MP, OceanOptics) wird das Abfragelicht nach der Küvette in einen Lichtleiter eingekoppelt, die mit einem USB4000 (OceanOptics) Spektrometer verbunden ist. Zur Steuerung der Messung und Beleuchtung mit LEDs wird ein LabVIEW-Programm genutzt. Dazu ist ein Digitalausgang des Spektrometers mit einem LED-Treiber verbunden. Dieser Aufbau ermöglicht es auch, die Änderung der Probe während kontinuierlicher Beleuchtung mit bis zu zwei LEDs zu beobachten. Durch die Beleuchtung von zwei Seiten wird die Lösung möglichst homogen beleuchtet.

2.2.1.2. Transiente Absorption mit Streak-Kamera

Transiente Absorption im Bereich von Mikrosekunden wurde mit einem Streak-Kamera-Aufbau aufgenommen. Der grundsätzliche Aufbau ist in [14] und [15] ausführlich beschrieben. Die Probe wurde mit der zweiten Harmonischen eines Nd:YAG Lasers (Surelite II, Continuum, Repetitionsrate 10 Hz) durch eine Zylinderlinse angeregt. Die Probe wurde entweder in der Küvette gerührt oder während der Messung umgepumpt. Als Abfragelichtquelle diente eine pulsare Xe-Blitzlampe (150 W, 03-102 arc lamp pulser, Applied

Photophysics, 2 ms Pulsdauer), deren Licht über torische Spiegel (mit Aluminium bedampfte Brillenglasrohlinge der Firma Rodenstock) auf die Probe und von dort auf den Eintrittsspalt eines Spektrographen (Bruker 200is, Gitter 100 Linien mm^{-1}) gelenkt wurde. Das spektral aufgeweitete Licht wurde mit einer Streak-Kamera (C7700, Hamamatsu Photonics) und einer CCD-Kamera (ORCA-CR, Hamamatsu Photonics) gemessen. Es wurde jeweils eine Sequenz von in der Regel 100 Einzelmessungen aufgenommen. Eine Einzelmessung besteht dabei aus vier Bildern: mit Anregungslicht und Abfragelicht (Daten), dunkel (Dunkel 1), nur mit Abfragelicht (Referenz) und ein weiteres Dunkelbild (Dunkel 2). Aus diesen Bildern wurde die gemittelte zeitliche und spektral aufgelöste transiente Absorption berechnet.

2.2.1.3. Transiente Absorption im fs-Bereich

Der Aufbau der TA im Femtosekunden-Bereich wurde während der Arbeit mehrmals verändert. Der ursprünglich verwendete Aufbau wurde abgebaut und, wie in [16] beschrieben, von Roger-Jan Kutta neu aufgebaut.

Der erste Aufbau basierte auf einem in [17] veröffentlichten Design. Ein Ti:Saphir Oszillator/regenerativer Verstärker Laser System (Coherent Libra) erzeugte 100 fs Pulse mit einer Energie von 1.2 mJ bei einer Wiederholungsrate von 1 kHz. Mit 0.8 mJ von diesen Pulsen wurde ein kollinear parametrischer Verstärker (TOPAS-C, Light Conversion) gepumpt. Der Ausgang des TOPAS wurde mit einem Paar Quarzprismen komprimiert und als Anregungslicht der Proben verwendet. Die Pulsenergie an der Probe war dabei etwa 0.3 μJ und der Durchmesser etwa 0.1 mm.

Die restlichen 0.4 mJ des Ti:Saphir Lasers betrieben einen zweistufigen NOPA [18], der etwa 20 μJ Pulse bei 510 nm erzeugte. Diese wurden mit einem Paar Quarzprismen komprimiert und in eine 1 mm dicke CaF_2 Scheibe fokussiert, um ein Weißlichtsuperkontinuum für den Abfragestrahl zu erzeugen. Die CaF_2 -Scheibe wurde in der Ebene kontinuierlich bewegt, um ein Einbrennen durch die Laserpulse zu vermeiden. Das Weißlicht wurde spektral gefiltert und in einen Referenz- sowie einen Abfragestrahl aufgeteilt. Das Abfragelicht nach der Probe und der Referenzstrahl wurden jeweils auf den Eingangspalt zweier Gitterspektrographen abgebildet und das Spektrum jeweils mit einer Photodiodenzeile (S3901-512Q, 512 pixel, Hamamatsu) mit einer Auflösung von etwa 1.5 nm aufgenommen. Die Zeitverzögerung zwischen dem Anregungspuls und den Abfragepulsen wurde mit einem auf einem Hochpräzisions-Lineartisch (Physik Instrumente M-531.2S) befestigten Retroreflektor eingestellt. Für die ersten Messungen wurde der Abfragelichtstrahl verzögert, später wurde der Anregungslichtstrahl verzögert, was den Vorteil eines konstanteren Weißlichts hatte.

Während der Messung wurde die Probenlösung kontinuierlich durch eine im Haus gefertigte Quarzküvette gepumpt. Jede Messung mit dem ersten Aufbau wurde im Bereich von -0.36 bis 1.0 ps in 6 fs, von da ab bis 2 ns in ca. 1000 Schritten auf einer logarithmischen Zeitachse durchgeführt, was sich als praktikabler im Vergleich zu einer rein linearen Aufteilung der Datenpunkte erwies. Bei jedem Zeitpunkt wurden 110 Spektren aufgenommen, für etwaige deutliche Ausreißer wurde erneut ein Spektrum aufgenommen. Es wurde jeweils die transiente Absorption berechnet und der Mittelwert der 100 ähnlichsten Spektren ermittelt. (Die restlichen 10 Spektren wurden verworfen.) Für jede Messung wurden in der Regel mindestens acht Scans durchgeführt und gemittelt. Die Daten im magischen Winkel von 54.7° (ΔA_M) wurden zum Teil aus den Spektren für die parallele ($\Delta A_{\parallel}$) und senkrechte ($\Delta A_{\perp}$) Polarisation mit der Formel 2.8 berechnet [19].

$$\Delta A_M = \frac{2\Delta A_{\perp} + \Delta A_{\parallel}}{3} \quad (2.8)$$

Im neuen Aufbau wurde dasselbe Lasersystem wie zuvor und auch der TOPAS-C zur Erzeugung des Anregungslichts benutzt. Statt des 30-cm-Lineartisches wurde eine ein Meter lange Variante (X-LRT1000AL-AE53C-KX14NF, Zaber) verwendet. Zur Erzeugung des Weißlicht-Superkontinuums wurde die 800 nm Fundamentale des Lasers in eine 5 mm dicke CaF_2 -Scheibe fokussiert. Statt der Gitterspektrographen wurden zwei im Haus gefertigte Prismenspektrographen eingesetzt und die Spektren mittels FFT-CCD-Chip (engl. Full Frame Transfer Charge-Coupled Device, S7030-0906, Hamamatsu) aufgenommen (series 3001, Ingenieurbüro Stresing).

Für die photochemische Erzeugung des Rhodamin-Radikals wurde die Lösung mit zwei auf einen Kühlkörper montierten grünen LED-Modulen (P_{el} jeweils ca. 9 W) unter Luftausschluss von einer Seite beleuchtet. Für die Radikalerzeugung mit Zink wurde Lösung in einen Messkolben mit Rührfisch gefüllt. Dabei wurde der Kolben fast bis oben voll gefüllt, um möglichst wenig Feststoff anzusaugen.

2.2.1.4. Aufbau zur Messung der transienten Absorption im μs -Bereich

Als Anregungslichtquelle wurde neben LEDs ein Q-Smart 850 Nd-YAG-Laser von Quantel mit Frequenzverdreifung genutzt. Als Weißlichtquelle für das Abfragelicht wurde eine Xe-Blitzlampe L9456-01 von Hamamatsu verwendet. Zur Detektion wurde ein Qmini (AFBR-S20M2WU) CCD-Spektrometer von Broadcom eingesetzt. Die allgemeinen Ein- und Ausgänge des Spektrometers für die Triggersignale wurden mit einer auf dem Isolations-IC ADUM5412 von Analog Devices basierenden Schaltung geschützt. Um Ansteuersignale mit variablen Amplituden z. B. für einen Laser zu generieren, wurde an einem Ausgang des Mikrocontroller-Boards (basierend auf CY8CKIT-059 von Cypress) ein Funktionsgenerator 3314A von Hewlett Packard angeschlossen.

2.2.2. Emissionsmessungen

Quantenausbeuten wurden mit einem C9920-02 System von Hamamatsu Photonics bestimmt. Die Messunsicherheit des Aufbaus betrug dabei 3 %-Punkte. Emissionsspektren wurden mit einem Fluorolog 3-22 System von Horbia Jobin Yvon mit gekühltem Photomultiplier aufgenommen. Abklingkurven wurden entweder am Fluorolog System in Kombination mit einer Zählerkarte (P7887, FAST ComTec, Auflösung 0.25 ns) und einem Diodenlaser (Horiba Picobrite PB-375L, $\lambda_{\text{exc}} = 378 \text{ nm}$) oder mit dem in [15] beschriebenen TCSPC-Aufbau mit einer 280 nm, 370 nm oder 445 nm LED (NanoLED, Horiba Jobin Yvon) als Anregungslichtquelle aufgenommen.

2.2.3. Elektrochemie

Für die elektrochemischen Messungen wurde der Potentiostat Autolab PGSTAT204 von Metrohm verwendet. Für die Spektroelektrochemie wurde eine OTTLE (engl. „optical thin layer electrochemical“) Zelle von der University of Reading (Urversion: [20]) verwendet.

2.2.4. Schrittweise Beleuchtung von $\text{Mo}(\text{CO})_6$ -Lösungen

Die $\text{Mo}(\text{CO})_6$ -Stammlösungen wurden jeweils frisch hergestellt, um eine thermische oder photochemische Umsetzung zu minimieren. Vor der Messung wurden die Lösungen mittels „Freeze-Pump-Thaw“ Technik in einer Fluoreszenzküvette (1 cm $\times$ 1 cm, Quarzglas) entgast. Teilweise war bereits vor der Beleuchtung eine minimale Umsetzung erfolgt. Die Beleuchtungsmessungen wurden in einem Shimadzu UV-1800-Spektrometer mit der im Abschnitt 6.4 beschriebenen Steuersoftware durchgeführt, dabei wurde folgender Messablauf gewählt:

1. Rühren für 30 s
2. Wellenlänge für Kinetik anfahren (abwechselnd 420 nm und 510 nm)
3. 10 s warten
4. Kinetikmessung starten für 30 s und parallel dazu:
 - a) 1 s warten
 - b) LED für 5 s ein
 - c) 31 s warten

5. Absorptionsspektrum messen
6. Warten bis Messung beendet ist

In Abbildung 2.2 ist der Ablauf schematisch dargestellt. Dieser Messablauf wurde dann in der Regel 60-mal wiederholt.

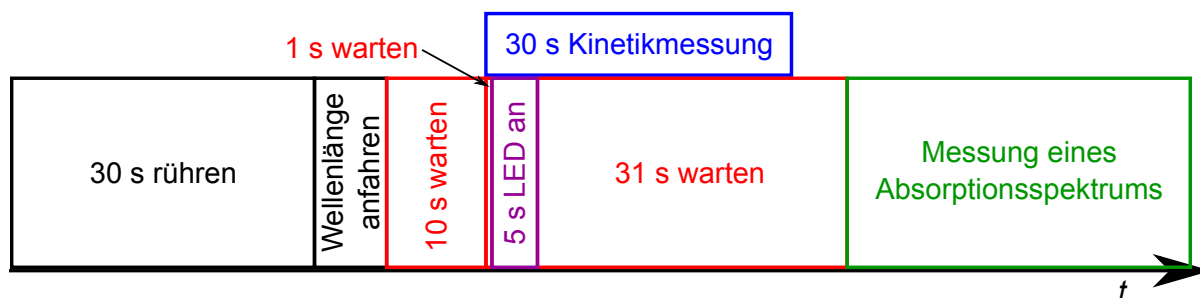


Abbildung 2.2.: Schematische Veranschaulichung der Beleuchtungsmessungen von MoCO₆. Nach der Wartezeit von zehn Sekunden wird eine Kinetikmessung gestartet und gleichzeitig nochmal für eine Sekunde gewartet, bevor die LED eingeschaltet wird.

2.3. Auswertung

2.3.1. TCSPC-Daten

Für Abklingkurven der zeitkorrelierte Einzelphotonenzählung (TCSPC, engl. Time-Correlated Single Photon Counting)-Messungen deren Zeitkonstante deutlich länger als die zeitliche Breite der Apparatefunktion ist, wurde die Abklingkurve kurz nach der Anregung mit einer einfachen Exponentialfunktion gefittet. Für schnellere Prozesse wurde die Faltung aus der Apparatefunktion mit einer Exponentialfunktion an die Messdaten mit angewandter Poisson-Statistik gefittet. Dafür wurde für jede Messreihe die Apparatefunktion mithilfe eines Streukörpers aufgenommen.

2.3.2. Vorbereitung der Daten aus der fs-TA

Die Daten der fs-TA wurden vor der Auswertung auf etwaige Ausreißer (z. B. durch Streukörper), die ggf. der Algorithmus der Messsoftware nicht aussortierte, überprüft. Falls einzelne Ausreißer vorhanden waren, wurden diese durch den linear interpolierten Wert des Spektrums davor und danach ersetzt. Außerdem wurde überprüft, ob die einzelnen Scans zeitlich zueinander verschoben waren, ggf. wurden die Daten-Matrizen manuell so

verschoben, dass die Zeitschnitte möglichst gut zusammenpassten.¹ Die Scans mit gleicher Polarisation wurden gemittelt und ggf. die transiente Absorption im magischen Winkel (Gleichung 2.8) berechnet. In der Regel wurde auch die TA des reinen Lösungsmittels aufgenommen. Daraus wurde mithilfe des kohärenten Artefakts ein Polynom als Korrekturfunktion für die Zeit bestimmt. Diese Korrektur wurde auf die Daten angewandt und das Signal vor t_0 (Streulicht) von den Daten abgezogen.

2.3.3. Analyse von 2D-Daten

In diesem Zusammenhang sind mit 2D-Daten vor allem zeitaufgelöste Spektren oder Spektren in Abhängigkeit der Konzentration an Base gemeint.

Häufig findet sich in den Messdaten nicht nur eine Komponente K_i , sondern mehrere, deren Spektren s_i und Konzentrationsverläufe c_i getrennt werden sollen. Die Messmatrix $\mathbf{M}$ beinhaltet dabei die Daten der verschiedenen Komponenten und einen Messfehler/Rauschen $\mathbf{F}$:

$$\mathbf{M} = \sum_i K_i + \mathbf{F} = \sum_i s_i c_i^T + \mathbf{F} = \mathbf{S} \mathbf{C}^T + \mathbf{F} \quad (2.9)$$

Die Spektren und Konzentrationsverläufe der N_K Komponenten lassen sich jeweils in einer Matrix $\mathbf{S}$ mit Spektren bzw. $\mathbf{C}$ mit Konzentrationsverläufen der Dimension $N_K \times N_\lambda$ bzw. $N_K \times N_t$ zusammenfassen. Dabei ist N_λ die Anzahl der Datenpunkte eines Spektrums und N_t die Anzahl der Zeitpunkte (für zeitaufgelöste Messungen) oder Konzentrationen (für konzentrationsaufgelöste Messungen).

$$\begin{array}{c} N_t \rightarrow \\ N_\lambda \downarrow \end{array} \begin{pmatrix} & \\ & \\ & \\ \mathbf{M} & \end{pmatrix} = \begin{array}{c} N_K \rightarrow \\ N_\lambda \downarrow \end{array} \begin{pmatrix} & \\ & \\ & \\ \mathbf{S} & \end{pmatrix} \begin{array}{c} N_t \rightarrow \\ N_K \downarrow \end{array} \begin{pmatrix} & \\ & \\ & \\ \mathbf{C}^T & \end{pmatrix} + \begin{array}{c} N_t \rightarrow \\ N_\lambda \downarrow \end{array} \begin{pmatrix} & \\ & \\ & \\ \mathbf{F} & \end{pmatrix} \quad (2.10)$$

Teilweise ist es sinnvoll, vor der Auswertung eine Singulärwertzerlegung (SWZ) der Daten durchzuführen. Die SWZ zerlegt eine Matrix $\mathbf{M}$ in orthogonale Vektoren:

$$\mathbf{M} = \mathbf{U} \mathbf{W} \mathbf{V}^T \quad (2.11)$$

¹Im Normalfall sollte es zu praktisch keiner Verschiebung zwischen den Messreihen mit gleicher Bewegungsrichtung des Verschiebetisches kommen. Als sich die Probleme mit dem Verschiebetisch M-531.2s häuften, wurde dessen Spindel auf Anraten des Kundendienstes gereinigt und mit dem Uhrenöl Schmieröl Silber K 7132 lv rot neu geölt, was das Problem behob.

Dabei sind $\mathbf{U}$ und $\mathbf{V}$ unitäre Matrizen der Dimensionen $N_\lambda \times N_\lambda$ bzw. $N_t \times N_t$. Die Matrix $\mathbf{W}(N_\lambda \times N_t)$ ist eine rechteckige Diagonalmatrix mit den Singulärwerten $w_i \geq 0$. In Abhängigkeit der Anzahl an Komponenten tragen nur wenige Singulärwerte mit den dazugehörigen Vektoren zur Gesamtmatrix $\mathbf{M}$ bei. Daher können meist die betragsmäßig kleinsten Singulärwerte vernachlässigt werden und somit einerseits das Rauschen minimiert und andererseits die Anzahl der effektiven Datenpunkte bei einer Anpassung reduziert werden. Die Datenmatrix vereinfacht sich dann zu:

$$\mathbf{B}(\mathbf{k}) = \sum_{j=1}^k |u_j\rangle w_j \langle v_j| \quad (2.12)$$

Die SWZ kann dabei auch zur Abschätzung der Komponenten, die zu den Messdaten beitragen, genutzt werden, indem z. B. die Standardabweichung $\sigma(k)$ zwischen Messmatrix $\mathbf{M}$ und der aus k Komponenten rekonstruierten Matrix $\mathbf{B}(\mathbf{k})$ gegen die Anzahl k aufgetragen wird (Gleichung 2.13)². Am Anfang fällt $\sigma(k)$ in der Regel rasch ab, bis die Anzahl der Komponenten für die Beschreibung der Matrix $\mathbf{M}$ ausreichen, dann nimmt $\sigma(k)$ nur noch langsam nahezu linear ab.

$$\sigma(k) = \frac{1}{\sqrt{N_\lambda \cdot N_t}} \left\| \mathbf{M} - \sum_{j=1}^k |u_j\rangle w_j \langle v_j| \right\| \quad (2.13)$$

Für die Auswertung der Daten kann entweder die ursprüngliche Matrix verwendet werden oder man beschränkt sich auf k Komponenten der SWZ.

2.3.3.1. Linearkombination bekannter Spektren

Sind die Spektren s_i der einzelnen Komponenten bekannt, so kann für jede Spalte in $\mathbf{M}$, die Linearkombination mit der niedrigsten Summe an Fehlerquadraten gefunden werden. Die Koeffizienten der Linearkombination ergeben dabei die Konzentrationsverläufe c_i . Wurde zuvor eine SWZ durchgeführt, können auch die Komponenten der $\mathbf{U}$ -Matrix direkt an die Spektren angepasst werden. Durch eine entsprechende Transformation der $\mathbf{V}^T$ -Matrix ergeben sich die zugehörigen Konzentrationsverläufe.

Häufig sind aber die Spektren nicht vollständig bekannt, dann kann eine der folgenden Varianten für die Bestimmung der Spektren und zugehörigen Konzentrationen verwendet werden.

2.3.3.2. Multiexponentieller globaler Fit

Tragen zu einem Prozess nur Reaktionen mit erster oder pseudo-erster Ordnung bei, so kann der Prozess mit einer Summe aus Exponentialfunktionen beschrieben werden [21]. Die

²Dabei ist $\|X\| = \sqrt{\sum_i \sum_j |x_{ij}|^2}$ (Frobeniusnorm).

zugehörigen Spektren werden als Decay Associated Difference Spectra (DADS) bezeichnet. Für den Fit werden zum Start Kinetikfunktionen, die der Faltung einer Gaußfunktion als Apparatefunktion und einer Exponentialfunktion entsprechen, vorgegeben. Je nach Experiment sind ggf. noch weitere Funktionen, wie z. B. eine Gaußfunktion und deren Ableitungen zur Beschreibung des kohärenten Artefakts in der fs-TA nötig. Durch die Projektion dieser Funktionen auf die Datenmatrix ergeben sich die zugehörigen Spektren (DADS). Anschließend wird aus den DADS und den zugehörigen Kinetikfunktionen wieder eine Datenmatrix rekonstruiert. Die Differenz zwischen der rekonstruierten und der gemessenen Matrix ergibt den Fehler des Fits. Mittels des Levenberg-Marquardt-Algorithmus wird die Summe der Fehlerquadrate durch Optimierung der Ratenkonstanten, sowie der Parameter der Gaußfunktionen minimiert.

Für die Auswertung wurde entweder ein von Fabian Brandl geschriebenes und von mir modifiziertes LabVIEW-Programm oder ein LabVIEW-Programm von Roger-Jan Kutta [15] verwendet.

2.3.3.3. Self-Model

Sind weder die Art der Konzentrationsfunktionen noch die Spektren für die einzelnen Komponenten bekannt, kann Multivariate Curve Resolution (MCR) als Methode genutzt werden [22]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Programm SelfModel von Prof. Dr. Bernhard Dick genutzt. Dem Programm wird entweder eine Abschätzung für die Spektren $\mathbf{S}$ oder für die Kinetikfunktionen $\mathbf{C}$ vorgegeben. Das Programm berechnet daraus jeweils das andere, also bei vorgegebenen Zeitprofilen werden die Spektren berechnet. Anschließend werden die resultierenden Spektren bzw. Konzentrationsprofile vorgegebenen Randbedingungen, wie z. B. dass keine negativen Werte erlaubt sind, unterworfen. Mit den angepassten Spektren $\mathbf{S}_B$ bzw. Konzentrationen $\mathbf{C}_B$ wird wiederum die jeweils andere Größe bestimmt. Die Prozedur wird in der Regel mehrere hundert Male wiederholt, sodass die Summe der Fehlerquadrate nicht mehr weiter abnimmt. In Abbildung 2.3 ist die Prozedur der Anpassung grafisch dargestellt.

2.4. Verwendete Chemikalien

Die benutzen Chemikalien wurden, soweit nicht anders angegeben, so verwendet, wie erhalten.

Es wurden u. a. folgende Chemikalien verwendet:

- Acetonitril (Rotisolv UV/IR, Carl Roth)

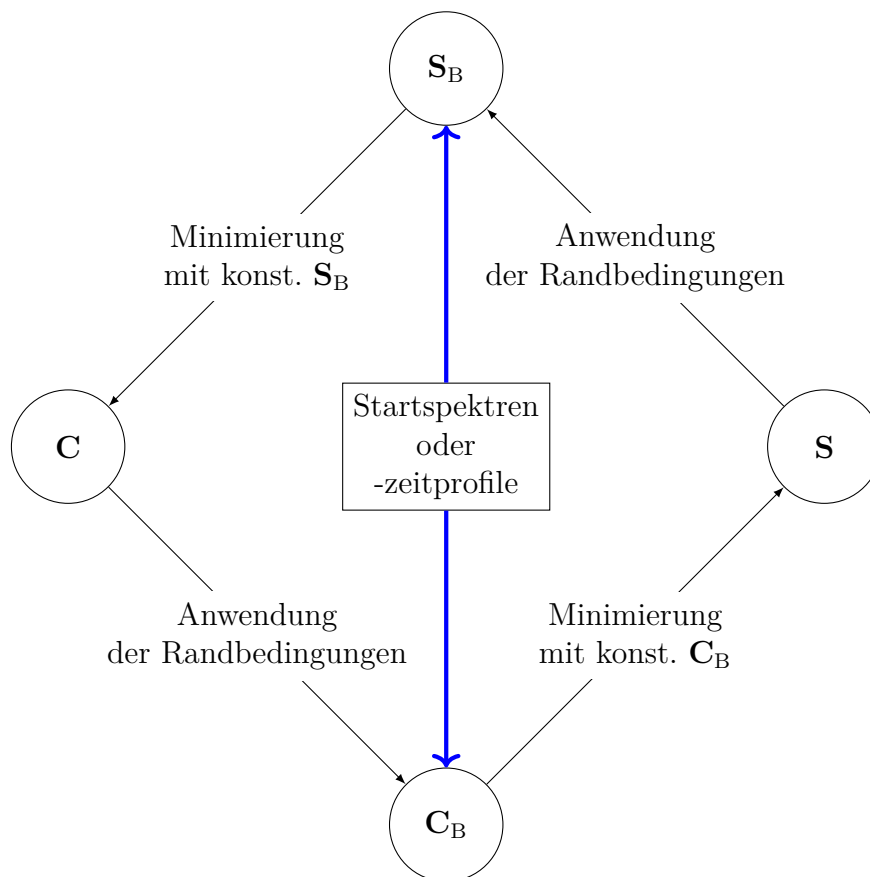


Abbildung 2.3.: Skizze der iterativen Anpassung: Die Anpassung kann entweder mit der Vorgabe von Spektren S_B oder Zeitprofilen C_B begonnen werden. Ausgehend von den Zeitprofilen lassen sich die entsprechenden Spektren S bestimmen. Diese werden vorgegebenen Randbedingungen unterworfen. Werden die so erhaltenen Spektren S_B konstant gehalten, lassen sich daraus die Zeitprofile C bestimmen. Diese werden wieder den Randbedingungen unterworfen. Durch die erhaltenen Zeitprofile C_B ist der Kreis geschlossen.

- Benzophenon (ReagentPlus, Sigma-Aldrich)
- Dimethylsulfoxid (Uvasol, Merck oder für die Analyse, Fisher Chemicals) (wurde teilweise über Molsieb getrocknet)
- Dichlormethan (Rotisolv UV/IR, Carl Roth oder für die Analyse, Fisher Chemicals)
- Diisopropylethylamin (ReagentPlus, Sigma-Aldrich),
- Rhodamin Laserfarbstoffe von Lambda Physik oder Radiant Dyes

6-Iodo-naphtho[2,1-b:7,8-b']bis[1]benzothiophen (6INBBTP) wurde uns dankenswerterweise von Merck kostenlos zur Verfügung gestellt. Die Synthese ist in [23] beschrieben. Daraus wurde Naphtho[2,1-b:7,8-b']bis[1]benzothiophen (NBBTP) durch Beleuchten mit UV-Licht (365 nm LED oder UV-Lampe) hergestellt. Dazu wurden etwa 20 mg in 20 mL n-Heptan gelöst und die Lösung für über 15 h beleuchtet. Die Lösung wurde dabei rot und es bildete sich ein Niederschlag. Nach dem Beleuchten wurde die Reaktionsmischung in mehreren Schritten mehrmals mit wässriger Natriumthiosulfat-Lösung ($c \approx 1$ M) und abschließend mit Wasser ausgeschüttelt, um entstandenes Iod zu reduzieren und aus der Lösung zu entfernen. Anschließend wurde im Vakuum n-Hexan abgedampft.

2.5. Spektren der verwendeten LEDs

Zur Beleuchtung der Proben wurden verschiedene LEDs ohne zusätzlichen Bandpassfilter verwendet. Die Spektren der LEDs sind in Abbildung 2.4 dargestellt. Für den in dieser Arbeit genutzten Anwendungszweck zur photochemischen Anregung war die breite Emission der LEDs nicht störend. Für die Verwendung der LEDs für Emissionsmessung ist die Nutzung eines Bandpassfilters hingegen häufig notwendig.

Es wurden entweder LEDs auf Sternplatinen, als Chip on Board (COB)-Module oder teilweise montierte LEDs von Thorlabs verwendet.

Es wurden u. a. die LED-Platinen H2A1-H420 und H2A3-H530 von Roithner Lasertechnik, LZ4-40R308-0000 von LED Engin, LT-2575 und LT-2855 von LED-TECH.DE optoelectronics benutzt. Außerdem wurden mehrere LEDs von diversen chinesischen Internethändlern verwendet.

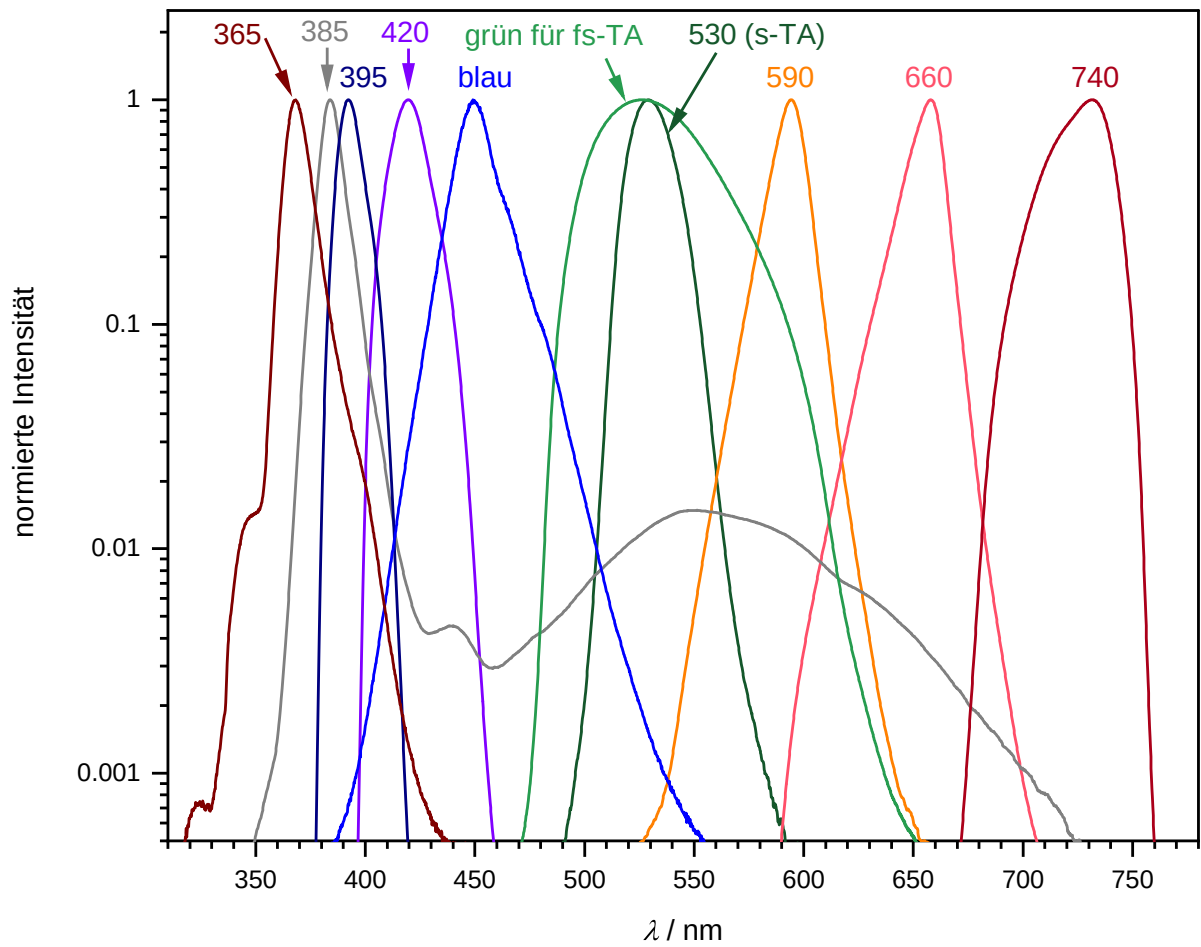


Abbildung 2.4.: Normierte Spektren der verwendeten LEDs in logarithmischer Darstellung, aufgenommen mit einem OceanOptics USB4000 Spektrometer. Die Form der Spektren und die Position des Maximums sind auch etwas vom eingestellten Strom abhängig.

2.6. Sauerstoffausschluss

Viele Experimente dieser Arbeit mussten unter Ausschluss von Luftsauerstoff durchgeführt werden. Für die Messungen in Standardküvetten (10 mm × 10 mm) und Mikroküvetten (10 mm × 2 mm) wurden spezielle Entgasungsküvetten mit angeschmolzenen Vorratsgefäß und Ventil verwendet. Die Lösungen wurden dabei mittels der „freeze-pump-thaw“-Technik entgast. Dabei wurde die Probe im Vorratsgefäß mit flüssigem Stickstoff eingefroren und dann durch das Öffnen des Ventils in der Küvette ein Hochvakuum mittels Turbomolekularpumpe erzeugt ($p < 2 \cdot 10^{-4}$ mbar). Anschließend wurde das Ventil geschlossen und die Lösung aufgetaut. Dies wurde je nach Probe mindestens dreimal, in der Regel aber fünfmal wiederholt. Am Ende wurde das Ventil geschlossen, sodass die Lösung unter Vakuum war.

Für Experimente, bei denen während des Experiments unter Luftausschluss z. B. Base in die Küvette hinzugegeben werden musste, wurde der Luftsauerstoff mittels Durchleiten von Stickstoff aus allen beteiligten Lösungen verdrängt.

Für die Messungen der fs-TA des neutralen Radikals von Rhodamin 6G ($R6G^+$) wurden die ursprünglich verwendeten Silikonschläuche durch Schläuche aus Polyetheretherketon (PEEK) ersetzt, um die Diffusion von Luftsauerstoff in die Schläuche zu minimieren. Um die Pumpe und das Probengefäß wurde eine Box mit transparenter Folie gebaut, die durchgehend mit Stickstoff gespült wurde. Zusätzlich wurde auch durch die Lösung im Probengefäß über ein Septum Stickstoff geleitet.

2.7. Erzeugung des neutralen Rhodamin-Radikals

Das neutrale Rhodamin-Radikal wurde in dieser Arbeit entweder photochemisch durch Beleuchten von sauerstofffreien Lösungen mit grünen Leuchtdioden, mit Zink oder elektrochemisch erzeugt.

Je größer die Zn-Oberfläche, desto schneller lässt sich eine Lösung von $R6G^+$ reduzieren, ggf. muss auch erst, um eine schnelle Umsetzung zu erreichen, eine möglicherweise vorhandene Oxidschicht auf der Oberfläche mit Säure entfernt werden. Für parallele spektroskopische Messungen während der Radikalerzeugung mit Zink, hat sich Zinkgranulat (20 - 30 mesh) bewährt. Im Gegensatz zu feinerem Pulver wird das Granulat nicht so stark aufgewirbelt, was bei einer parallelen Messung der Absorption weniger Streulicht erzeugt und gleichzeitig trotzdem noch eine große Oberfläche besitzt. Während der Reaktion bilden sich aber trotzdem kleine Partikel, welche dann zum Streulicht, vor allem bei Anregung mit einem Laser, beitragen. Neben elementaren Zinkpartikeln ist besonders auch die Bildung von

Zinkhydroxid in Dimethylsulfoxid (DMSO) zu beobachten, welches durch den restlichen Wassergehalt des Lösungsmittels entsteht.

2.8. Aktinometer

Zur Messung der Menge an Licht, welche auf die Probe trifft, wurde ein Aktinometer auf Basis einer Lösung mit Kaliumtrioxalatoferrat(III) ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$) verwendet [24]. Zur Herstellung der Lösung wurden 74.8 mg (171 μmol) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ in 2.5 mL 0.5 M Schwefelsäure gelöst und mit Wasser auf ein Volumen von 25 mL aufgefüllt ($c(\text{Fe}^{3+}) = 6.8 \text{ mM}$). Zusätzlich wurde eine zweite Lösung mit 5 mg (28 μmol) 1,10-Phenanthrolin und 0.74 g (9 mmol) Natriumacetat in 5 mL 0.5 M Schwefelsäure gelöst. Die Messküvetten wurden jeweils mit 2 mL der Eisenlösung befüllt. Nach dem Beleuchten wurden 0.5 mL der 1,10-Phenanthrolin-Lösung hinzugegeben und die Absorbanz bei 510 nm gemessen. Zur Erstellung einer Kalibriergeraden wurde eine Lösung aus Eisen(II)sulfat-Heptahydrat in 0.5 M Schwefelsäure verwendet. Alle Lösungen wurden unter Rotlicht hergestellt und vor Umgebungslicht geschützt.

2.9. Quantenmechanische Rechnungen

Eigene Dichtefunktionaltheorie (DFT) und zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie (TD-DFT, engl. Time-Dependent Density-Functional Theory) Rechnungen wurden mit dem ORCA-Programm [25] unter Verwendung des B3LYP-Funktional zusammen mit dem Basissatz def2-TZVP(-f) [26] und dem Hilfsbasissatz def2/J [27] unter Anwendung des RIJCOSX-Algorithmus [28] und der D4-Dispersionskorrektur [29, 30] durchgeführt.

3. Photoredoxkatalysator Rhodamin 6G

3.1. Einleitung

Im Rahmen der Photokatalyse wird Licht, ähnlich wie in der Photosynthese bei Pflanzen, als „Reagenz“ für viele Arten von chemischen Umsetzungen genutzt. Neben der prinzipiellen Möglichkeit, Sonnenenergie direkt für die Synthese zu nutzen, sind photokatalytische Reaktionen oft auch sehr selektiv [31].

Eine Variante der Photokatalyse ist die Photoredoxkatalyse. Dabei wird ein Katalysator mit Licht angeregt und ist dadurch im angeregten Zustand im Vergleich zum Grundzustand sowohl ein besseres Reduktions- als auch ein besseres Oxidationsmittel. Dies lässt sich auf verschiedene Arten für die Katalyse nutzen. Ein Photoredoxkatalysator kann entweder als Einelektronendonator oder Einelektronenakzeptor, also entweder als Reduktions- oder Oxidationsmittel eingesetzt werden. So kann der angeregte Katalysator z. B. direkt zur Reduktion eines Substrats genutzt werden und anschließend im Katalysezyklus durch einen Elektronendonator (ED) reduziert werden oder aber im angeregten Zustand wird der Katalysator durch einen ED reduziert und kann dann im Grundzustand ein Substrat reduzieren. Allen Varianten der Redoxkatalyse ist gemein, dass sich das Redoxpotential des Katalysators maximal um die Energie eines Photons variieren lässt.

Um auch Substrate, die sich nicht so leicht reduzieren lassen, umsetzen zu können, wurde in der Arbeitsgruppe König das Konzept des Consecutive Photoinduced Electron Transfer (conPET) entwickelt [32]. Dabei wird in einem ersten Schritt der angeregte Katalysator reduziert. Das dabei entstehende Radikal wird wiederum angeregt, wodurch das Reduktionsvermögen weiter gesteigert werden kann. Das Reduktionsvermögen des ursprünglichen Katalysators im Grundzustand kann somit um eine Energie von bis zu zwei Photonen erhöht werden. Nach Perylendiimid als ersten conPET-Katalysator wurde Rhodamin 6G ($R6G^+$) in der Arbeitsgruppe König für conPET verwendet [33, 34]. Damit lässt sich ein deutlich stärkeres Reduktionspotential von -2.4 V vs Kalomelektrode (SCE, engl. Saturated Calomel Electrode) im Vergleich zum Reduktionspotential von etwa -1 V vs SCE des neutralen Radikals ($R6G^\bullet$) nach einfacher Reduktion von $R6G^+$ erzielen [34].

In Abbildung 3.1 ist der Katalysezyklus schematisch dargestellt. $R6G^+$ wird mit grünem oder blauem Licht angeregt und kann im angeregten Zustand von einem geeigneten Elektronendonator (z. B. DIPEA) zum Radikal $R6G^\bullet$ reduziert werden. $R6G^\bullet$ hat bereits ein Reduktionspotential von etwa -1 V vs SCE und kann leicht reduzierbare Substrate

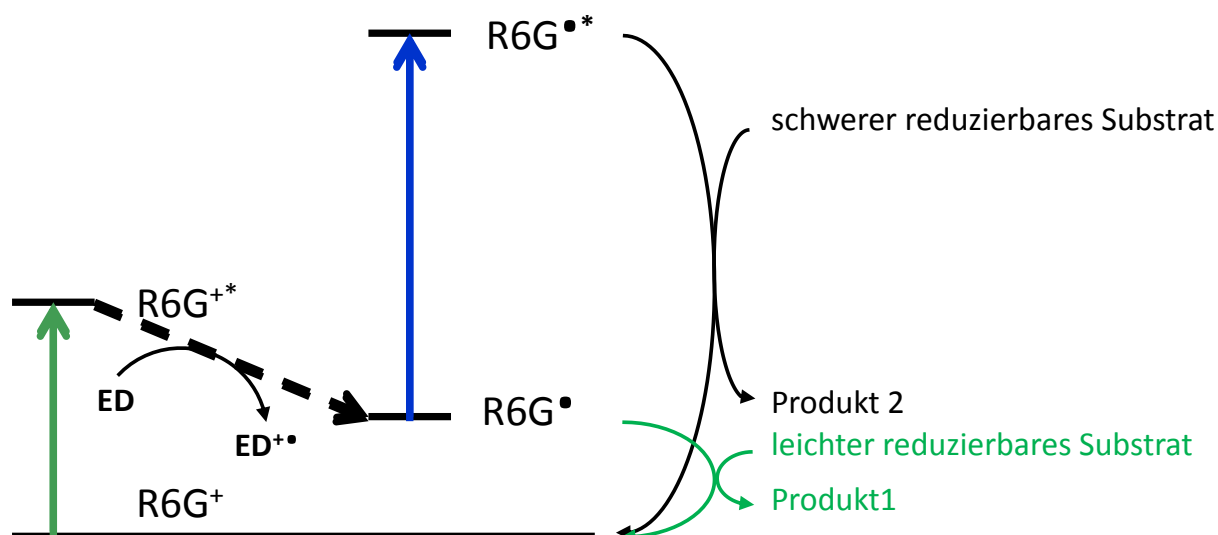


Abbildung 3.1.: Skizze des Photokatalysezyklus der reduktiven Photoredoxkatalyse von $R6G^+$. ED steht dabei für einen Elektronendonator.

umsetzen. Wird aber $R6G^•$ zusätzlich mit blauem Licht angeregt, können auch schwerer reduzierbare Substrate umgesetzt werden. [34]

Im Gegensatz zu $R6G^+$ fluoresziert $R6G^•$ nicht [35]. Diese Tatsache deutet darauf hin, dass die Lebensdauer, wie üblich für Radikale [36], sehr kurz ist. Ein diffusionskontrollierter Elektronentransfer (ET) im angeregten Zustand ist dadurch sehr unwahrscheinlich. Die Auflösung der Frage, wie der ET stattdessen abläuft, ist Teil dieser Arbeit und soll im Kapitel 3.4 mithilfe von Messungen der TA im fs-Bereich diskutiert werden. Vorher sollen aber zuerst einige Eigenschaften von $R6G^+$ und $R6G^•$ behandelt werden, die einen potentiellen Einfluss auf die Katalyse haben könnten.

In der Katalyse werden häufig basische Amine als Elektronendonatoren eingesetzt. Inwiefern eine Deprotonierung von $R6G^+$ dessen Eigenschaften beeinflusst, wird im Kapitel 3.3 diskutiert. Außerdem werden dort die Wechselwirkungen von weiteren Rhodaminen mit Base dargestellt.

Ein grundlegender Schritt der Katalyse, die Bildung des Radikals und dessen Eigenschaften, werden im Kapitel 3.2 dargelegt.

3.2. Neutrales Rhodaminradikal

Rhodamin 6G liegt in Lösung als Kation (R6G^+) vor. Mit geeigneten Reduktionsmitteln lässt es sich reduzieren und bildet dann ein, unter Luftausschluss, langlebiges neutrales Radikal ($\text{R6G}^\bullet$) mit einer Absorptionsbande bei 421 nm in DMSO. Das Absorptionsspektrum ist in Abbildung 3.2 dargestellt. Dabei wurde in dieser Arbeit das Absorptionsspektrum von R6G^+ in DMSO auf einen Extinktionskoeffizienten $\epsilon(539 \text{ nm}) = 1.0 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ skaliert [37]. In der Literatur [34, 35, 38] wird diese einfach reduzierte, ungeladene Form von Rhodamin 6G häufig auch als Radikalanion und die einfach oxidierte Form als Radikalkation bezeichnet.

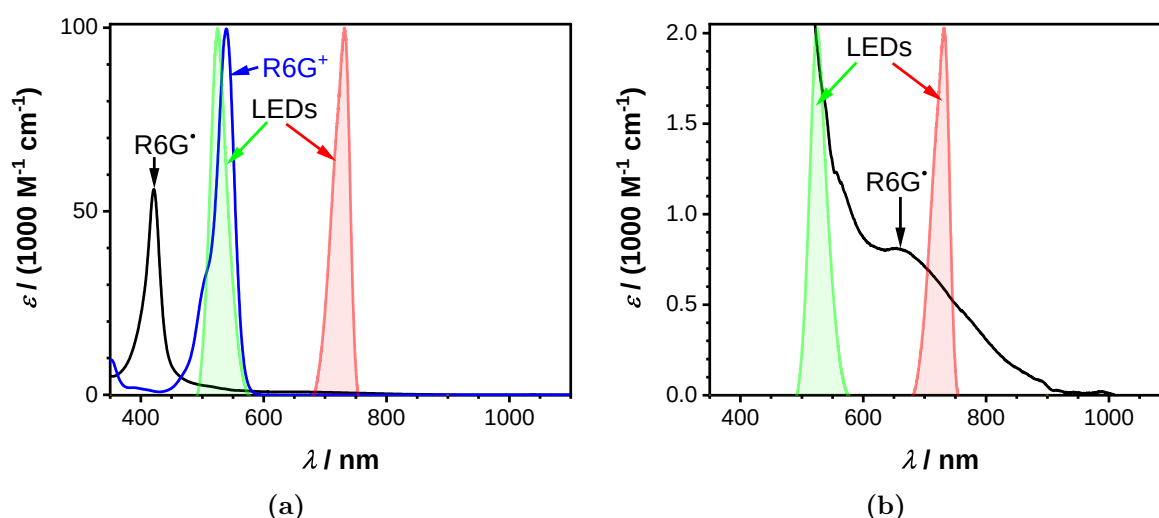


Abbildung 3.2.: (a) Absorptionsspektren von R6G^+ (blau) und $\text{R6G}^\bullet$ (schwarz) in DMSO. Zusätzlich sind die Spektren einer 530-nm-LED (grün) und einer 740-nm-LED (rot) dargestellt. (b) Vergrößerter Ausschnitt, um die schwache Absorption im Roten besser zu erkennen.

Im elektronisch angeregten Zustand lässt sich R6G^+ leichter, z. B. auch durch DIPEA reduzieren. Bei der Bildung des Radikals mit DIPEA als ED wird ein Teil praktisch sofort mit der Anregung gebildet. Ein weiterer, gleich großer Teil bildet sich anschließend nach Belichten im Dunkeln mit einer deutlich langsameren Zeitkonstante von 0.1 ms in DMSO bei Raumtemperatur [13]. Dabei reicht ein Photon für die Reduktion von zwei Rhodamin-Molekülen. Durch Reduktion des ersten R6G^+ im angeregten Zustand entsteht ein DIPEA-Radikal. Dieses Radikal (D2 in Schema 3.1) kann von einem weiteren DIPEA-Molekül deprotoniert werden, sodass ein protoniertes DIPEA (D4) und ein neutrales Radikal entsteht. Dabei kann entweder ein am sekundären (D3a) oder am tertiären Kohlenstoff (D3b) zentriertes Radikal entstehen. Laut DFT-Rechnungen von Prof. Dr. Bernhard Dick [1] soll dabei die sekundäre Position günstiger und dessen Bildung in DMSO schwach exotherm sein. Dieses neutrale Radikal kann ein zweites R6G^+ im Grundzustand reduzieren (Schema 3.2). Auch dieser Schritt soll laut DFT-Rechnungen exotherm sein.

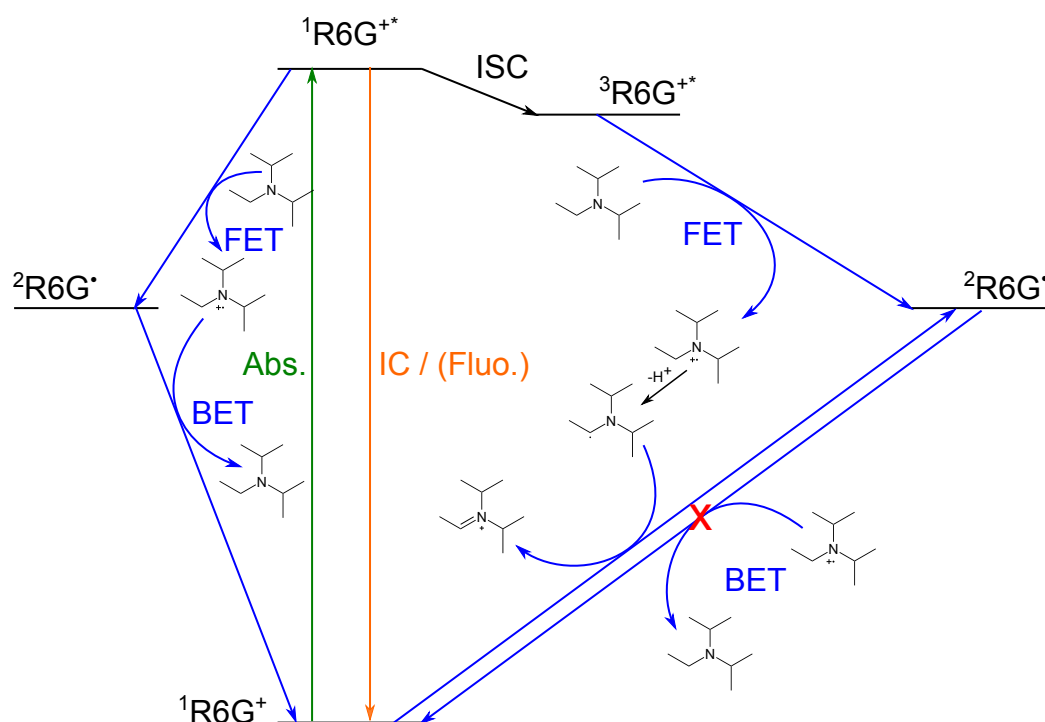
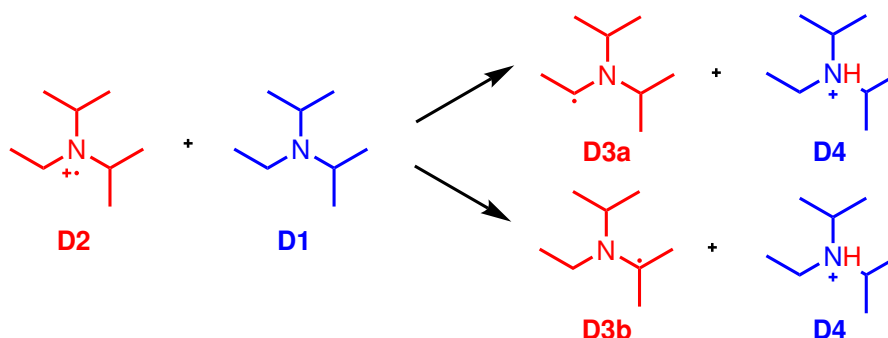
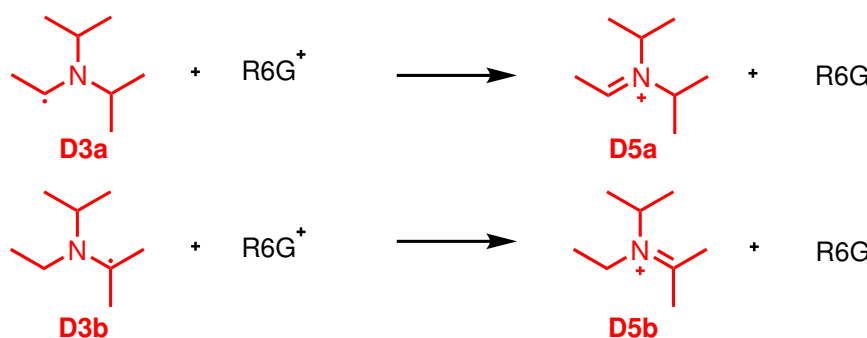


Abbildung 3.3.: Schema der photochemischen Radikalerzeugung von R6G^+ mit Diisopropylethylamin (DIPEA) als Elektronendonator. Nach der Anregung von R6G^+ (Abs.), kann entweder sofort im Singulett-Zustand ein Vorwärts-Elektronentransfer (FET, engl. Forward Electron Transfer) stattfinden oder ein Teil der angeregten Moleküle relaxiert entweder hauptsächlich durch Fluoreszenz (Fluo.) oder zu einem geringen Teil auch strahlungslos in den Grundzustand. Durch ISC gelangt ein Teil der angeregten Moleküle in den Triplett-Zustand und kann auch dann von DIPEA reduziert werden. Der mögliche Rück-Elektronentransfer (BET, engl. Back Electron Transfer) bewirkt, dass ein Großteil der Radikale, die aus dem Singulett-Zustand entstanden sind, sehr schnell oxidiert wird. Für die Radikale, die aus einem Triplett-Zustand heraus entstehen, ist das weniger wahrscheinlich, da die Radikalrekombination aus dem Triplett-Zustand spinverboten ist (X). Zusätzlich kann Rhodamin im Grundzustand durch gebildete Deprotonierungsprodukte des DIPEA-Radikals zum Radikal reduziert werden.

Eine schematische Darstellung der Radikalbildung mit den beteiligten Prozessen befindet sich in Abbildung 3.3.



Schema 3.1.: Bereits einfach oxidiertes DIPEA (D2) kann durch ein weiteres DIPEA (D1) deprotoniert werden, wobei sich ein protoniertes DIPEA (D4) und ein neutrales DIPEA-Radikal (D3a und D3b) bildet. Laut DFT-Rechnungen ist dabei das sekundäre Radikal (D3a) energetisch begünstigt.[1]



Schema 3.2.: Reduktion von $R6G^+$ im Grundzustand durch ein neutrales DIPEA Radikal (D3a und D3b).

Die Absorption des Radikals erstreckt sich, wie am Absorptionsspektrum in Abbildung 3.2 zu sehen ist, weit ins Rote. Dies ist häufig bei Radikalen organischer Farbstoffe der Fall und stimmt gut mit den theoretischen Rechnungen überein [1]. Für die Abschätzung des Redoxpotentials im angeregten Zustand mittels der Rehm-Weller-Gleichung (3.1) [10, 39] muss auch diese Absorption berücksichtigt werden, da es gemäß Kashas-Regel im Allgemeinen nach der Anregung zu einer sehr schnellen internen Konversion in den niedrigsten angeregten Zustand mit der gleichen Spinmultiplizität kommt. Für das Potential des angeregten Radikals in DMSO ergibt sich somit, wenn man einen Energieabstand vom Grundzustand und dem ersten angeregten Zustand von $E_{0,0}(R6G^{\bullet*}) = 1.65 \text{ eV}$ (entspricht 750 nm) abschätzt:

$$\begin{aligned}
 E(R6G^{\bullet*}/R6G^+) &= E(R6G^{\bullet}/R6G^+) - \Delta E_{0,0}(R6G^{\bullet*}) = -0.84 \text{ V} - 1.65 \text{ V} \\
 &= -2.49 \text{ V vs SCE}
 \end{aligned}
 \tag{3.1}$$

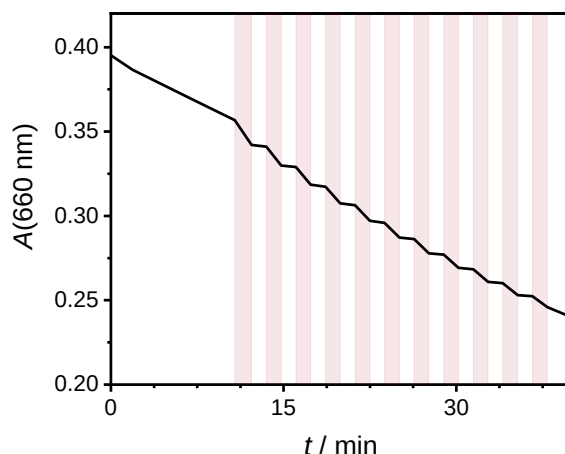


Abbildung 3.4.: Abnahme der Radikalabsorption bei 660 nm einer Lösung mit DIPEA in DMSO. Zu den rot hinterlegten Zeiten, wurde die Probe jeweils mit einer 740-nm-LED beleuchtet. In den Phasen dazwischen war die Probe im Dunkeln.

Der Wert für $E(\text{R6G}^\bullet/\text{R6G}^+)$ in DMSO wurde dabei von Carina Allacher im Rahmen ihrer Masterarbeit mittels Cyclovoltammetrie bestimmt [40]. Mit -2.49 V vs SCE liegt der abgeschätzte Wert für $E(\text{R6G}^{\bullet*}/\text{R6G}^+)$ nahe bei dem Wert von etwa -2.4 V, der sich aus der Reaktivität mit verschiedenen Substraten in der conPET-Katalyse ergibt [34]. Die von Haimerl [41] diskutierte Diskrepanz zwischen dem abgeschätzten Potential aus der Katalyse und seiner Abschätzung mittels der Rehm-Weller-Beziehung, lässt sich somit auch durch die Annahme einer zu hohen Anregungsenergie von 2.9 eV (425 nm) erklären, da die Absorption des Radikals im Roten nicht berücksichtigt wurde.

Durch diese ausgedehnte Absorption des Radikals kann R6G^+ in Anwesenheit des Radikals nicht selektiv angeregt werden (vgl. Spektrum in Abb. 3.2), sondern es wird immer auch das Radikal zu einem gewissen Teil mitangeregt. Diese Anregung des Radikals, selbst im roten Spektralbereich, führt zu einer beschleunigten Oxidation des Radikals (vgl. Kapitel 3.4). In Abbildung 3.4 ist die Änderung der Radikalabsorption in DMSO mit DIPEA bei 660 nm, abwechselnd nach einer Dunkelphase und nach jeweils fünf Minuten Beleuchtung mit einer 740-nm-LED (Spektrum der LED in Abb. 3.2), dargestellt. Durch das rote Licht wird selektiv das Radikal in dessen langwelligsten Bande angeregt. R6G^+ kann damit nicht angeregt werden. Während des Beleuchtens ist eine beschleunigte Abnahme der Absorption zu erkennen. Wie bereits in meiner Masterarbeit [13] beschrieben ändert sich die Gesamtkonzentration (Radikal + R6G^+) im Dunkeln praktisch nicht. Bei der Bestrahlung mit grünem bzw. stärker mit blauem Licht mit ähnlicher Leistung nimmt hingegen die Gesamtkonzentration deutlich ab. Ein Grund, warum die Gesamtkonzentration auch mit grünem Licht in Anwesenheit des Radikals sinkt, könnte die teilweise Anregung des Radikals sein, wodurch es zu den gleichen Prozessen wie bei der Belichtung mit blauem Licht kommen kann (vgl. Kapitel 3.4).

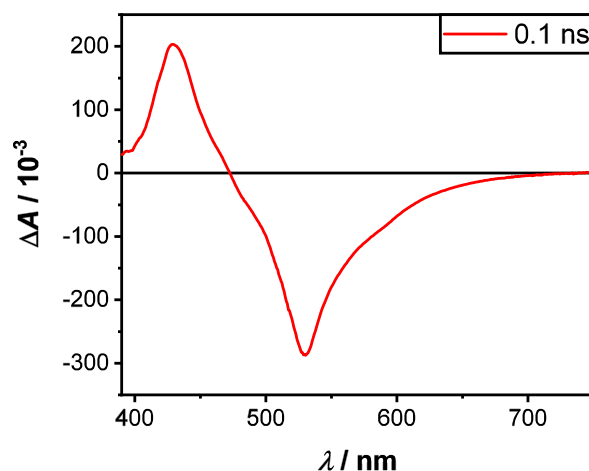


Abbildung 3.5.: DADS einer transienten Absorptionsmessung von einer R6G^+ -Lösung mit 0.5 M DIPEA in Acetonitril (ACN).

Im Folgenden soll diskutiert werden, welchen Einfluss die Elektronendonatorkonzentration auf die Radikalbildung hat. In der Literatur [37] wird angenommen, dass der Triplett-Zustand für die Radikalbildung bei millimolaren Konzentrationen an Aminen als Elektronendonator zu vernachlässigen wäre. Für Radikale, die aus einem Singulett-Zustand entstehen, ist der Rück-Elektronentransfer (BET) spinerlaubt, für Radikale, die aus einem Triplett-Zustand entstehen, ist die Rekombination zum Singulett-Grundzustand spinverboten und dadurch deutlich langsamer. Bei hohen Konzentrationen des Elektronendonators ist die Stoßwahrscheinlichkeit und damit die Wahrscheinlichkeit, dass es schon kurz nach der Anregung zu einem Vorwärts-Elektronentransfer (FET) kommt, deutlich erhöht. Ein großer Teil der Moleküle wird also im Singulett-Zustand, noch bevor er mittels ISC den Triplett-Zustand erreicht, reduziert. Aufgrund der hohen Rekombinationswahrscheinlichkeit der aus dem Singulett entstehenden Radikale ist dadurch die Gesamtmenge an langlebigen Radikal nicht unbedingt höher, oftmals sogar geringer, als bei niedrigen Elektronendonatorkonzentrationen. Die Prozesse des FET und BET sind auch in Abbildung 3.3 eingezeichnet. Ein analoges Verhalten, sprich, dass bei hohen Konzentrationen an Elektronendonatoren die Radikalbildung geringer ist, wurde auch in der Photokatalyse mit Flavin beobachtet. Denn dort ist nur der Reaktionspfad über den Triplett-Zustand produktiv [42].

In Abbildung 3.5 ist das DADS einer transienten Absorptionsmessung im fs-Bereich für eine Lösung von R6G^+ ($c = 0.5 \text{ mM}$) in ACN mit etwa 0.5 M DIPEA dargestellt. Die Absorption des angeregten R6G^+ im Singulett besitzt eine Bande bei etwa 430 nm. Zusätzlich tragen Ground State Bleach (GSB) und Stimulated Emission (SE) zum DADS bei. Die zugehörige Zeitkonstante von etwa 0.1 ns entspricht der Lebensdauer des angeregten R6G^+ und ist dabei deutlich kleiner im Vergleich zur Messung ohne Elektronendonator. In der transienten Absorption lässt sich kein eindeutiges Signal des Radikals finden, wobei

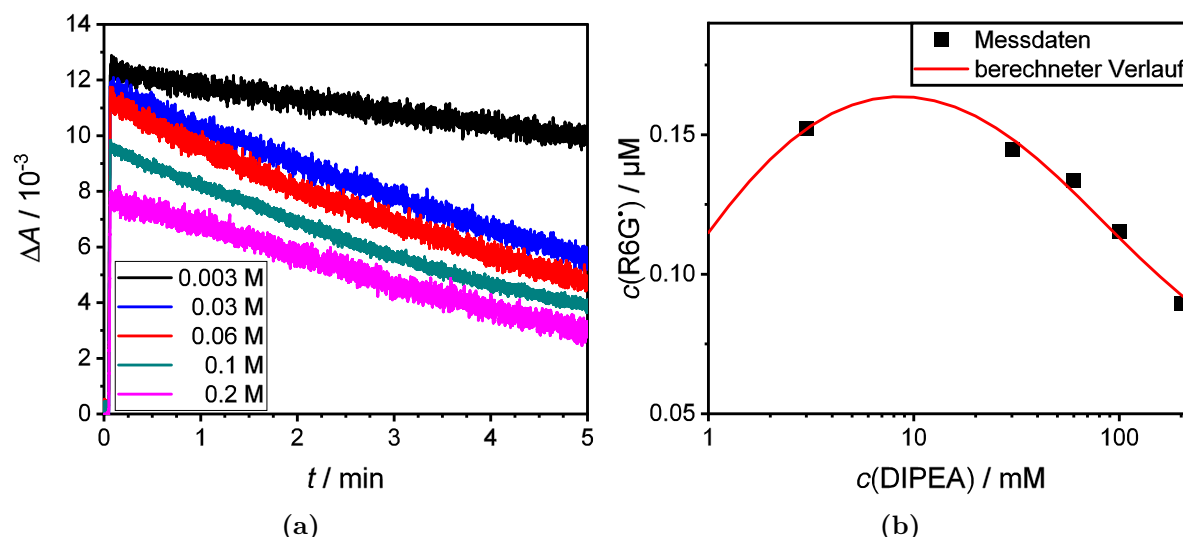


Abbildung 3.6.: (a) Änderung der Absorption bei 420 nm während der photochemischen Bildung des Radikals von R6G^+ mit einem 1 s langen Puls einer 530-nm-LED in entgastem DMSO mit verschiedenen Konzentrationen an DIPEA und (b) die daraus berechnete Konzentration an gebildeten Radikal (schwarze Punkte), sowie ein mit der im Kapitel A.2 des Anhangs hergeleiteten Gleichung berechneter Verlauf (rote Linie).

dieses wahrscheinlich dennoch durch FET von DIPEA gebildet wird, aber durch einen anschließenden schnellen Elektronenrücktransfer (BET) wieder zu R6G^+ oxidiert wird. Der Anteil an Radikalen, die nicht mit den entstehenden DIPEA-Radikalen rekombinieren, ist so gering, dass hierzu kein separates Signal in der Messung zu beobachten ist. Bei stationärer Beleuchtung der Lösung bildet sich jedoch langsam das Radikal. Für eine möglichst große Radikalbildungsrate muss daher ein Optimum der Elektronendonatorkonzentration gefunden werden. Vor allem bei der Katalyse wird der Elektronendonator kontinuierlich verbraucht, sodass ggf. bei sehr niedrigen Konzentrationen, bei denen die Radikalbildungsrate besonders hoch ist, während der Katalyse für eine vollständige Umsetzung des Substrats erneut Elektronendonator zugegeben werden muss. Die Tatsache, dass sich bei niedrigen DIPEA-Konzentrationen mehr $\text{R6G}^\bullet$ bildet, ist auch in den Messungen, die in Abbildung 3.6a abgebildet sind, zu erkennen. Dort wurden entgaste R6G^+ -Lösungen in DMSO mit verschiedenen Konzentrationen an DIPEA von 3 mM bis 0.2 M für jeweils eine Sekunde mit einer grünen LED beleuchtet und dabei die Absorbanz bei 420 nm (hauptsächlich Absorption des Radikals) gemessen. Je geringer die Konzentration an DIPEA, desto höher ist die Absorbanz nach dem Beleuchten.

An den Daten ist weiter auffällig, dass die beobachtete Lebensdauer im Minutenbereich des gebildeten Radikals deutlich kürzer als die beobachtete Lebensdauer im Stundenbereich von länger beleuchteten Lösungen ist. Der Grund dafür könnten Spuren an Sauerstoff und anderen Verunreinigungen sein, die das entstandene Radikal oxidieren. Nach längere

Beleuchtung sind all diese Verunreinigungen reduziert und die Lebensdauer ist länger als eine Stunde.

Im Anhang wurde in Kapitel A.2 eine Gleichung für die Radikalbildungsrate in Abhängigkeit der DIPEA-Konzentration hergeleitet und diese Gleichung an die Daten in Abbildung 3.6a angepasst. Der resultierende Verlauf ist in Abbildung 3.6b dargestellt. Daraus lässt sich auch erkennen, dass für große DIPEA-Konzentrationen die Radikalbildungsrate mit zunehmender DIPEA-Konzentration abnimmt. Die maximale Radikalbildungsrate ist bei einer Konzentration in der Größenordnung von 10 mM zu erwarten. Die Anpassung des Modells an die Daten ergibt auch, dass die Radikalbildung aus dem Singulett-Zustand, vor allem für hohe DIPEA-Konzentrationen, einen kleinen Anteil an der Gesamttradikalbildungsrate besitzt, aber gerade für millimolaren Konzentrationen an DIPEA ist die Radikalbildung über den Triplett-Zustand der dominierende Reaktionsweg.

Da die Radikalbildung hauptsächlich über den Triplett-Zustand abläuft, sollte die Quantenausbeute an Radikal für Xanthenfarbstoffe mit einer höheren Triplett-Ausbeute auch größer sein. Bengalrosa besitzt eine Triplett-Ausbeute von 76 % (Methanol) [43], daher ist die Radikalbildung selbst bei geringen Bestrahlungsintensitäten schneller als bei R6G⁺ [13]. Für die Photokatalyse in DMSO mit DIPEA als ED ist Bengalrosa aber nicht geeignet, da sich die Lösung mit DIPEA selbst ohne intensive Bestrahlung langsam entfärbt. Durch die Verwendung eines anderen Xanthenfarbstoffs mit hoher Triplett-Ausbeute und gleichzeitig hoher Stabilität in Anwesenheit von DIPEA könnte die Quantenausbeute der Katalyse vermutlich gesteigert werden.

Neben der photochemischen Erzeugung des Radikals (in der Regel mit DIPEA als ED) für spektroskopische Messungen, wurde das Radikal in dieser Arbeit auch durch direkte Reduktion im Grundzustand mittels Zink oder elektrochemisch erzeugt, um festzustellen, inwieweit DIPEA bzw. die daraus entstehenden Produkte die Prozesse beeinflussen.

Mit einem Standardpotential von $E^0 = -1.00 \text{ V vs SCE}$ in Wasser [44] ist Zn als Reduktionsmittel für R6G⁺ ($E^0 = -0.84 \text{ V vs SCE}$ in DMSO [40]) geeignet.

Die elektrochemische Radikalerzeugung für spektroskopische Messungen hat gegenüber Zink den Vorteil, dass sich das Potential, sofern eine stabile Referenzelektrode vorhanden ist, genau einstellen lässt. Mit Zink entfärbt sich die Lösung hingegen langsam, da eine zweifache Reduktion des Rhodamins durch Zink nicht auszuschließen ist. Die zweite Reduktion von R6G⁺ ist im Gegensatz zur ersten nicht reversibel. Ein Nachteil in der elektrochemischen Erzeugung kann ggf. die Notwendigkeit eines Leitsalzes sein, dessen Einfluss auf die Messung bzw. die Prozesse ausgeschlossen werden muss. Aber auch bei der elektrochemischen Erzeugung sind möglichst trockene und reine Lösungsmittel zu verwenden. Denn wie im Kapitel 3.3 genauer beschrieben, kann R6G⁺ durch Basen

deprotoniert werden. Sind nun signifikante Spuren z. B. an Wasser in der Lösung, so können durch Reduktion Wasserstoff und Hydroxidionen entstehen, die R6G^+ deprotonieren können. Im Anhang befinden sich in Abbildung A.1b zur Veranschaulichung die Spektren einer spektroelektrochemischen Messung von R6G^+ in DMSO, bei der sich nach einiger Zeit auch die deprotonierten Formen von R6G^+ bildeten. Bei Zink als Reduktionsmittel macht sich hier die Tatsache, dass aus den Zinkionen und Hydroxidionen das schwerlösliche Zinkhydroxid entsteht, insoweit positiv bemerkbar, als es zu keiner Deprotonierung des R6G^+ kommt. Im Folgenden soll daher auch genauer die Deprotonierung von R6G^+ betrachtet werden.

3.3. Rhodamine in basischen Bedingungen

In diesem Kapitel wurde die Reaktion von den Rhodaminen 6G, 3B, B und 700 mit Base untersucht. Teile der durchgeführten Messungen zur Reaktion von Rhodaminfarbstoffen mit Kalium-*tert*-butanolat (KtBuO) als Base wurden von Karina Heilmeier im Rahmen ihrer Bachelorarbeit [45] durchgeführt.

Für $R6G^+$ konnte eine einfach und eine zweifach deprotonierte Form erzeugt werden. Dabei ist die einfach deprotonierte Form unter den gewählten Bedingungen in DMSO sehr stabil, die zweifach deprotonierte Form zersetzt sich hingegen bei hohen Basenkonzentrationen irreversibel. Für die einfach deprotonierte Form konnte eine reversible Strukturänderung beim Beleuchten beobachtet werden. Die Fluoreszenzquantenausbeute ist für beide Formen deutlich geringer als für $R6G^+$ ohne Base.

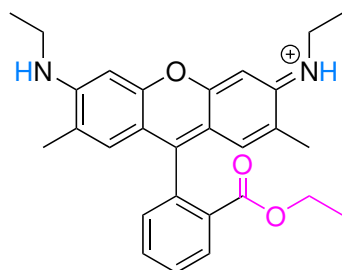
Das einfach reduzierte $R6G^\bullet$ lässt sich hingegen unter ähnlich basischen Bedingungen nicht deprotonieren und auch eine Protonierung mit schwachen Säuren ist nicht möglich. Die anderen untersuchten Rhodaminfarbstoffe entfärben sich in DMSO unter basischen Bedingungen.

3.3.1. Säure-Base-Gleichgewichte in nicht-wässrigen Lösungsmitteln

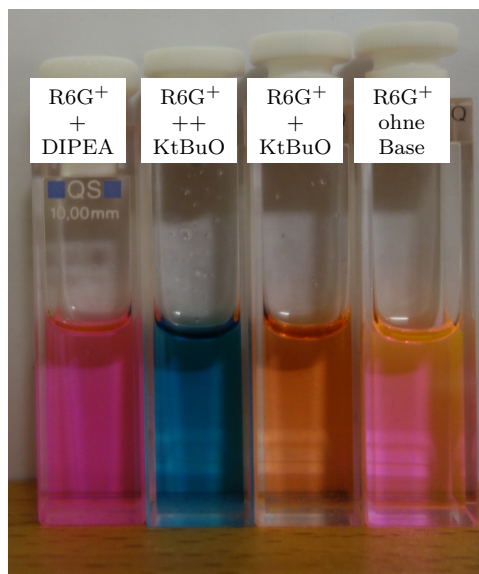
Neben der Eigenschaft des Lösungsmittels als Säure oder Base zu wirken, ist auch das Lösungsvermögen von Bedeutung. Die Löslichkeit einer Spezies wird von den Eigenschaften, wie der Polarität und der Fähigkeit des Lösungsmittels, Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden, bestimmt. In den Lösungsmittel DMSO und ACN lösen sich unpolare Verbindungen besser als in Wasser.[46] Entsteht durch die Deprotonierung eines Kations eine neutrale Spezies, so kann diese in DMSO und ACN besser stabilisiert werden. Die Deprotonierung wird dadurch erleichtert. Die pK_s -Werte variieren daher zwischen verschiedenen Lösungsmitteln zum Teil sehr stark. Verunreinigungen (wie Wasser) haben einen großen Einfluss auf das Säure-Base-Gleichgewicht. Akkurate pK_s -Werte lassen sich daher nur in sehr reinen und vor allem trockenen Lösungsmitteln bestimmen, optimalerweise unter trockenem Schutzgas.[47]

3.3.2. Rhodamin 6G

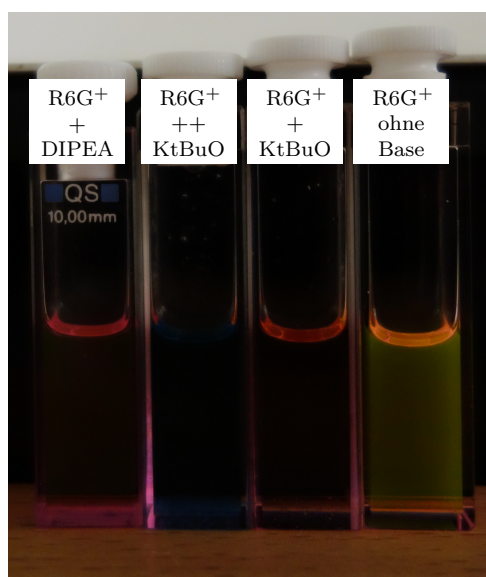
$R6G^+$ ist potentiell an beiden in Abbildung 3.7a blau markierten Stickstoffatomen deprotonierbar. In der Literatur fand das bisher trotz der vielfältigen Anwendungen des Farbstoffs nur wenig Beachtung [48, 49], obwohl z. B. in der conPET Katalyse häufig basische Amine



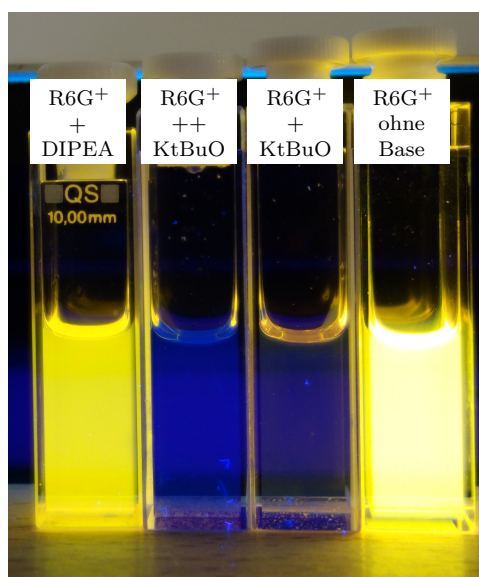
(a) Strukturformel



(b) Umgebungslicht



(c) Halbdunkel



(d) UV-Licht

Abbildung 3.7.: (a) Strukturformel von R6G^+ . Die aciden Protonen sind blau, die Estergruppe magenta eingefärbt. Fotos von vier Küvetten mit $\text{R6G} + \text{DIPEA}$, $\text{R6G} +$ viel KtBuO ($++$), $\text{R6G} +$ wenig KtBuO und nur R6G in DMSO bei (b) Umgebungslicht, (c) im Halbdunkeln und (d) im Halbdunkeln unter UV-Licht (365 nm)

wie DIPEA als ED verwendet werden [33, 34, 50]. Mit DIPEA oder Triethylamin als Base kann keine Veränderung der $R6G^+$ -Absorption im sichtbaren Spektralbereich gemessen werden. Schwache Basen deprotonieren $R6G^+$ in DMSO nicht signifikant, sonst müsste sich bereits bei Zugabe von DIPEA ($pK_s = 8.5^0$ [51]) oder Triethylamin ($pK_s = 9.0^0$ [51]) das Spektrum ändern. Bei der Zugabe von starken Basen wie z.B. KtBuO ($pK_s \approx 32^0$ [52]) oder Natronlauge ($pK_s = 31.4^0$ [52]) in DMSO ändert sich das Spektrum in mehreren Schritten (siehe Abb. 3.8a). Ausgehend von geringen Mengen an Base nimmt zuerst die Absorption von der ursprünglichen Bande ab und es entsteht eine blauverschobene Bande mit isosbestischem Punkt bei 503.5 nm in DMSO. Mit zunehmender Konzentration an Base nimmt letztere Bande wieder ab und eine neue Bande im Roten entsteht. Auf kurzen Zeitskalen sind diese beiden Schritte weitestgehend reversibel. Dieses Verhalten spiegelt die zwei aciden Protonen des $R6G^+$ wider, welches nacheinander zweifach deprotoniert wird und bei Zugabe von Säure wieder vollständig protoniert wird.

Auch optisch unterscheiden sich die Lösungen in den verschiedenen Protonierungsgraden deutlich, wie an den Bildern in Abbildung 3.7 zu erkennen ist. Dort sind vier Küvetten mit $R6G^+$ in DMSO dargestellt, sowohl unter Umgebungslicht, als auch im Halbdunkeln und zusätzlich unter UV-Beleuchtung. In der rechten Küvette ohne Base ist die Lösung rosa und fluoresziert durch das Umgebungslicht bzw. noch stärker unter UV-Licht gelbgrün. Durch Zugabe von DIPEA (linke Küvette) ändert sich die Farbe der Lösung in der Transmission nicht, nur die Intensität der Fluoreszenz ist reduziert, weil hier DIPEA als Fluoreszenzlöcher wirkt. Bei Zugabe von KtBuO als Base wird die Lösung erst orange (dritte Küvette von links) und bei noch mehr Base dann blau (zweite Küvette von links).

In wässrigen Lösungen finden mit Natronlauge neben einer Deprotonierung weitere Prozesse statt, sodass bei hohen Natronlauge-Konzentrationen die Absorbanz der Lösung deutlich abnimmt. Daher wurde auf eine Bestimmung des pK_s -Wert von $R6G^+$ verzichtet.

Im Folgenden wird das Kation mit $R6G^+$, die einfach deprotonierte Form mit $R6G1$ und die zweifach deprotonierte Form mit $R6G2^-$ bezeichnet. Die Spektren dieser drei Formen sind in Abbildung 3.8c nochmal explizit dargestellt. Besonders die zweifach deprotonierte Form ist nicht stabil, sondern die Absorbanz nimmt mit der Zeit ab und das Spektrum verschiebt sich dabei langsam zu kürzeren Wellenlängen. In Abbildung 3.8b sind die Spektren von $R6G2^-$ mit Maximum bei etwa 622 nm und der blau-verschobenen Form mit Maximum bei etwa 612 nm dargestellt.

Die deprotonierten Formen lassen sich auch beobachten, wenn bei der elektrochemischen Erzeugung von $R6G^\bullet$ für längere Zeit ein negatives Potential angelegt wird (vgl. [40] und Abschnitt A.1 im Anhang). Wahrscheinlich wird z. B. durch elektrochemische Reduktion

⁰ pK_s -Wert der zugehörigen Säure in DMSO

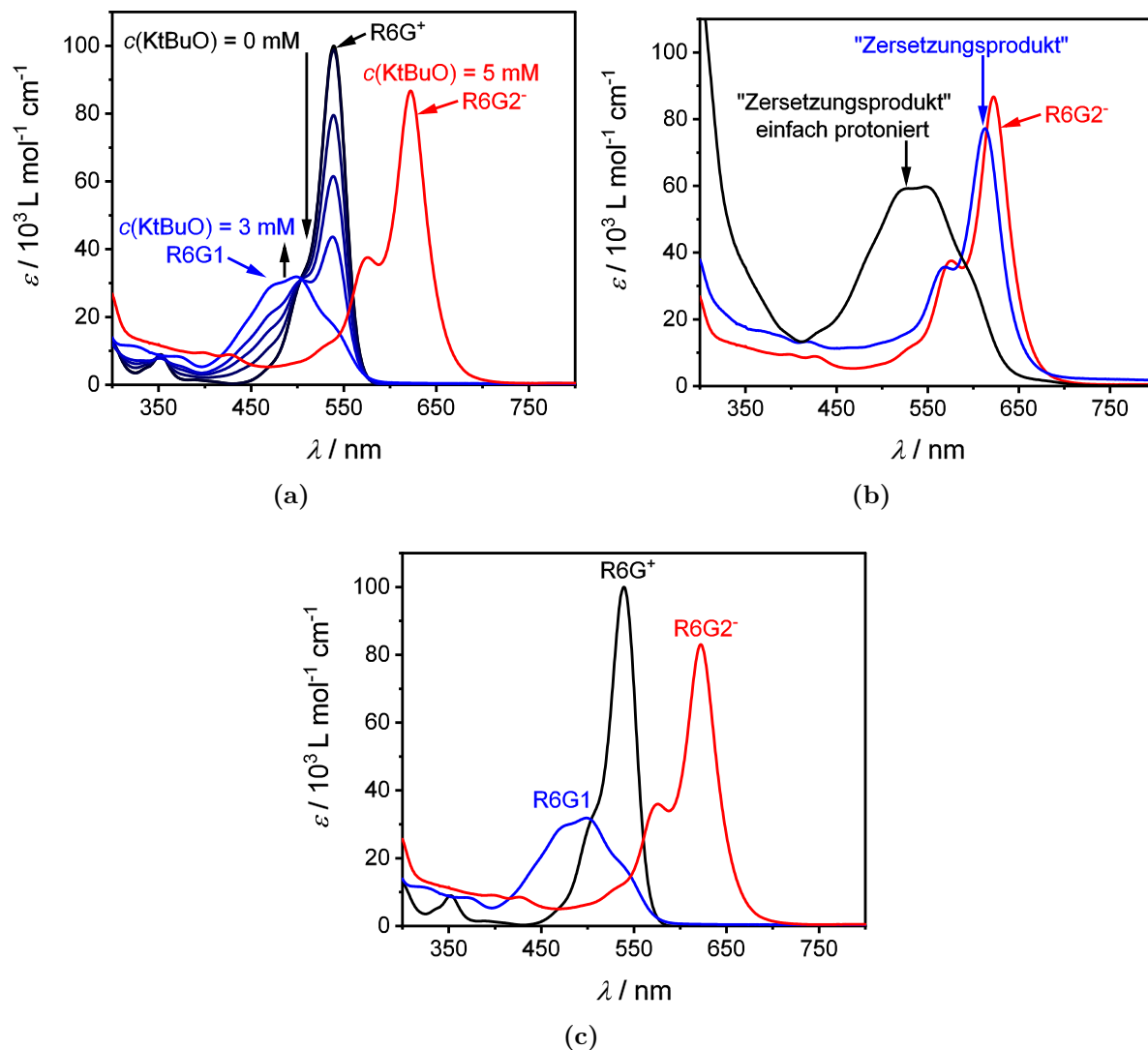


Abbildung 3.8.: (a) Absorptionsspektren einer Lösung von R6G⁺ in DMSO mit verschiedenen Konzentrationen an KtBuO. (b) Spektrum des Zersetzungsprodukts aus der zweifach deprotonierten Form R6G2⁻ und der daraus gebildeten einfach deprotonierten Form. Der angegebene Extinktionskoeffizient ϵ bezieht sich dabei jeweils auf die Anfangskonzentration des eingesetzten R6G⁺. (c) Skalierte Spektren von Rhodamin 6G (R6G⁺), einfach deprotoniertes Rhodamin 6G (R6G1) und zweifach deprotoniertes Rhodamin 6G (R6G2⁻). Das Spektrum von R6G2⁻ wurde dabei auf die isosbestischen Punkte aus Abbildung 3.15c skaliert.

von Wasserspuren eine Base erzeugt, die dann R6G^+ deprotonieren kann. Für die elektrochemische Erzeugung des Radikals $\text{R6G}^\bullet$ sollte also ein möglichst trockenes Lösungsmittel verwendet werden.

3.3.2.1. Methanol als Lösungsmittel

Im Gegensatz zu DMSO und ACN konnte in Methanol (MeOH) weder mit KtBuO noch mit KOH das Spektrum der deprotonierten Form von R6G^+ erzeugt werden. Statt der Bildung einer neuen Bande im sichtbaren Spektralbereich nimmt bei Zugabe von KtBuO oder KOH die Absorption im Sichtbaren ab (siehe Abb. 3.9a und 3.10a). Gleichzeitig nimmt auch die Fluoreszenzlebensdauer von $\tau = 4$ ns ohne Base (Literaturwert: (3.9 ± 0.5) ns [53, 54]) mit zunehmender Menge an Base deutlich ab (vgl. Abb. 3.9 und 3.10).

Wie in Abbildung 3.9a anhand der normierten Emissionsspektren von R6G^+ -Lösungen in MeOH mit verschiedenen Konzentrationen an KOH zu sehen ist, ändert sich die Form des Emissionsspektrums für niedrige Mengen an KOH (in diesem Fall bis mindestens $c(\text{KOH}) = 0.32 \text{ mol L}^{-1}$) nicht. Erst bei einer hohen Konzentration an KOH (in diesem Fall etwa 2 mol L^{-1}) wird die Absorptionsbande im Sichtbaren breiter und die Emissionsbande verschiebt sich. Die Auftragung der ermittelten Lebensdauern aus den Abklingkurven in Abbildung 3.9b in Form eines Stern-Volmer-Plots ist in Abbildung 3.9c dargestellt. Für die höchste Konzentration an Base ist die Lebensdauer kürzer als die Apparatfunktion (IRF, engl. Instrument Response Function). Die angegebene Lebensdauer von 0.2 ns ist daher mit einem großen Fehler behaftet. Aus der Stern-Volmer-Auftragung ergibt sich für die Stern-Volmer-Konstante K_{SV} ein Wert in der Größenordnung von $10^1 \text{ mol}^{-1} \text{ L}$ (Quenchingkonstante $k_q = 2.5 \cdot 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$).

In Lösung ist *tert*-Butanol (tBuOH) eine schwächere Säure als MeOH [55]. Daher wird KtBuO beim Lösen in MeOH protoniert und Methanolat (MeO^-) entsteht. MeO^- kann anscheinend R6G^+ nicht deprotonieren. Hingegen verschiebt sich auch das Maximum der Absorptionsbande im Sichtbaren über längere Zeit von ursprünglich 528 nm auf 525 nm (vgl. Abb. 3.10c), was auf eine Umesterung hindeutet, weil laut Literatur ein ähnlicher Unterschied für das Anregungsmaximum von R6G^+ als Ethylester ($\lambda_{\text{max}}^{\text{ex}} = 527 \text{ nm}$) und Rhodamin 590 als Methylester ($\lambda_{\text{max}}^{\text{ex}} = 525 \text{ nm}$) in MeOH beobachtet wird [56].

3.3.2.2. Einfach deprotonierte Form R6G1

Bei allen Deprotonierungsversuchen von R6G^+ in DMSO mit KtBuO war jeweils die benötigte Menge an Base deutlich größer als die ursprüngliche R6G^+ -Konzentration. Bevor es zu einer Deprotonierung von R6G^+ kommt, werden zuerst andere Bestandteile der Lösung, wie etwa Spuren von Wasser, deprotoniert. Die Konzentration an Rhodamin ist mit einer Größenordnung von $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ um mehrere Größenordnungen geringer im

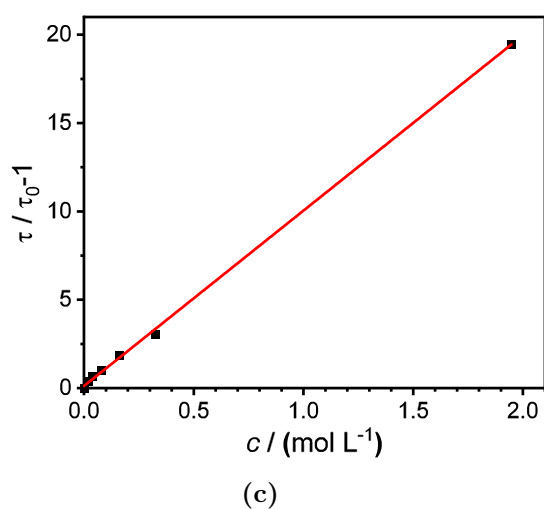
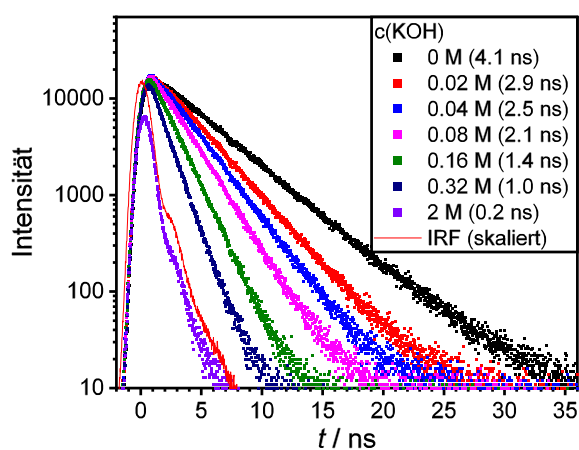
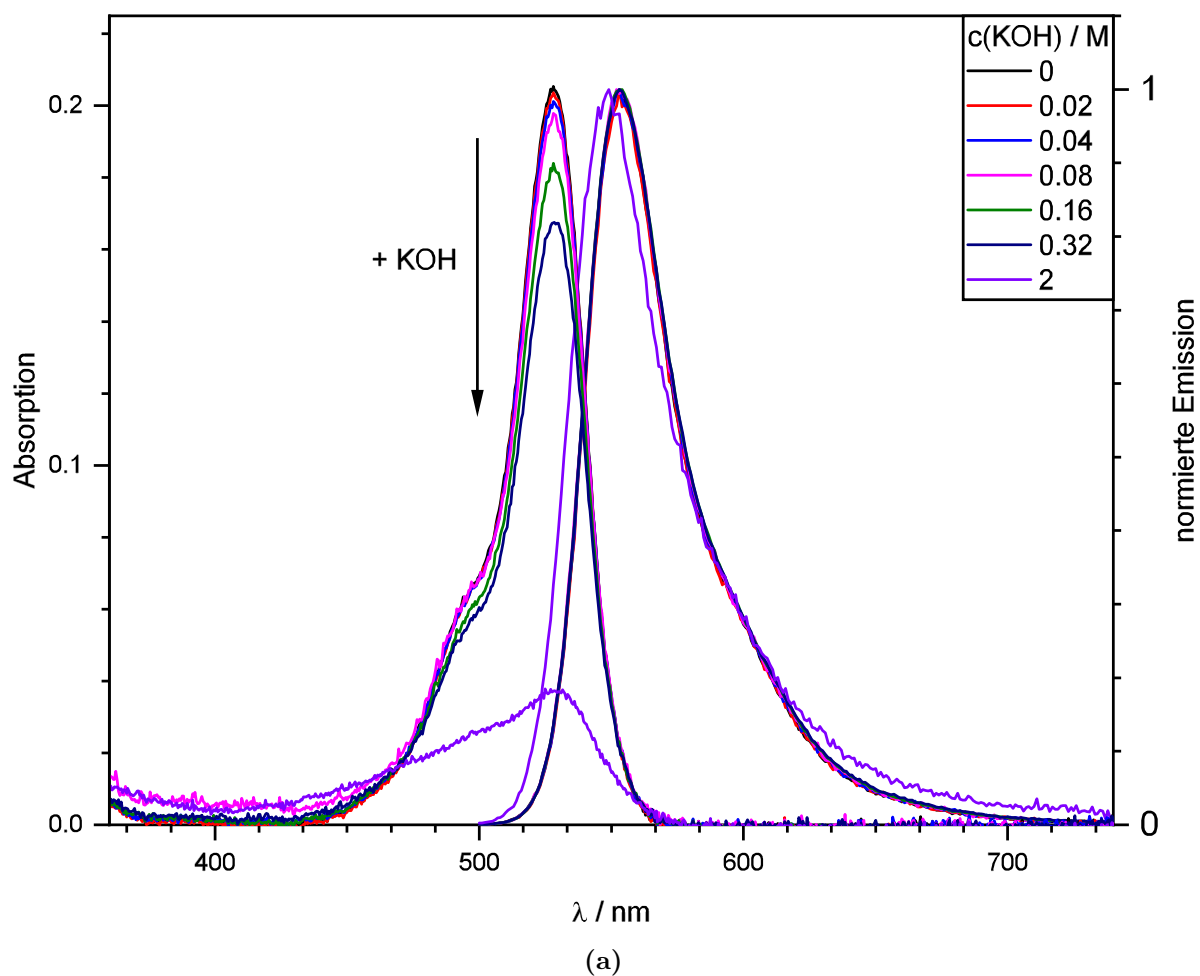


Abbildung 3.9.: (a) Absorptions- und normierte Emissionsspektren von R6G^+ Lösungen in MeOH mit verschiedenen Konzentrationen an Kaliumhydroxid ($\lambda_{\text{exc}} = 490 \text{ nm}$). (b) Fluoreszenzabklingkurven ($\lambda_{\text{exc}} = 280 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{det}} = 560 \text{ nm}$) (c) Stern-Volmer-Auftragung

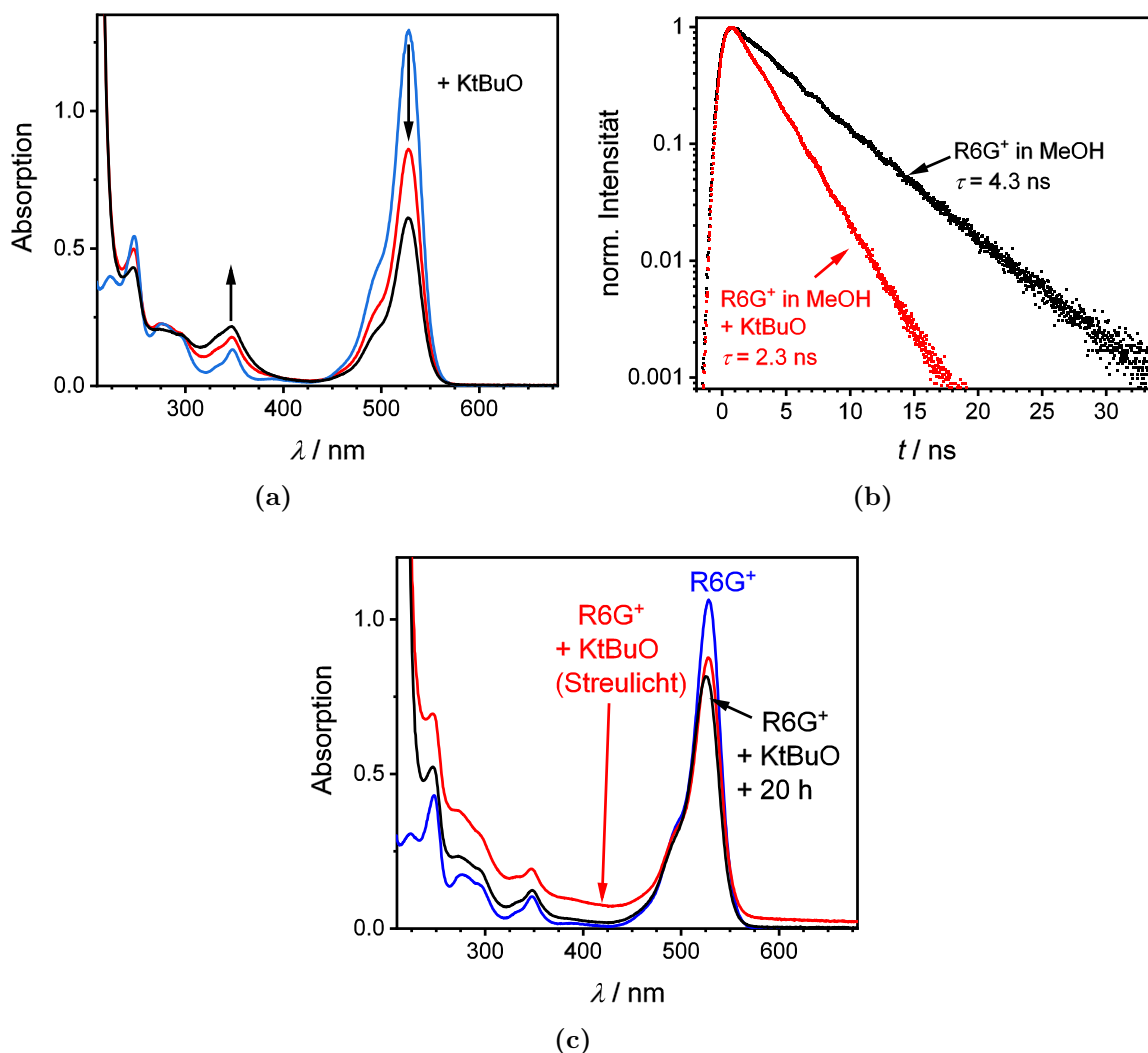


Abbildung 3.10.: (a) Absorptionsspektrum einer R6G⁺-Lösung in MeOH mit (rot bzw. schwarz) und ohne (blau) KtBuO. (b) Fluoreszenzabklingkurven ($\lambda_{\text{exc}} = 280 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{det}} = 560 \text{ nm}$) (c) Absorptionsspektren einer R6G⁺-Lösung ohne (blau) und mit KtBuO, kurz nach der Zugabe (rot) und etwa 20 h später (schwarz). Es wurde mehr KtBuO hinzugegeben als sich sofort löst (15 mg auf 3 mL), daher trägt auch Streulicht zu einem erheblichen Teil zum roten Spektrum bei.

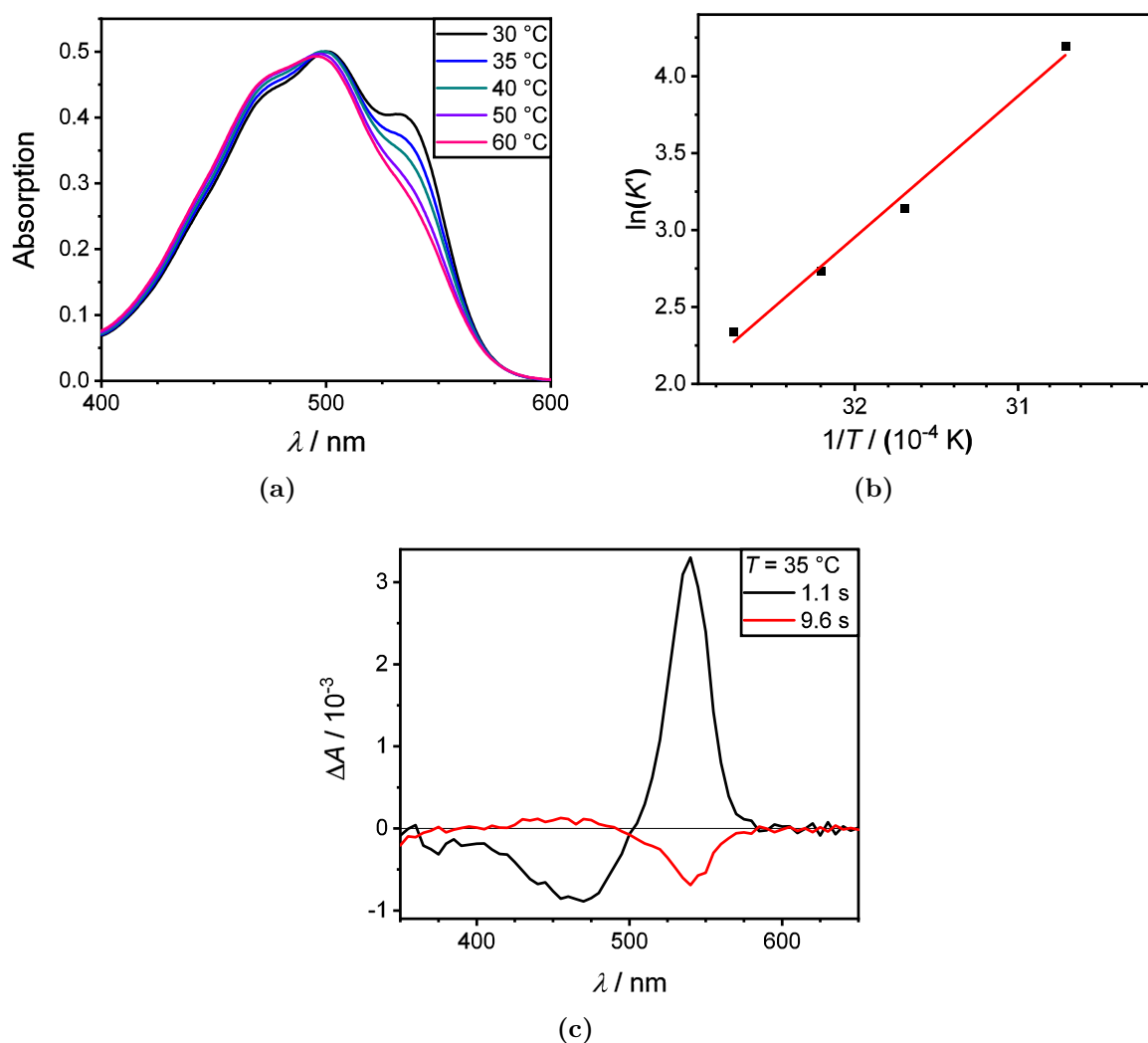


Abbildung 3.11.: (a) Absorptionsspektren einer Lösung von R6G^+ mit KtBuO in DMSO bei Temperaturen von 30 °C bis 60 °C. (b) Auftragung von $\ln(K')$ gegen die reziproke Temperatur. Die Steigung der roten Geraden beträgt $-9.1 \cdot 10^3 \text{ K}$. K' entspricht dem Verhältnis $c(\text{R6G1})/c(\text{R6G}^+)$. (c) DADS einer TA-Messung im Sekundenbereich, bei der die Lösung mit einer blauen LED für 30 s bei 35 °C beleuchtet wurde.

Vergleich zum typischen Wassergehalt von DMSO. Selbst nach dem Trocknen ist der Wassergehalt mindestens in einer ähnlichen Größenordnung wie der Farbstoff [57–59]. Ist die Lösung nicht luftdicht verschlossen, kann das Lösungsmittel zusätzliche Luftfeuchte aufnehmen, wodurch einfach deprotoniertes Rhodamin 6G (R6G1) wieder protoniert wird.

Temperaturabhängiges Protonierungsgleichgewicht

Um für eine Lösung aus R6G^+ und KtBuO in DMSO die Enthalpieänderung ΔH für die Deprotonierung abzuschätzen, wurde soviel KtBuO zu einer R6G1 -Lösung gegeben, bis ein großer Teil des Rhodamins bei Raumtemperatur einfach deprotoniert war. Anschließend

wurde die Temperatur der Lösung in mehreren Schritten auf 60 °C erhöht. Die zugehörigen Absorptionsspektren sind in Abbildung 3.11a dargestellt. Mit steigender Temperatur nimmt auch der Deprotonierungsgrad zu, d. h. der Anteil des R6G⁺ Spektrums nimmt ab und der Anteil des R6G1 Spektrums steigt. Die Deprotonierungsreaktion ist in einer solchen Lösung also endotherm. Für diesen konkreten Fall lässt sich auch die Enthalpie aus den temperaturabhängigen Spektren abschätzen: Für die Reaktion mit der Base B ergibt sich die Gleichgewichtskonstante K gemäß Gleichung 3.2 wie folgt.

$$K = \frac{c(\text{R6G1}) \cdot c(\text{B-H})}{c(\text{R6G}^+) \cdot c(\text{B})} = K' \cdot \frac{c(\text{B-H})}{c(\text{B})} \quad (3.2)$$

Der Quotient

$$\frac{c(\text{B-H})}{c(\text{B})} \quad (3.3)$$

ist aus der Messung nicht genau bekannt, wird aber im gewählten Temperaturbereich wegen des großen Basenüberschusses als nahezu konstant angenommen. Mithilfe folgender zwei Formeln (3.4 und 3.5) für die Änderung der Gibbs-Energie ΔG^0 lässt sich ein Zusammenhang zwischen K und ΔH^0 aufstellen (Formel 3.6).

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad (3.4)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (3.5)$$

$$\ln K = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{R} \frac{1}{T} \quad (3.6)$$

Wird die Temperaturabhängigkeit von ΔS^0 und ΔH^0 vernachlässigt, entspricht die Steigung in der Auftragung $\ln K$ gegen $1/T$ der Enthalpieänderung geteilt durch die allgemeine Gaskonstanten R [60]. Aus den Werten in Abbildung 3.11b lässt sich die Größenordnung für ΔH^0 im Bereich von 76 kJ/mol ableiten.

Wird eine solche Lösung in DMSO mit KtBuO, bei der nur ein Teil des R6G⁺ deprotoniert ist, mit blauem Licht beleuchtet (für 30 s in den diskutierten Daten), wird ein Teil des R6G1 protoniert. Im angeregten Zustand ist also das Gleichgewicht in Richtung von R6G⁺ verschoben. Im Dunkeln stellt sich das Gleichgewicht dann wieder in Abhängigkeit der Temperatur in wenigen Sekunden ein. Das Einstellen des Gleichgewichts lässt sich mit zwei Exponentialfunktionen beschreiben (DADS in Abb. 3.11c). Eine kurze Komponente (1.1 s bei 35 °C), die einen Deprotonierungsprozess, also das Einstellen des Gleichgewichts im Grundzustand, beschreibt, und eine lange Komponente (9.6 s bei 35 °C), die eine

Protonierung beschreibt. Durch die Beleuchtung mit der LED steigt kurzzeitig die Temperatur, sodass sich im Grundzustand das Gleichgewicht in Richtung der deprotonierten Form verschiebt, bis sich die Temperatur der Lösung wieder abgekühlt hat. Der langsame Prozess beschreibt somit das Abkühlen der Lösung, wodurch sich wieder das ursprüngliche Gleichgewicht bei der vorgegebenen Temperatur einstellt. Die Amplitude dieses DADS entspricht etwa einem Vierzigstel der Änderung von 35 °C auf 40 °C, die Temperaturerhöhung durch die LED lässt sich also mit etwa 0.1 °C für eine 30 s lange Beleuchtung abschätzen.

Transiente Absorption

In Abbildung 3.12 sind die resultierenden Differenzspektren als Heatmap und DADS aus dem monoexponentiellen Fit einer TA-Messung im Sekundenbereich für eine Lösung von R6G1 in DMSO mit KtBuO als Base dargestellt. Innerhalb des weißen Bereichs in der Abbildung 3.12a ab 2.5 s wurde die Lösung mit einer grünen LED beleuchtet. Im verwendeten Spektrometer ist eine Messung während des Beleuchtens nicht sinnvoll möglich. Die Kinetik der anschließenden Erholung lässt sich gut mit einer einzelnen Exponentialfunktion beschreiben. Das zugehörige DADS (Abb. 3.12b) ähnelt stark der 1. Ableitung des Ausgangsspektrums. Wie im Abschnitt A.3 des Anhangs genauer beschrieben, lässt sich eine Verschiebung eines Spektrums mit der Zeit durch ein DADS, das der Ableitung des Endspektrums entspricht, beschreiben. In diesem Fall, bei dem die zugehörige Zeitkonstante etwa 2.5 s beträgt, handelt es sich aber um keine Verschiebung durch das Abkühlen aus einem schwingungsangeregten Zustand, welche auf viel kürzeren Zeitskalen stattfindet, sondern es muss sich um eine relativ langsame reversible Reaktion handeln. Bei diesem Prozess ändert sich die Form des Absorptionsspektrums praktisch nicht, lediglich die Position des Spektrums ist im Vergleich zu R6G1 ins Rote verschoben. Auch bei längerer Beleuchtung wird nur eine geringe Abnahme der Gesamtabsorption beobachtet. Die Bildung dieser relativ langlebigen Spezies wurde mittels fs-TA untersucht (vgl. Abb. 3.13). Dabei wurde beobachtet, dass die Erzeugung innerhalb von 200 ps weitestgehend abgeschlossen ist und sich das Spektrum anschließend innerhalb des Zeitfensters von 2 ns nicht mehr ändert, aber noch etwas an Amplitude zunimmt. Wie in Abbildung 3.13d. zu erkennen, stimmt das DADS, welches am Ende des Zeitfensters übrigbleibt, mit dem DADS im Sekundenbereich überein. Praktisch sofort mit der Anregung ist das Spektrum ähnlich dem langlebigen Produkt mit geringer Amplitude zu erkennen (vgl. Abb. 3.13c). Entweder ist die Bildung dieser Spezies aus dem angeregten Zustand sehr schnell oder das Spektrum einer anderen Transienten ähnelt diesem. Es wäre prinzipiell auch denkbar, dass bei der Relaxation in den elektronischen Grundzustand ein schwingungsangeregter Zustand besetzt wird, der ein ähnliches Differenzspektrum erzeugt. Kurz nach der Anregung entsteht ein negatives Signal im Roten. Da in diesem

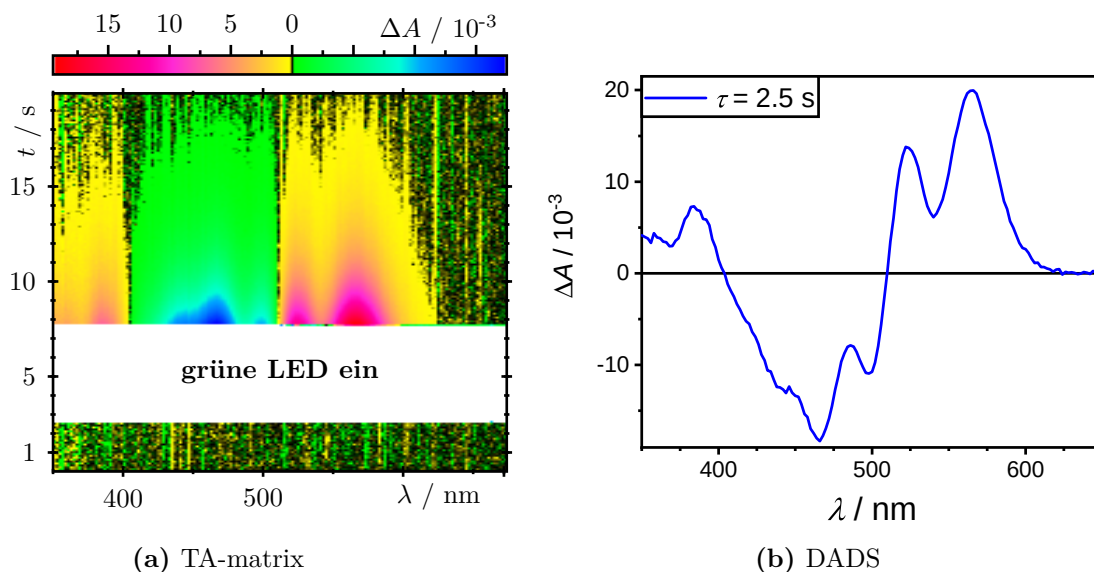


Abbildung 3.12.: Transiente Absorption von R6G1 in DMSO mit KtBuO als Base im Sekundenbereich: (a) Matrix mit Differenzspektren und (b) zugehöriges DADS mit einer Zeitkonstante von 2.5 s.

Bereich keine Absorption im Grundzustandsspektrum vorhanden ist, das einen negativen Beitrag in Form eines Grundzustandsbleichens erzeugen könnte, muss es sich dabei um das Signal einer SE handeln. Auch wenn diese SE im gleichen Bereich wie die gemessene stationäre spontane Emission von R6G1 liegt (vgl. folgenden Abschnitt), so unterscheidet sich das Spektrum doch im Detail. Entweder wird die stimulierte Emission von einer Absorptionsbande des angeregten Zustands überlagert oder es ist bereits eine neue Spezies entstanden. Für das Letztere spricht, dass die Emission verzögert auftritt.

Emission

Während R6G^+ laut Literatur [61] eine sehr hohe Fluoreszenzquantenausbeute von 95 % in Ethanol besitzt, wurde für R6G1 in DMSO mit 0.2 % hingegen ein Wert unterhalb des Fehlerbereichs von 3 % bestimmt. Bereits kleine Anteile von R6G^+ können die detektierte Fluoreszenz des R6G1 überlagern. Dieser deutliche Unterschied in der Emissionsintensität ist auch in Abbildung 3.7d gut zu erkennen. Dort ist ganz rechts eine Küvette mit R6G^+ unter UV-Licht und links daneben mit R6G1 dargestellt. Während die Lösung mit R6G^+ sehr kräftig leuchtet, ist für die deprotonierte Form keine Emission zu erkennen. In Abbildung 3.14 ist sowohl das Anregungs- als auch das Emissionsspektrum in DMSO dargestellt. Wie oben beschrieben kann es bei Anregung mit Licht zu einer Umwandlung kommen, sodass in stationären Emissionsmessungen auch die mögliche Emission einer anderen Rhodaminspezies mitdetektiert wird. In Abbildung 3.14 sind wegen der schwachen Emission von R6G1 in diesen Spektren jeweils auch Ramansignale von DMSO beobachtbar (mit Stern markiert).

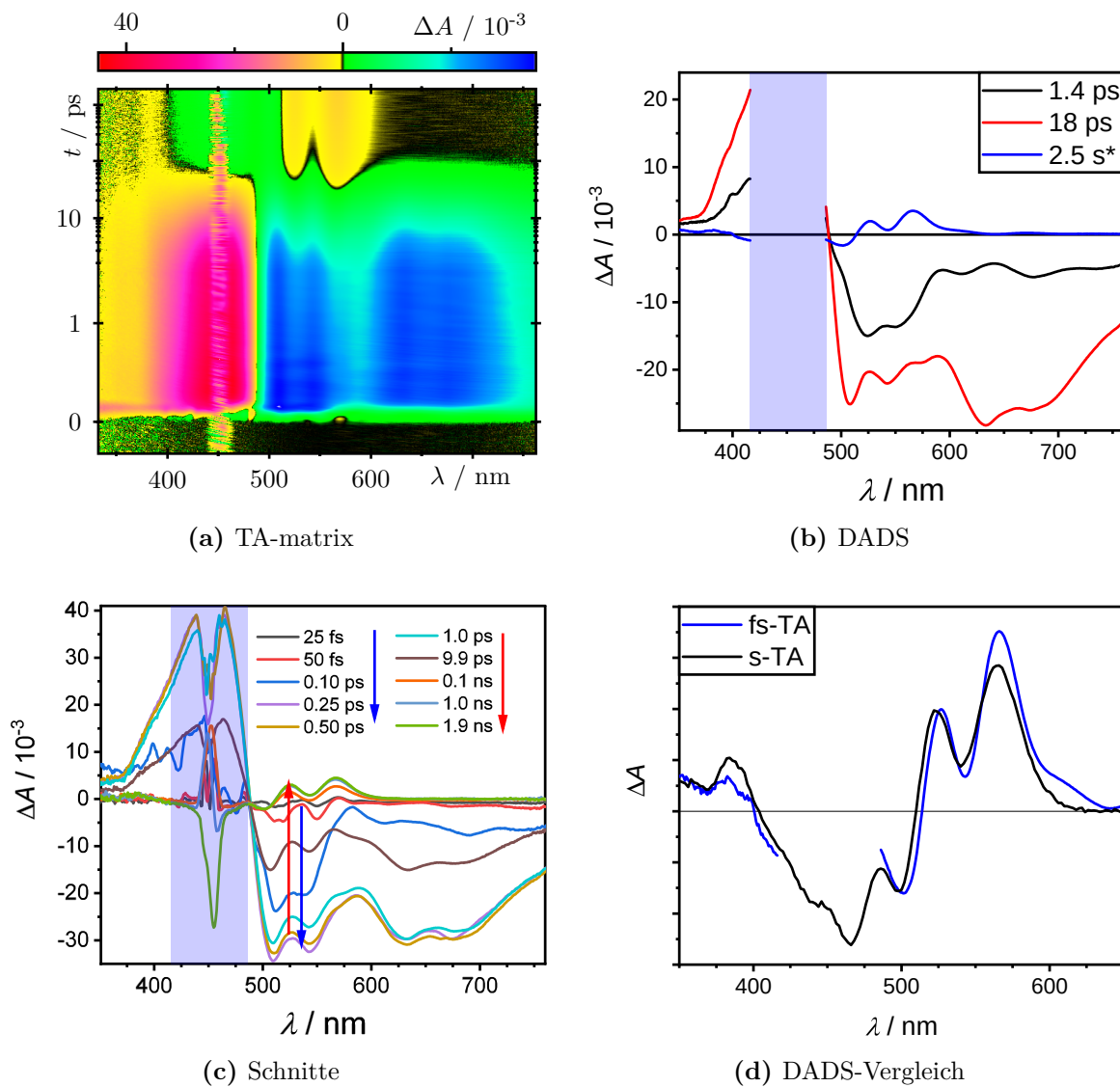


Abbildung 3.13.: Transiente Absorption von R6G1 in DMSO mit wässriger Natronlauge als Base im Femtosekundenbereich: (a) Matrix mit Differenzspektren und (b) zugehörige DADS. Der blau markierte Bereich wurde für den Fit aus den Daten wegen des Laserstreulichts herausgeschnitten. Die Zeitkonstante für das langlebige DADS (*) wurde aus den Messungen im Sekundenbereich bestimmt. (c) Schnitte durch die TA-Matrix (d) Vergleich der DADS aus der Messung im fs- und s-Bereich.

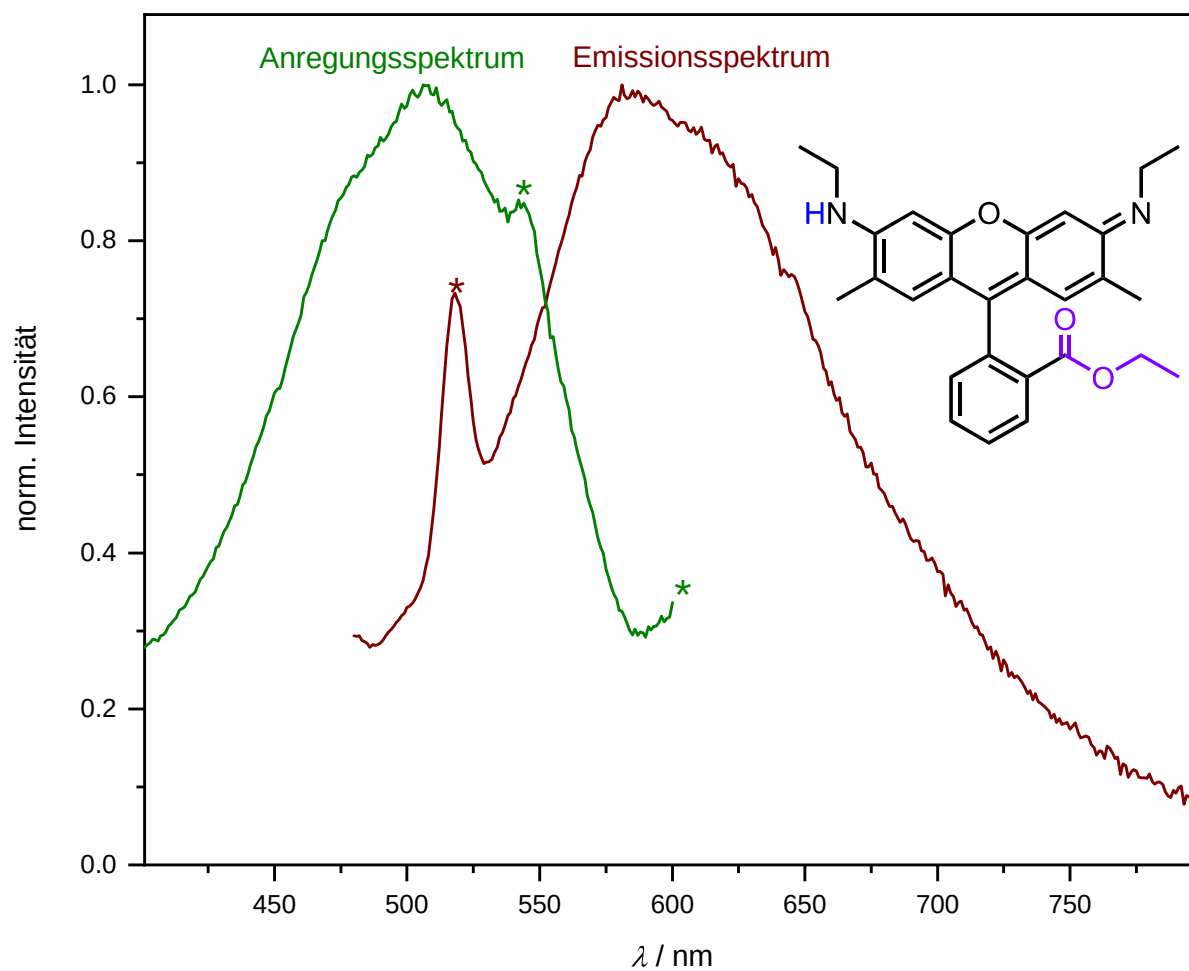


Abbildung 3.14.: Normiertes Anregungs- und Emissionsspektrum von R6G1 in DMSO. Die Ramanbanden von DMSO sind mit einem Stern markiert[62]. ($\lambda_{\text{exc}} = 450$ nm, $\lambda_{\text{det}} = 650$ nm)

3.3.2.3. Zweifach deprotonierte Form R6G²⁻

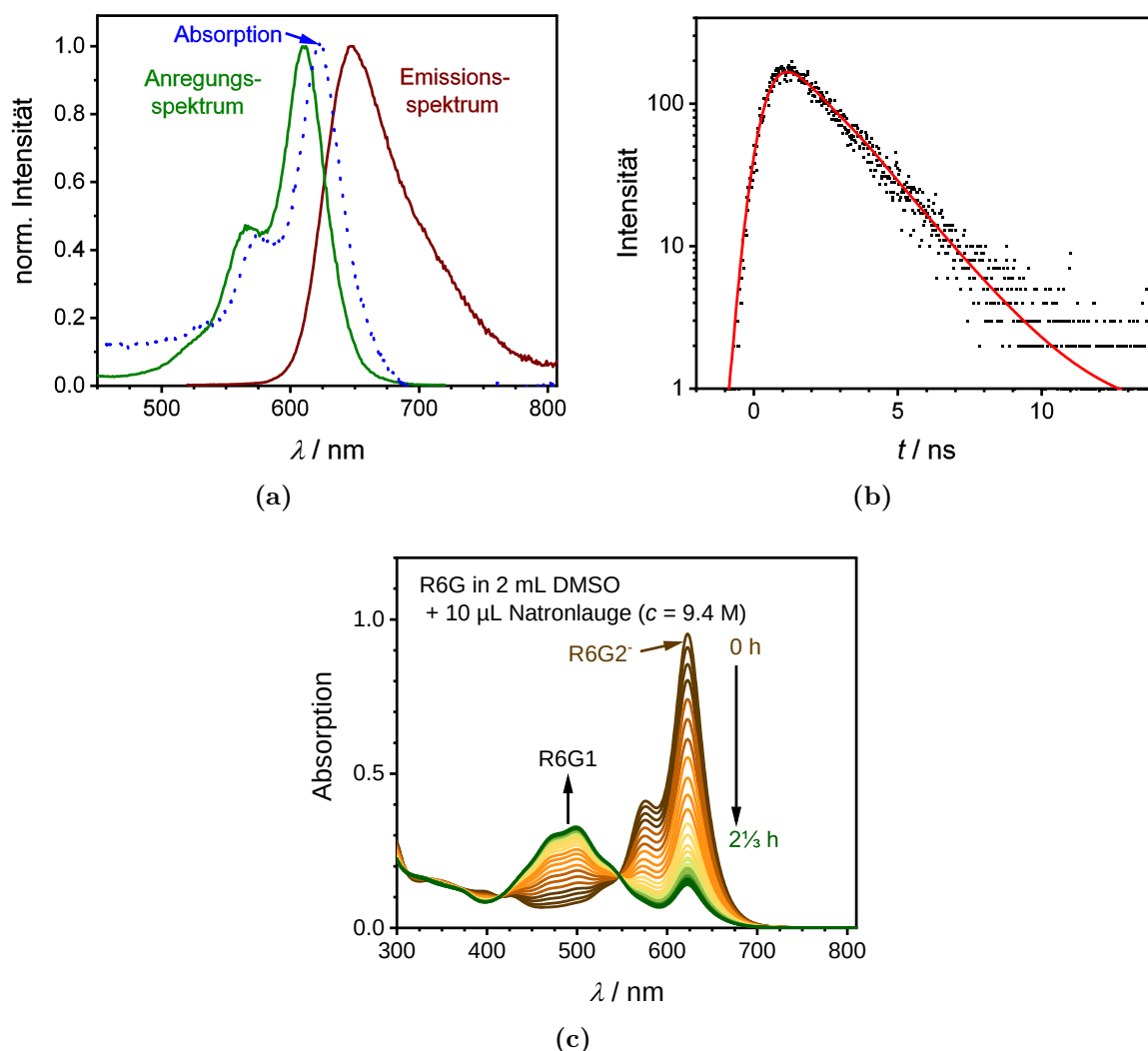


Abbildung 3.15.: (a) Normiertes Absorptions-, Anregungs- und Emissionsspektrum von R6G²⁻ in DMSO. ($\lambda_{\text{exc}} = 500$ nm, $\lambda_{\text{det}} = 750$ nm) (b) Abklingkurve mit rotem Fit der Messdaten mit einer Lebensdauer von $\tau = 1.8$ ns ($\lambda_{\text{exc}} = 280$ nm, $\lambda_{\text{det}} = 650$ nm) (c) Protonierung von R6G²⁻ durch Luftfeuchte

Durch Zugabe von weiterer Base bildet sich aus R6G1 die zweifach deprotonierte Form R6G²⁻. Doch wie bereits oben erwähnt ist R6G²⁻ bei hohen Konzentrationen an Base auch in DMSO nicht stabil, sondern zersetzt sich langsam. Diese Zersetzung geht einher mit einer Blauverschiebung des Absorptionsmaximums bei 620 nm (vgl. Abb. 3.8b). Für geringe Basenkonzentrationen lässt sich R6G²⁻ hingegen wieder reversibel protonieren (vgl. Abb. 3.15c).

Emission

Im Gegensatz zu R6G1, fällt bei R6G²⁻ die Quantenausbeute mit etwa 2 % geringfügig höher aus, wenn auch immer noch geringer als die Messunsicherheit. Ein großer Teil dieser

Emission stammt aber wahrscheinlich auch von den Zersetzungsprodukten, die sich aus $R6G^{2-}$ bilden. Denn in Abbildung 3.15a ist zu erkennen, dass das Anregungsspektrum im Vergleich zum zugehörigen Absorptionsspektrum deutlich hypsochrom verschoben ist und sich an der gleichen Position befindet wie das in Abbildung 3.8b dargestellte Zersetzungsprodukt. Die detektierte Emission stammt also hauptsächlich von einer anderen Spezies als $R6G1$, dessen Spektrum blauverschoben ist. Die ermittelte Lebensdauer der fluoreszierenden Komponente in DMSO beträgt 1.8 ns (vgl. Abb. 3.15b).

3.3.2.4. Radikal $R6G^{\bullet}$

Das neutrale Radikal $R6G^{\bullet}$ könnte theoretisch genauso wie das Kation $R6G^{+}$ zweimal deprotoniert werden. Wie im Kapitel 3.2 diskutiert, zeigt sich bei der Herstellung des Radikals mittels basischem DIPEA, Zink oder elektrochemisch kein Unterschied. Eine Deprotonierung durch schwache Basen wie DIPEA ist also auch bei $R6G^{\bullet}$ unwahrscheinlich. Die Möglichkeit, dass das Radikal bei allen untersuchten Bedingungen bereits in der deprotonierten Form vorliegt, kann auch ausgeschlossen werden. Denn ansonsten müsste bei der Abgabe des Elektrons im angeregten Zustand zusätzlich noch ein Proton aufgenommen werden bzw. zwischenzeitlich die deprotonierte Form $R6G1$ entstehen. In den Messungen der transienten Absorption im fs-Bereich sind dafür aber keine Hinweise zu finden (vgl. Kapitel 3.4).

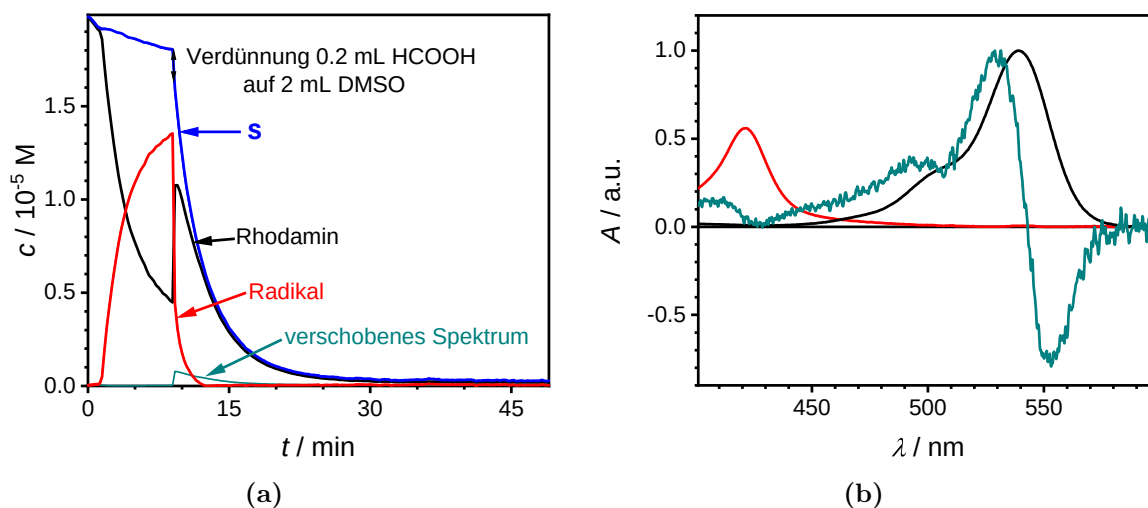


Abbildung 3.16.: (a) Konzentrationsverläufe einer $R6G^{+}$ -Lösung in DMSO mit Zink unter Stickstoffatmosphäre. Während des Rührens bildet sich das Radikal. Nach etwa 9 min wurden 0.2 mL Ameisensäure hinzugegeben. Die Gesamtkonzentration aller drei dargestellten Konzentrationen ist mit Σ bezeichnet. (b) Die zugehörigen Spektren, die sich aus der Anpassung mittels der SelfModel Methode ergaben.

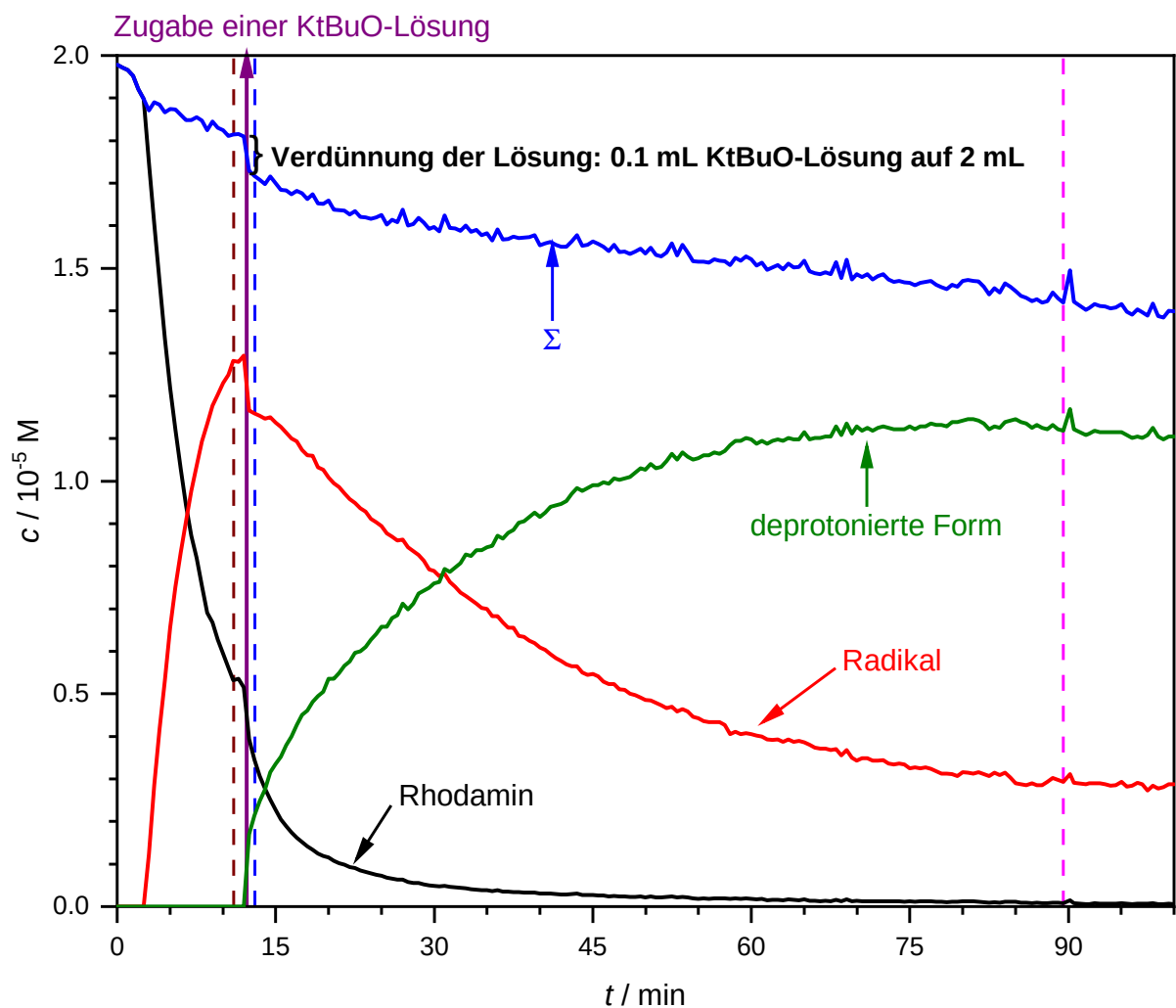
Es wurde aber untersucht, wie sich das Spektrum des Radikals bei Zugabe von Säure ändert. Zu der unter Stickstoffatmosphäre mit Zink hergestellten Lösung des Radikals in

DMSO wurde mit einer Spritze Ameisensäure gegeben. Die Spektren bei den verschiedenen Zeiten wurden mittels des in Abschnitt 2.3.3.3 beschriebenen SelfModel-Programms angepasst. Die resultierenden Konzentrationsverläufe und Spektren der einzelnen Komponenten sind in Abbildung 3.16 dargestellt. Während des Rührens mit Zink nimmt die Radikalkonzentration vor der Säurezugabe zu, aber nicht in dem Ausmaß, wie die Konzentration von R6G^+ abnimmt. Die Gesamtkonzentration aller im sichtbaren Spektralbereich absorbierenden Rhodaminformen nimmt also, wegen der stark reduzierenden Bedingungen mit Zink, kontinuierlich ab. Säure aktiviert das Zink zusätzlich, und nach dem Einspritzen von Ameisensäure verstärkt sich somit die Abnahme an Rhodamin. Sowohl $\text{R6G}^\bullet$ als auch R6G^+ verschwinden innerhalb einiger Minuten. Bei Zugabe von Ameisensäure verschiebt sich das Spektrum von R6G^+ durch die geänderte Polarität des Lösungsmittels. In der Anpassung ergibt sich daher noch ein Differenzspektrum, das diese Verschiebung beschreibt.

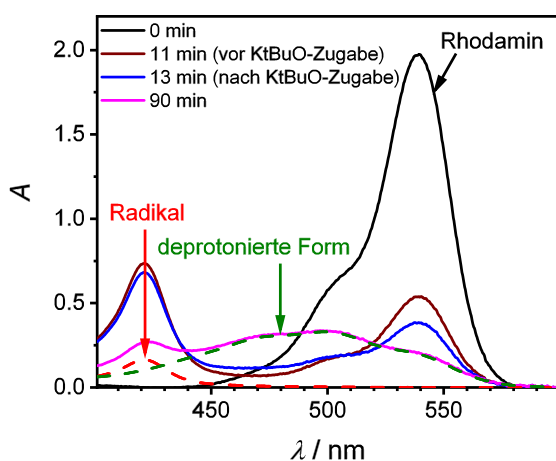
Analog zu R6G^+ wurde auch für $\text{R6G}^\bullet$ versucht, eine Deprotonierung mit KtBuO zu erreichen. Dazu wurde das $\text{R6G}^\bullet$ wieder unter Stickstoffatmosphäre durch Rühren mit Zinkgranulat in DMSO hergestellt und dann mittels Spritze eine KtBuO -Lösung (auch mit Stickstoff gespült) hinzugegeben. Die angepassten Konzentrationsverläufe sind in Abbildung 3.17a illustriert. Durch die Zugabe der KtBuO -Lösung kommt es zur Verdünnung, entsprechend verringern sich alle Konzentrationen während der Basenzugabe. Gleichzeitig bildet sich bereits die deprotonierte Form R6G1 und die Konzentration von R6G^+ sinkt. Weitere spektrale Charakteristika einer neuen Spezies, die von einem deprotonierten Radikal stammen könnten, wurden hingegen nicht im untersuchten sichtbaren Spektralbereich beobachtet. Die Gesamtkonzentration ($\Sigma = \text{R6G}^\bullet + \text{R6G}^+ + \text{R6G1}$) nahm in einem ähnlichen Ausmaß ab, wie bereits ohne die Zugabe von KtBuO . Daher scheint es unwahrscheinlich, dass eine mögliche deprotonierte Form des Radikals zwar entsteht, aber im untersuchten Spektralbereich nicht absorbiert. Nach einiger Zeit war nur noch das Spektrum von $\text{R6G}^\bullet$ und R6G1 im Sichtbaren zu erkennen (vgl. Abb. 3.17b). Wenn dann die Küvette geöffnet wird und Luftsauerstoff an die Lösung gelangt, wird das Radikal oxidiert und das entstehende Kation sofort deprotoniert. (siehe Abb. 3.17c)

3.3.3. Andere Rhodamine

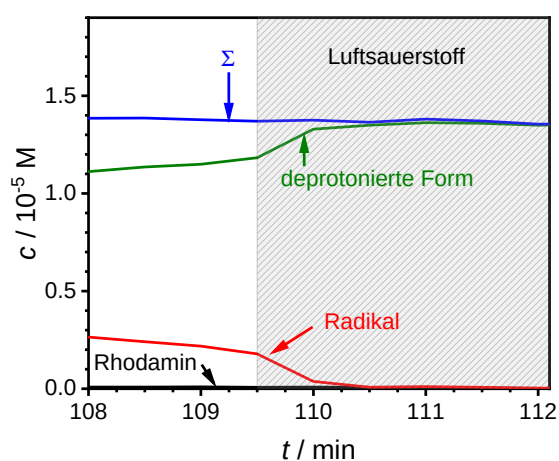
Neben R6G^+ wurden auch andere Rhodamine untersucht. Bei Rhodamin 3B (R3B^+) handelt es sich um ein Derivat ohne Protonen am Stickstoff (Strukturformel Abb. 3.18a), eine direkte Deprotonierung, für die dann eine C-H-Bindung gebrochen werden muss, sollte daher schwerer sein. Unter basischen Bedingungen konnte wahrscheinlich eine Esterspaltung beobachtet werden. Dabei entsteht Rhodamin B (RB^+) (Strukturformel



(a)



(b)



(c)

Abbildung 3.17.: (a) Konzentrationsverläufe einer R6G^+ -Lösung in DMSO mit Zink unter Stickstoffatmosphäre. Während des Rührens bildet sich das Radikal. Nach etwa 12.25 min wurde eine KtBuO-Lösung eingespritzt ($c = 0.01 \text{ mol L}^{-1}$). Danach entsteht die deprotonierte, nicht reduzierte Form des Rhodamins. Die Gesamtkonzentration (Σ) aller drei dargestellten Konzentrationen nimmt kontinuierlich ab. (b) Zugehörige Spektren bei verschiedenen Zeiten (die Zeiten sind in (a) durch gestrichelte Linien markiert) und gestrichelt die Spektren des Radikals und der einfach deprotonierten Form. (c) Konzentrationsverläufe nach dem Öffnen der Küvette.

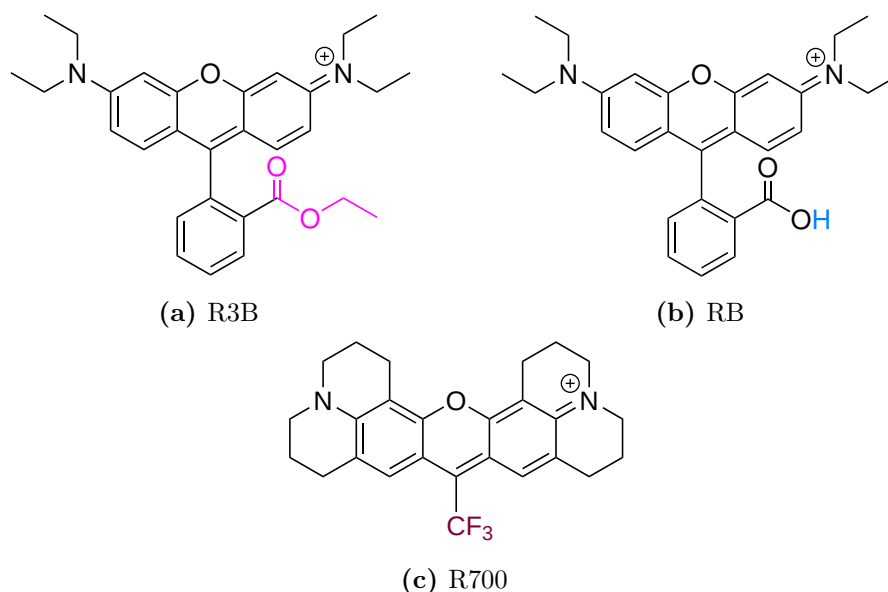
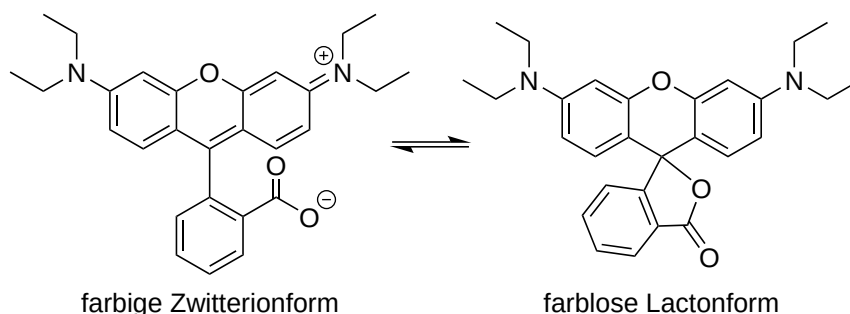


Abbildung 3.18.: Strukturformel von (a) Rhodamin 3B, (b) Rhodamin B und (c) Rhodamin 700.

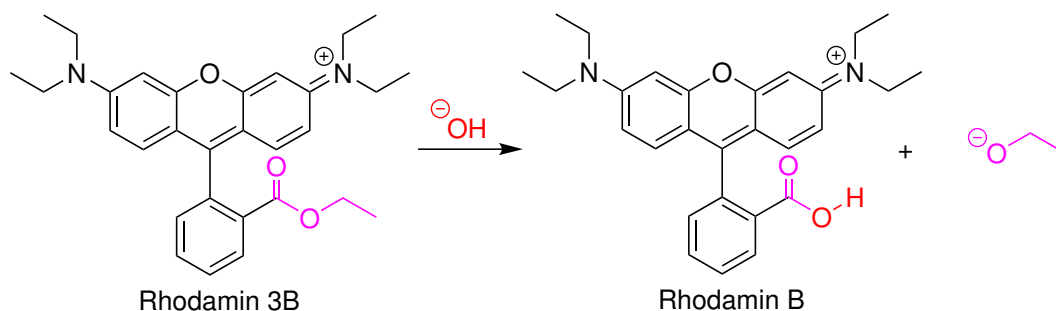
Abb. 3.18b). Wird direkt RB^+ in der Säureform in DMSO gelöst, bildet sich in Abhängigkeit der Konzentration die farblose Lactonform. Als ein Rhodaminderivat ohne Estergruppe und aciden Protonen am Stickstoff wurde Rhodamin 700 (R700^+) betrachtet.

3.3.3.1. Rhodamin 3B und B



Schema 3.3.: Gleichgewicht zwischen dem farbigen Zwitterion und der Lactonform von Rhodamin B. In verdünnter DMSO-Lösung liegt, besonders in basischen Milieu, das Verhältnis bei der farblosen Lactonform.

RB^+ (Strukturformel in Abb. 3.18b) liegt als freie Säure vor, im Basischen bildet sich das Zwitterion, das im Gleichgewicht mit der farblosen Lactonform steht. (vgl. Schema 3.3) In der Lactonform ist das ausgedehnte konjugierte π -Elektronensystem unterbrochen, wodurch sich die Absorption hypsochrom verschiebt. Auch ohne Säurezugabe bildet sich die farblose Lactonform.[65] In älterer Literatur wurde noch zum Teil angenommen, dass sich in DMSO nicht die Lactonform bildet, sondern die Ausbildung von H-Brücken zwischen Farbstoff und Lösungsmittel, für die Abnahme der Absorption im Sichtbaren verantwortlich ist [66].



Schema 3.4.: Esterspaltung für Rhodamin 3B unter basischen Bedingungen.

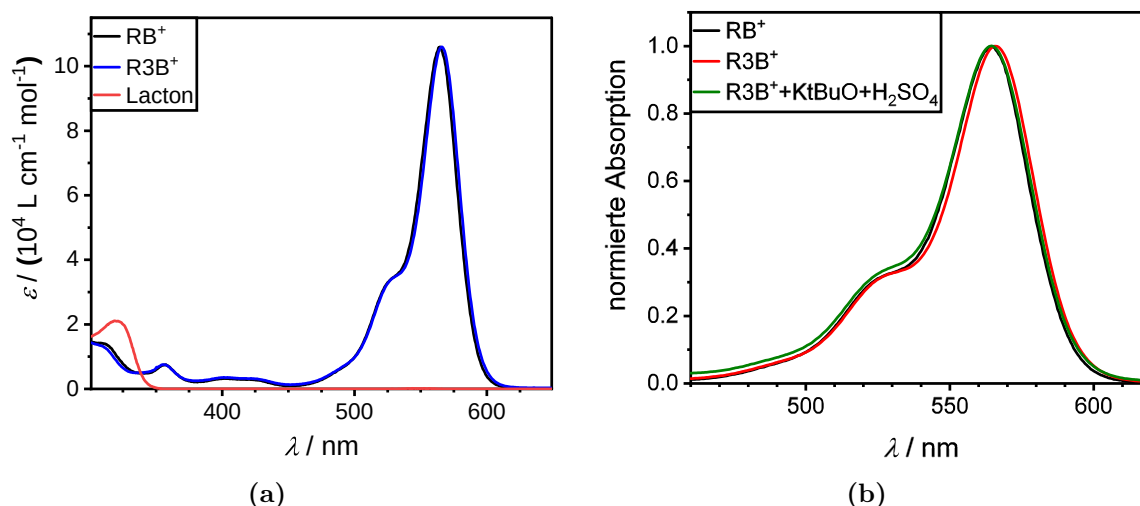
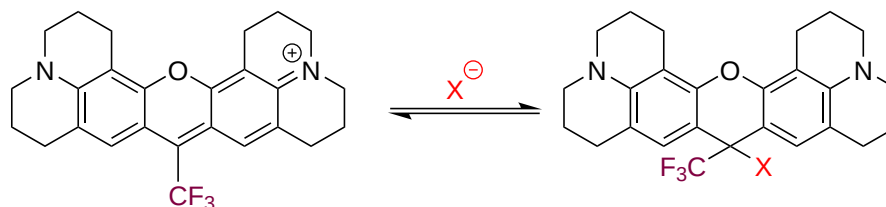


Abbildung 3.19.: (a) Absorptionsspektren von Rhodamin B (RB^+) und Rhodamin 3B (R3B^+), sowie der Lactonform von RB^+ in DMSO. Die Spektren wurden auf einen Extinktionskoeffizienten von $1.06 \cdot 10^5 \text{ L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ bei den Absorptionsmaxima von Rhodamin B und 3B skaliert. [63, 64] (b) Normierte Absorptionsspektren von Rhodamin B und 3B, sowie einer Lösung von Rhodamin 3B, die zuerst mit KtBuO ($c = 0.4 \text{ mM}$) versetzt und dann mit Schwefelsäure ($c = 0.8 \text{ M}$) angesäuert wurde, zum Vergleich.

Bei R3B^+ (Strukturformel in Abb. 3.18a) ist die Säuregruppe verestert. Im stark Basischen entfärben sich die DMSO-Lösungen trotzdem. Wahrscheinlich kann im Basischen die Estergruppe, wenigstens teilweise, gespalten werden und es entsteht RB^+ (vgl. Schema 3.4), welches unter basischen Bedingungen die Lactonform bildet. In Abbildung 3.19a sind die Absorptionsspektren von Rhodamin B und 3B, sowie der Lactonform dargestellt. In Abbildung 3.19a sind die normierten Absorptionsspektren von Rhodamin B und 3B, sowie einer Lösung von R3B^+ , die zuerst mit KtBuO versetzt wurde, sodass die Lösung nahezu farblos war, und zu der anschließend Schwefelsäure gegeben wurde, dargestellt. Dabei ist zu erkennen, dass das Absorptionsmaximum nach Zugabe von Schwefelsäure gegenüber dem ursprünglichen R3B^+ hypsochrom verschoben ist und mit RB^+ im Bereich des Absorptionsmaximums deckungsgleich ist. Diese Verschiebung lässt sich nicht durch die geänderte Lösungsmittelpolarität erklären, sondern weist darauf hin, dass RB^+ entstanden ist. Wird eine ähnliche Menge Schwefelsäure direkt zu einer R3B^+ -Lösung ohne KtBuO

hinzugegeben, so verschiebt sich das Spektrum nicht. Auch geringe Mengen an *tert*-Butanol bewirken keine solche Verschiebung. In den nicht normierten Absorptionsspektren lässt sich erkennen, dass die Absorbanz nach Säurezugabe geringer ist als die der Ausgangslösung. Wahrscheinlich läuft die Reaktion nicht quantitativ ab.

3.3.3.2. Rhodamin 700



Schema 3.5.: Nukleophile Addition an Rhodamin 700. X^- kann dabei z. B. ein Hydroxidion oder Methanolat sein. Das entstehende Produkt ist farblos, lässt sich aber wieder mit Säure zum Rhodamin 700 umwandeln.

$R700^+$ besitzt weder acide Protonen am Stickstoff, noch eine Säuregruppe. Die Strukturformel ist in Abbildung 3.18c dargestellt. Doch auch eine $R700^+$ -Lösung in DMSO entfärbt sich bei Zugabe von Basen wie z. B. DIPEA oder $KtBuO$.

In der Literatur wurde das Ausbleichen einer Lösung in Methanol bei Zugabe von Kaliumhydroxid beschrieben und das entstandene Methanoladdukt als Präkursor-Material zur Datenspeicherung, wie im Folgenden erklärt, genutzt. (vgl. Schema 3.5; $X^- = MeO^-$) Dabei wird die Eigenschaft ausgenutzt, dass die Präkursorform farblos ist und nur schwach fluoresziert. Wird der Präkursor aber durch eine Säure protoniert, entsteht wieder das stark fluoreszierende Rhodamin 700. Für diese Anwendung zur Datenspeicherung wurde der Präkursor in eine Polymermatrix zusammen mit einer Photosäure eingebettet. Mit einem intensiven Laser wurden dann bestimmte Bereiche der 3D-Matrix angeregt, wodurch sich an diesen Stellen das stark fluoreszierende Rhodamin 700 bildete und somit Daten in die 3D-Matrix geschrieben wurden. Mit einem schwachen Laser im Sichtbaren kann anschließend die Matrix abgerastert werden und durch Detektion der Fluoreszenz die gespeicherte Information wieder ausgelesen werden. [67, 68]

Eine ähnliche Nutzung wäre auch für andere Rhodaminfarbstoffe denkbar, bei denen auch eine nur sehr schwach fluoreszierende Form mit Base entsteht und sich mit Säurezugabe wieder eine sehr stark fluoreszierende Form bildet, wie es z. B. bei Rhodamin 6G der Fall ist. Auch wenn keine Methanolat-Ionen in der Lösung vorhanden sind, können Hydroxid-Ionen nukleophil am C-Atom gegenüber des Sauerstoffs angreifen und eine farblose Verbindung erzeugen ($X^- = OH^-$ in Schema 3.5) [69]. Wie bereits erwähnt, ist die Wasserkonzentration selbst in getrocknetem DMSO höher als die typische Rhodaminkonzentration in Lösungen für die UV/Vis-Spektroskopie in 1-cm-Küvetten. Selbst ohne explizite Zugabe von Base

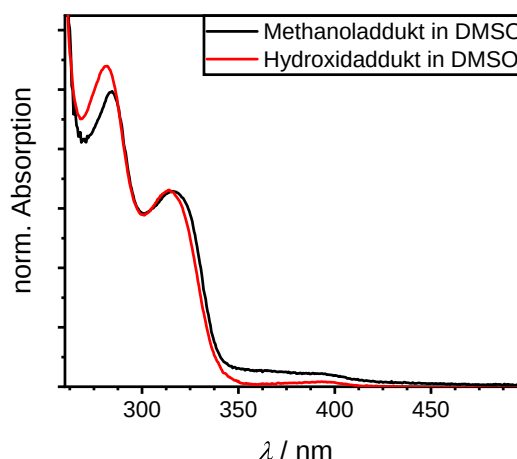


Abbildung 3.20.: Spektrum des Methanoladdukts von $R700^+$ in DMSO und des farblosen Produkts (= Hydroxidaddukt), das aus $R700^+$ in DMSO mit Base entsteht.

kann sich, wenn genügend Hydroxidionen vorhanden sind, in DMSO dieses farblose Produkt langsam bilden. Das Spektrum des Methanolat- und des Hydroxidaddukts sind einander sehr ähnlich, wie in Abbildung 3.20 zu sehen ist. Dabei wurde das analog zur Literatur [67] erzeugte Methanolataddukt zum Vergleich in DMSO gelöst. In DMSO mit KtBuO als Base reagiert das farblose Hydroxidaddukt weiter und im Spektrum wächst eine Bande bei 400 nm an. In Abbildung 3.21 sind die Spektren der einzelnen Komponenten, wie auch die Konzentrationsverläufe bei einer KtBuO-Konzentration von etwa 10^1 mol L^{-1} dargestellt. Der Fit (pseudo)erster Ordnung liefert eine Zeitkonstante von 1.1 h. Wenn das Methanolataddukt in DMSO gelöst und KtBuO hinzugegeben wird, kann diese Reaktion hingegen nicht beobachtet werden. Wird Schwefelsäure nach der Bildung der Bande bei 400 nm zugegeben (vgl. Abb. 3.21c), so entsteht sowohl teilweise die ursprüngliche Absorptionsbande von Rhodamin 700, als auch eine weitere Bande bei 500 nm. Während die Bande bei 500 nm sofort mit Säurezugabe gebildet wird, wächst die ursprüngliche Rhodamin 700-Bande langsam mit der Zeit, während sich die Absorption im UV nur wenig ändert und auch die Bande bei 500 nm konstant bleibt. Hier liegt die Vermutung nahe, dass die Säure sowohl das Produkt mit der Absorptionsbande bei 400 nm sofort protoniert und ein neuer Rhodaminfarbstoff entsteht, als auch langsam die reversible Reaktion vom Produkt der nukleophilen Addition zu Rhodamin 700 abläuft (vgl. Schema 3.5). Das ursprüngliche $R700^+$ ist gegenüber der neu entstehende Bande bei 500 nm bathochrom verschoben. Es ist also denkbar, dass bei dieser Form die bathochrom wirkende CF_3 -Gruppe abgespalten ist. Das Absorptionsmaximum von Pyronin-Farbstoffen ohne CF_3 -Gruppe, wie z. B. Pyronin G, liegt bei niedrigeren Wellenlängen als bei $R700^+$ (vgl. Abb. 3.22).

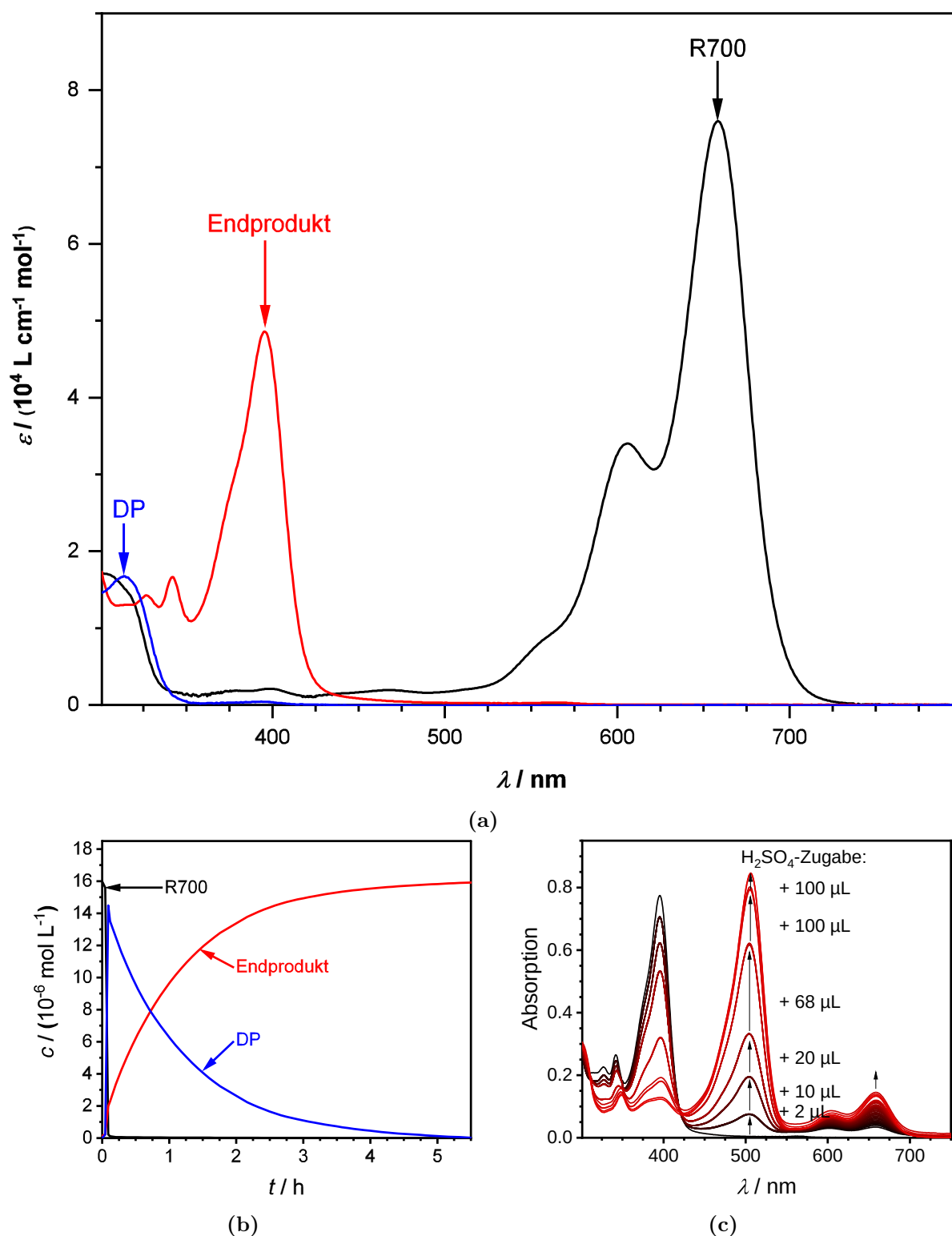


Abbildung 3.21.: Reaktion des Adduktprodukts von R700^+ mit KtBuO in DMSO: (a) Absorptionsspektren von R700^+ (schwarz), dem Adduktprodukt (DP, blau), das bei Zugabe von KtBuO ($c \approx 10^1 \text{ mol L}^{-2}$) in DMSO entsteht, und das Endprodukt (rot) (b) zugehörige Konzentrationsverläufe (c) Zugabe von Schwefelsäure zur Lösung ($V_{\text{Lösung}} = 2 \text{ mL}$)

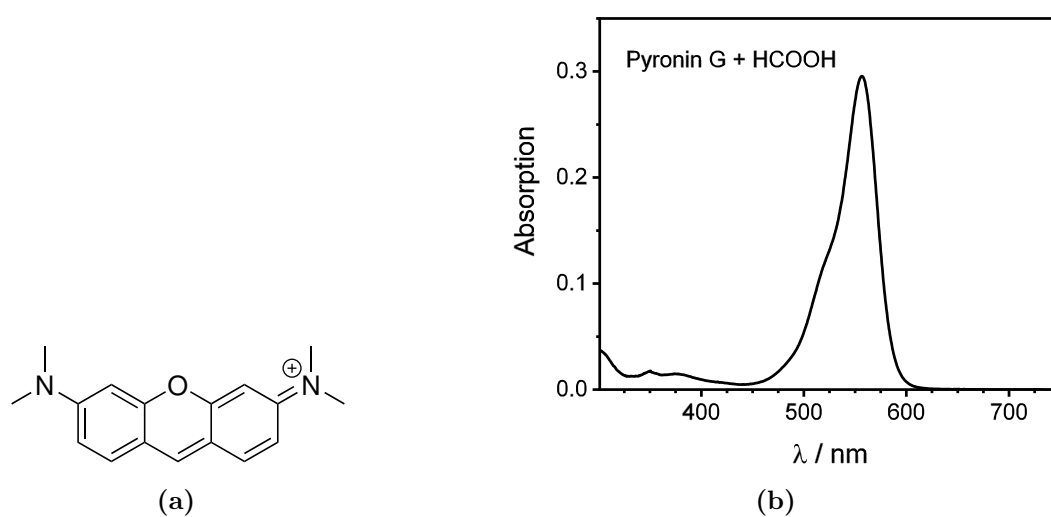


Abbildung 3.22.: (a) Strukturformel und (b) Absorptionsspektrum von Pyronin G in DMSO mit 1 mmol/L Ameisensäure.

3.4. Consecutive Photoinduced Electron Transfer (conPET):

Der Mechanismus des Photokatalysators Rhodamin 6G

Die Messungen und Auswertungen wurden zum großen Teil zusammen mit Fabian Brandl durchgeführt und bereits veröffentlicht [1].

In diesem Kapitel sollen mittels fs-TA Hinweise auf den Mechanismus der Elektronenabgabe des angeregten Rhodaminradikals untersucht werden. Dazu wurde die Kinetik der Katalysemischung ohne und mit Substrat nach Anregung mit blauem Licht untersucht. Um den Einfluss der Elektronendonatoren auf die Kinetiken zu bestimmen, wurde das Radikal, neben DIPEA, alternativ auch mit Zink erzeugt.

3.4.1. Ergebnisse

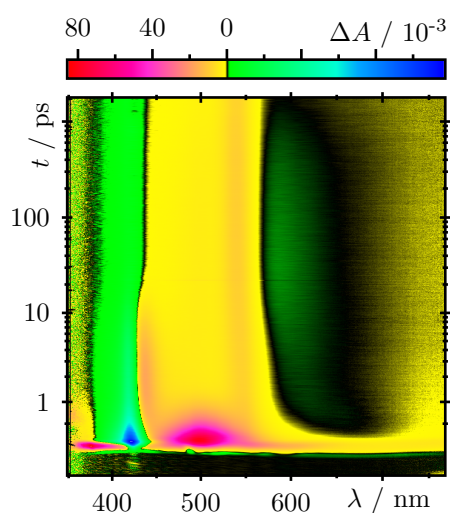
3.4.1.1. Transiente Absorption im fs-Bereich ohne Substrat

Eine exemplarische TA-Messung in DMSO und DIPEA ist in Abbildung 3.23a dargestellt. Die aus einem globalen Fit erhaltenen DADS mit den zugehörigen Lebensdauern sind in Abbildung 3.23b dargestellt. Insgesamt ergeben sich vier DADS.

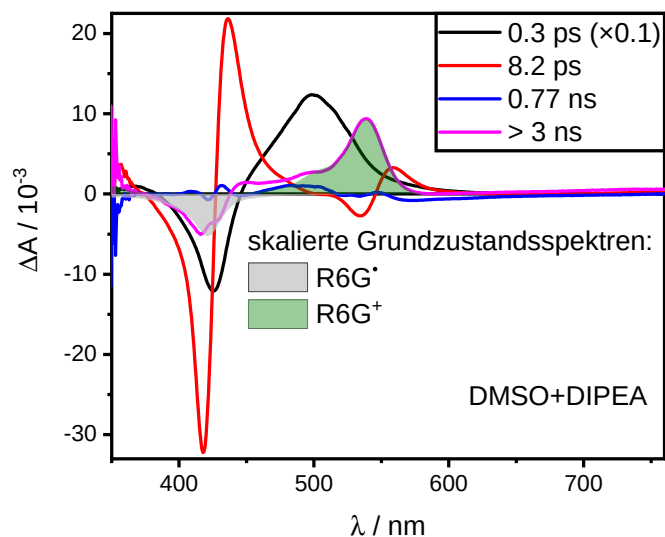
Die schnellste Komponente mit einer Lebensdauer von 0.3 ps weist eine negative Bande bei etwa 420 nm und eine breite positive Bande bei etwa 500 nm auf. Die negative Absorption entspricht zu einem großen Teil dem GSB des Radikals. Das Extremum dieser negativen Bande ist aber im Vergleich zur Grundzustandsabsorption etwas ins Rote verschoben. Dieses DADS lässt sich dem sehr schnellen Zerfall des angeregten Radikals zuordnen. Die breite Bande enthält also die Absorption des angeregten Radikals.

Der langsamste Prozess besitzt eine Lebensdauer, die deutlich länger als das Messfenster von 2 ns ist. Das Spektrum dieser Komponente entspricht dem Spektrum am Ende des Zeitfensters der Messung. Es besteht aus einer negativen Bande bei 420 nm und einer positiven Bande bei 540 nm. Wie in Abbildung 3.23 anhand der hinterlegten Flächen zu erkennen ist, entspricht die negative Bande der Grundzustandsabsorption des Radikals und die positive Bande dem Spektrum von $R6G^+$. Ein Teil des Radikals wird also zu $R6G^+$ oxidiert und auch nicht mehr innerhalb des Messbereichs von 2 ns reduziert.

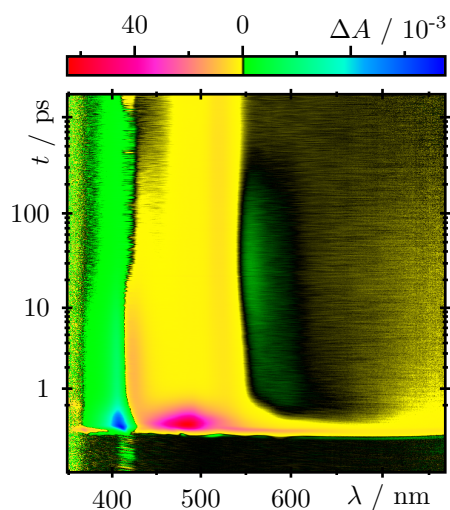
Die Komponente mit einer Zeitkonstanten von 8.2 ps besitzt ein Spektrum mit jeweils zwei positiven und zwei negativen Banden. Die Nulldurchgänge liegen bei etwa 420 nm und 540 nm. Insgesamt ähnelt das Spektrum der Summe der ersten Ableitungen der Spektren



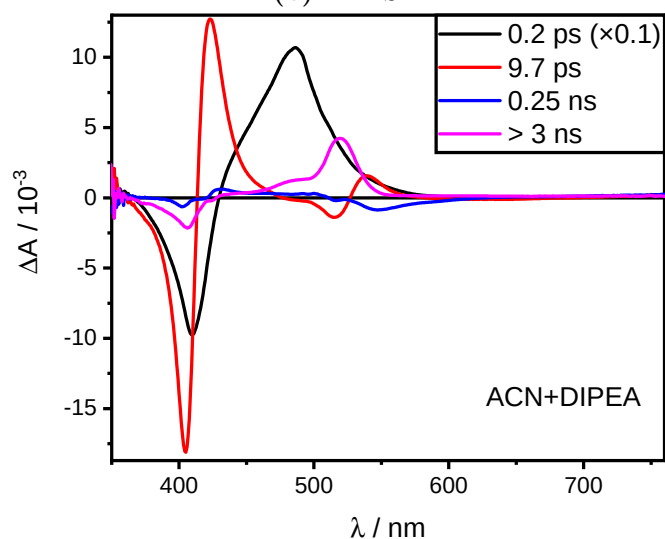
(a) TA-Matrix



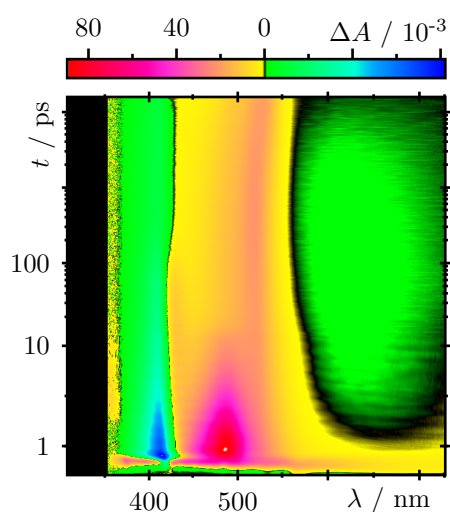
(b) DADS



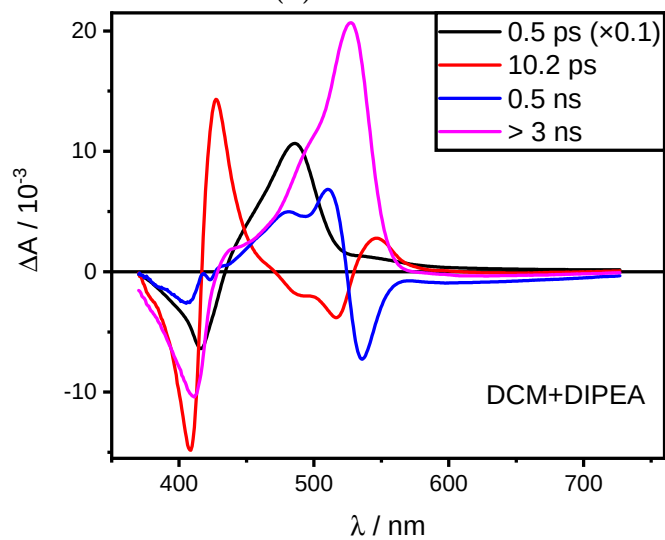
(c) TA-Matrix



(d) DADS



(e) TA-Matrix



(f) DADS

Abbildung 3.23.: Transiente Absorption im fs-Bereich von photochemisch mit DIPEA erzeugten $\text{R6G}^\bullet$ in DMSO (a), ACN (c) sowie Dichlormethan (DCM) (e) und die zugehörigen DADS (b), (d) und (f). Das DADS mit der Zeitkonstante unter 1 ps wurde jeweils für die Darstellung mit einem Faktor von 0.1 skaliert.

Tabelle 3.1.: Abklingzeiten für die DADS aus dem globalen Fit in verschiedenen Lösungsmitteln und Arten der Radikalerzeugung.

Radikalerzeugung	Lösungsmittel	$E_T(30)^{[a]}$ / (kcal mol ⁻¹)	Zeitkonstanten			
			τ_1 /ps	τ_2 /ps	τ_3 /ns	τ_4 /ns
photochemisch DIPEA	ACN	45.6	0.2	9.7	0.3	> 3
	DMSO	45.1	0.3	8.2	0.8	> 3
	DCM	40.7	0.5	10.2	0.5	> 3
Zn	DMSO	45.1	0.3	9.0	>3	

[a] $E_T(30)$ Polaritätsskala [72]

von $R6G^+$ und $R6G^\bullet$. Wie im Anhang A.3 ausführlicher beschrieben, lässt sich aus einem multiexponentiellen globalen Fit in der Art, wie er in dieser Arbeit verwendet wurde, für jede Komponente ein festes Spektrum generieren. Beschreibt der Prozess jedoch eine spektrale Verschiebung, so ergibt der Fit näherungsweise die Ableitung des Spektrums nach der Wellenlänge. Diese Komponente entspricht daher der spektralen Verschiebung der schwingungsangeregten Spektren von $R6G^+$ und $R6G^\bullet$ in den Schwingungsgrundzustand. Die ermittelte Zeitkonstante entspricht auch der Größenordnung, wie sie in der Literatur für $R6G^+$ bekannt ist[70, 71].

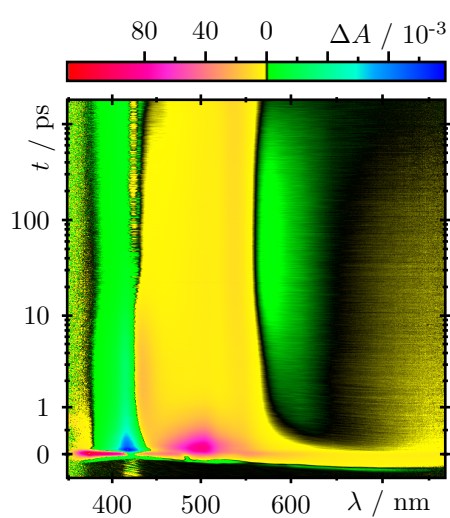
Das vierte DADS mit einer Lebensdauer von 0.77 ns hat nur eine geringe Amplitude und beschreibt die stimulierte Emission und Excited State Absorption (ESA) von nicht umgesetzten $R6G^+$, das auch durch den Laser angeregt wird. Da die Probe DIPEA enthält, ist die Lebensdauer kürzer im Vergleich zu der typischen Fluoreszenzlebensdauer von $R6G^+$ ohne Löscher. Wird das Radikal nicht photochemisch erzeugt, sondern z. B. mit Zink, so ist auch die Lebensdauer des angeregten Zustands deutlich länger. Der Fit kann dann die stimulierte Emission nicht mehr von der langsamsten Komponente trennen und das Spektrum der stimulierten Emission taucht im DADS mit der größten Zeitkonstante auf (vgl. Abb. 3.24d).

Auch in den Lösungsmitteln ACN und DCM ist die Form der Spektren ähnlich wie in DMSO. Die DADS sind auch in Abbildung 3.23 dargestellt.

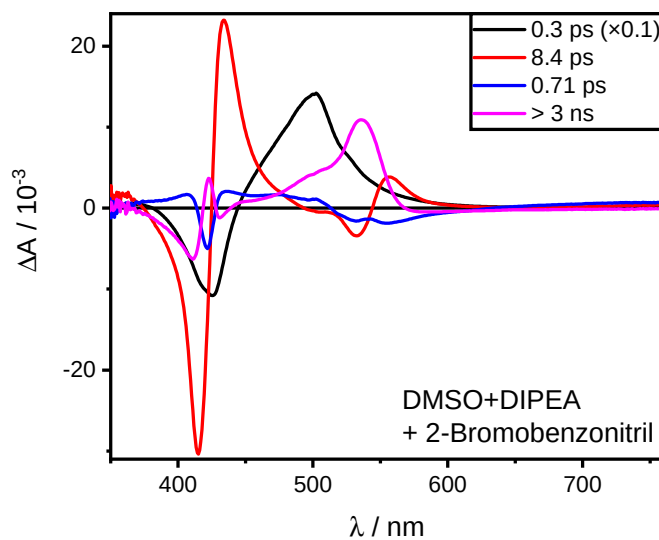
3.4.1.2. Transiente Absorption im fs-Bereich mit Substrat

Die Messung mit dem Substrat 2-Bromobenzonitril in einer Konzentration von 0.86 M in DMSO, ähnlich wie sie auch in der Katalyse eingesetzt wird, liefert die gleichen DADS mit den gleichen Zeitkonstanten innerhalb des Fehlers (vgl. Abb. 3.24b). Innerhalb des Messfensters konnten dabei keine Wechselwirkungen zwischen $R6G^\bullet$ und 2-Bromobenzonitril in diesem Konzentrationsbereich beobachtet werden.

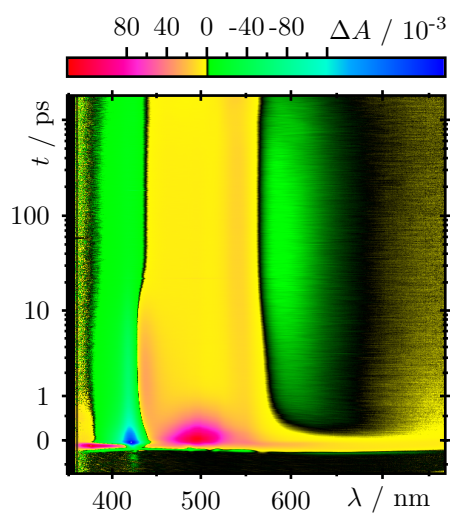
In Tabelle 3.1 sind die ermittelten Zeitkonstanten aus jeweils einer globalen Analyse für die Lösungsmittel ACN, DMSO und DCM für die photochemische Radikalerzeugung



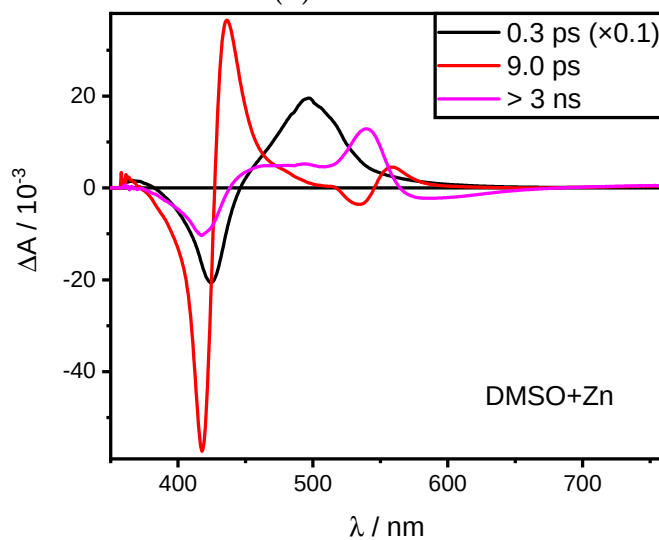
(a) TA-Matrix



(b) DADS



(c) TA-Matrix



(d) DADS

Abbildung 3.24.: Transiente Absorption im fs-Bereich von $R6G^\bullet$ in DMSO mit 2-Bromobenzonitril und DIPEA (a) sowie dem durch Reduktion mit Zink erzeugten Radikal (c) und die zugehörigen DADS (b) und (d). Das DADS mit der Zeitkonstante unter 1 ps wurde jeweils für die Darstellung mit einem Faktor von 0.1 skaliert.

Tabelle 3.2.: Abklingzeit des angeregten Radikals R6G[•] τ_1 , Ausbeute Φ_{ET} sowie Rate k_{ET} der Elektronenabgabe und Rate der Inneren Konversion k_{IC} in verschiedenen Lösungsmitteln.

Lösungsmittel	τ_1/ps	$\Phi_{\text{ET}}/\%$	$k_{\text{ET}}/\text{ps}^{-1}$	$k_{\text{IC}}/\text{ps}^{-1}$
ACN	0.2	1	0.05	5
DMSO	0.3	3	0.10	3
DCM	0.5	11	0.22	2

sowie für die Erzeugung mit Zink zusammengefasst. Die Zeitkonstante für die stimulierte Emission τ_3 ist dabei stark von der Konzentration an DIPEA abhängig, sodass dieser Wert zwischen Lösungen mit verschiedenen Konzentrationen an DIPEA schwankt. Die zugehörigen DADS befinden sich in Abbildung 3.23 bzw. Abbildung 3.24.

3.4.2. Auswertung und Diskussion

Aus dem DADS mit einer Lebensdauer deutlich größer als 3 ns lässt sich abschätzen, welche Menge an Radikal nach der Anregung nicht in den Grundzustand zurückgekehrt ist, sondern ein Elektron abgegeben hat. Um den Anteil Φ_{ET} an Molekülen, die nach der Anregung ein Elektron abgeben, auszurechnen, muss zusätzlich abgeschätzt werden, wie viele Moleküle angeregt wurden. Die Summe aller DADS ergibt das Spektrum nach der Anregung. Zu diesem Spektrum tragen alle transienten Spektren (bis auf die SE) positiv bei, der GSB hingegen negativ. Durch Addition des Radikalgrundzustandsspektrums multipliziert mit einem Faktor, sodass an der Stelle des Absorptionsmaximums des Grundzustands möglichst weder eine positive noch negative Erhebung zu erkennen ist, lässt sich die gesuchte Menge an angeregten Molekülen abschätzen und daraus dann der Anteil der oxidierten Radikale bestimmen. Für die Anregung in DMSO ergibt sich dabei eine Ausbeute von etwa 3 %, unabhängig davon, wie das Radikal erzeugt wurde, photochemisch oder mit Zink, oder ob Substrat in der Lösung ist. In ACN ist die Ausbeute mit etwa 1 bis 2 % etwas geringer, gleichzeitig ist auch die Lebensdauer des angeregten Radikals mit nur 0.2 ps im Vergleich zu 0.3 ps in DMSO verringert. In DCM ist hingegen sowohl die Ausbeute mit etwa 11 % größer, als auch die Lebensdauer des angeregten Radikals mit 0.5 ps länger.

In Tabelle 3.2 sind die Ratenkonstanten für die Elektronenabgabe k_{ET} und die Relaxation k_{IC} mithilfe der Ausbeute des abgegebenen Elektrons Φ_{ET} und der Lebensdauer τ_1 anhand von den Gleichungen 3.7 bis 3.10 abgeschätzt worden. Dabei nimmt k_{ET} gegenläufig zu Φ_{ET} in der Reihe der Lösungsmittel von ACN, über DMSO nach DCM zu. Diese Zunahme kann aber nicht alleine mit der abnehmenden Polarität der Lösungsmittel gemäß des

$E_T(30)$ -Werts [72] erklärt werden, da vor allem für ACN und DMSO die Polarität relativ ähnlich ist.

$$\frac{1}{\tau_1} = k_{ET} + k_{IC} \quad (3.7)$$

$$\Phi_{ET} = \frac{k_{ET}}{k_{ET} + k_{IC}} = k_{ET}\tau_1 \quad (3.8)$$

$$k_{ET} = \frac{\Phi_{ET}}{\tau_1} \quad (3.9)$$

$$k_{IC} = \frac{k_{ET} - \Phi_{ET}k_{ET}}{\Phi_{ET}} = k_{ET} \left(\frac{1}{\Phi_{ET}} - 1 \right) \quad (3.10)$$

In Bezug auf die conPET Katalyse lässt sich aus den Daten ableiten, dass eine diffusionskontrollierte bimolekulare Reaktion zwischen angeregtem Radikal und Substrat aufgrund der kurzen Lebensdauer des angeregten Radikals von etwa 0.3 ps nicht stattfindet. Dafür, dass die Reaktion nach einer Präaggregation im Grundzustand stattfindet, konnten keinerlei Anzeichen in den Daten gefunden werden. Denn die Lebensdauer des angeregten Radikals wird durch die Zugabe von Substrat in einer Konzentration von bis zu 0.86 M nicht beeinflusst, und auch die Spektren ändern sich nicht in Anwesenheit von Substrat. Aus diesem Grund muss der ET auf das Substrat über einen anderen Mechanismus erfolgen. Aus dem Spektrum am Ende der Messung (DADS mit längster Zeitkonstante) lässt sich schlussfolgern, dass ein Teil von $R6G^\bullet$ ein Elektron abgegeben hat. Doch eine neue markante Absorption im Spektralbereich der Messung findet sich nicht in den Daten. Da nur das Lösungsmittel in einer so hohen Konzentration vorliegt, um das Elektron im angeregten Zustand des Radikals aufzunehmen, scheint es plausibel, dass das Elektron an das Lösungsmittel z. B. in Form eines solvatisierten Elektrons abgegeben wird. Dieses Elektron könnte beim Zusammentreffen mit einem Substratmolekül die Reduktion herbeiführen. Befindet sich kein geeignetes Substrat in der Lösung, kann das Elektron wieder mit einem $R6G^+$ im Grundzustand zu $R6G^\bullet$ rekombinieren. Trifft das Elektron hingegen auf $R6G^\bullet$, so kann es zur irreversiblen zweifachen Reduktion von $R6G^+$ kommen. Durch diesen destruktiven Kanal nimmt folglich die Summe aus $R6G^+$ und $R6G^\bullet$ Konzentration während des Beleuchtens ab.

In DMSO liegt das Absorptionsmaximum von solvatisierten Elektronen jenseits von 1500 nm [74]. Im Spektralbereich der Messung würde man entsprechend einen schwachen Anstieg im Roten erwarten. Bei Betrachtung der Spektren zu späteren Zeiten, zu denen auch $R6G^+$ bereits gebildet ist, und des DADS mit der größten Zeitkonstante, fällt in der Tat eine schwache Erhebung im Roten (vgl. Abb. 3.25a und 3.23b) auf, die von solvatisierten Elektronen stammen könnte. Neben ACN und DCM wurde auch in Wassermischungen mit Methanol die transiente Absorption aufgenommen, da die Absorptionsbande der solvatisierten Elektronen in Wasser bei niedrigeren Wellenlängen

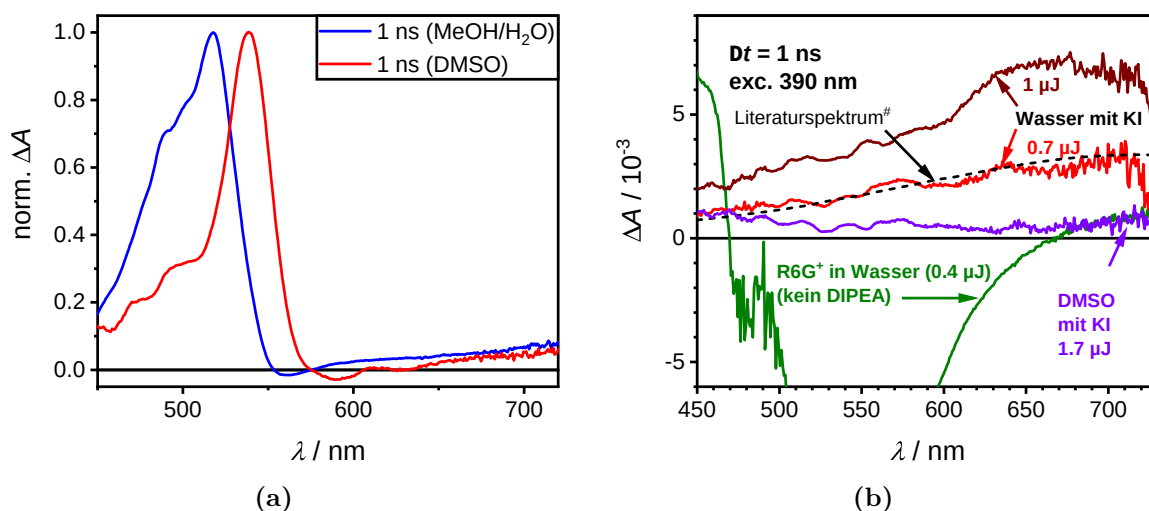


Abbildung 3.25.: (a) Normierte transiente Spektren jeweils 1 ns nach Anregung von R6G[•] in DMSO und einer 1-zu-1 Wasser/Methanol-Mischung mit DIPEA. (b) Transiente Spektren von KI-Lösungen in DMSO und Wasser bei 390 nm mit verschiedenen Anregungsenergien zur Erzeugung von solvatisierten Elektronen, sowie einer wässrigen R6G⁺ Lösung nach 1 ns. Gestrichelt ist das skalierte Spektrum von solvatisierten Elektronen in Wasser (#), übernommen von [73], dargestellt.

(reines Wasser $\lambda_{\max} = 720$ nm [74]) liegt. In diesen Fällen wurde das Radikal mit Zink erzeugt, wobei durch Bildung von Zinkhydroxid das Streulicht so stark war, dass auf einen Fit der Daten verzichtet wurde. In spektralen Schnitten der Daten (Abb. 3.25a) ist deutlich zu erkennen, dass die Absorption im Roten größer ist, wodurch die Hypothese des solvatisierten Elektrons weiter bestärkt wird.

Als Vergleich wurden die solvatisierten Elektronen auch mit Kaliumiodid, wie in der Literatur [75] beschrieben, erzeugt. Spektrale Schnitte aus diesen Daten sind in Abbildung 3.25b dargestellt.

Das Redoxpotential von solvatisierten Elektronen liegt im Bereich von -2.6 V [76] gegen Normalwasserstoffelektrode (in Wasser, entspricht -2.8 V vs SCE), also negativer als der mittels Rehm-Weller-Gleichung in Kapitel 3.2 abgeschätzte Wert von etwa -2.5 V vs SCE für das angeregte Rhodamin-Radikal. Auch wenn das eher gegen die Bildung von solvatisierten Elektronen spricht, muss beachtet werden, dass einerseits der Wert von -2.5 V nur eine Abschätzung ist und andererseits auch nur ein geringer Anteil der angeregten Radikale ein Elektron abgeben.

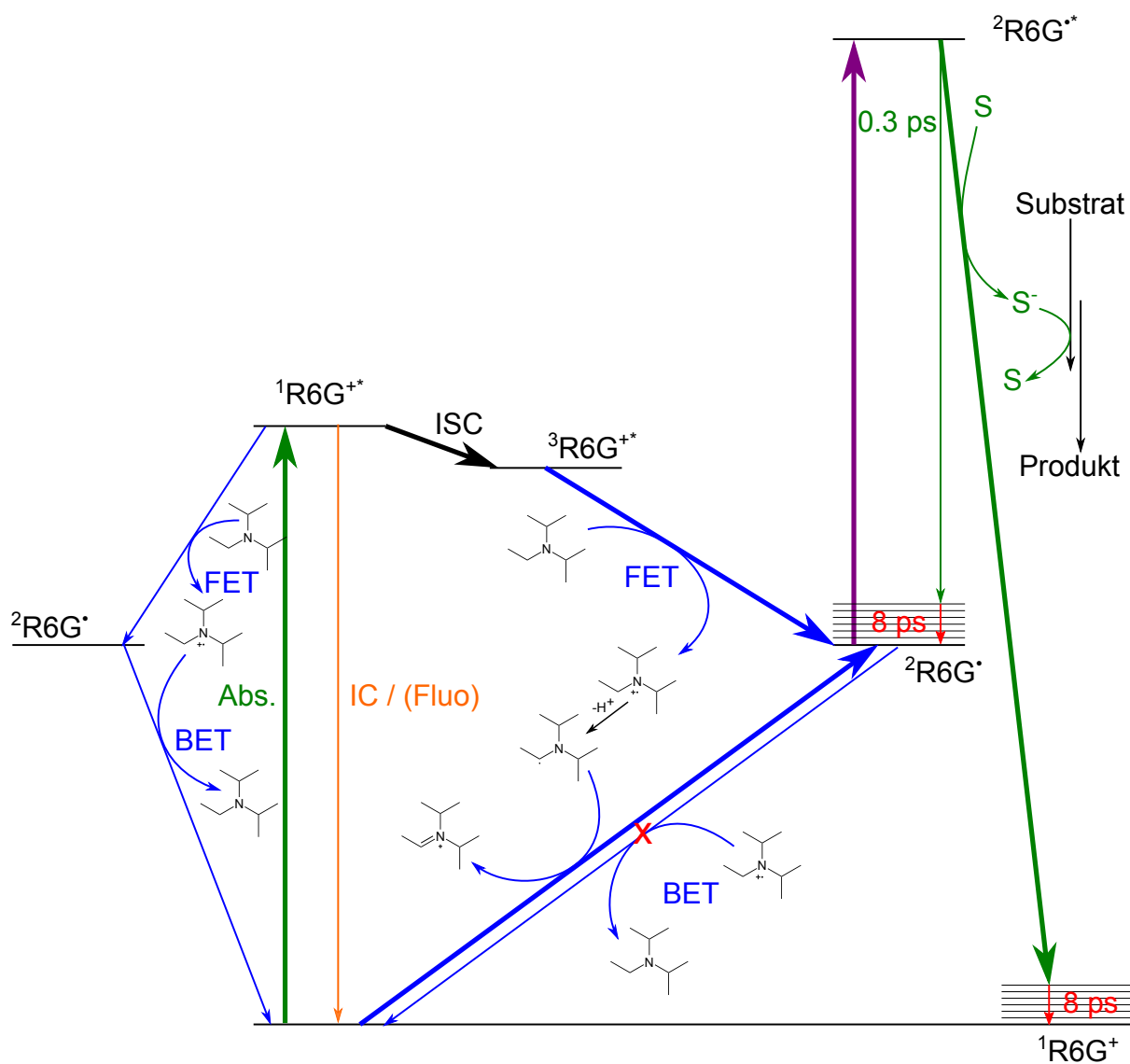


Abbildung 3.26.: Zusammenfassende schematische Darstellung des conPET-Katalysezyklus. Die dickeren Pfeile heben den Katalysezyklus hervor. S steht für das Lösungsmittel, S^- für ein solvatisiertes Elektron. Die angegebenen Lebensdauern entsprechen denen in DMSO.

3.5. Zusammenfassung

Der resultierende conPET-Katalysezyklus ist schematisch in Abbildung 3.26 zusammengefasst:

Wie im Kapitel 3.2 beschrieben, bildet sich das langlebige Radikal $\text{R6G}^\bullet$ hauptsächlich durch einen FET im Triplett-Zustand, zusätzlich mit der Reduktion von R6G^+ im Grundzustand durch entstehende neutrale DIPEA-Radikale. Für eine maximale Radikalbildungsrate in DMSO sollte die DIPEA-Konzentration in der Größenordnung von 10 mM liegen. Wird das entstandene $\text{R6G}^\bullet$ elektronisch angeregt, gibt ein Teil der angeregten Moleküle (ca. 3 % in DMSO) ein Elektron, möglicherweise in Form eines solvatisierten Elektrons, ab. Dabei wird R6G^+ gebildet, was für einen neuen Katalysezyklus zur Verfügung steht. Die restlichen angeregten Radikale relaxieren in den elektronischen Grundzustand (IC). Die Lebensdauer des angeregten Zustands ist mit 0.3 ps in DMSO sehr kurz. Sowohl $\text{R6G}^\bullet$, als auch R6G^+ werden nach der Anregung in einen schwingungsangeregten Zustand erzeugt. Die Zeitkonstante der anschließenden Schwingungsrelaxation beträgt etwa 8 ps. Das solvatisierte Elektron ist das eigentliche Reduktionsmittel in der Katalyse.

Ohne zugesetztes Substrat kann das freie Elektron z. B. mit einem R6G^+ im Grundzustand erneut das Radikal bilden. Aber aufgrund der hohen Reaktivität sind auch andere Reaktionen möglich. Wird das Radikal ein zweites Mal reduziert, so ist dieser Schritt irreversibel [40] und die Gesamtkonzentration von $\text{R6G}^\bullet$ und R6G^+ nimmt ab. Das ist auch eine Erklärung dafür, warum die Gesamtkonzentration an R6G^+ und $\text{R6G}^\bullet$ mit Substrat in der Lösung beim Beleuchten langsamer abnimmt und warum sich die Lösung mit blauem Licht effizient bleichen lässt, was beides bereits in meiner Masterarbeit phänomenologisch beschrieben wurde [13].

Auch konnte gezeigt werden, dass sich R6G^+ in DMSO reversibel deprotonieren lässt und auch eine zweifache Deprotonierung möglich ist, aber diese Reaktion in der conPET-Photokatalyse keine Rolle spielt. Das $\text{R6G}^\bullet$ wird hingegen bei ähnlichen Bedingungen nicht deprotoniert.

4. Helicene

Die Messungen und die Auswertung in diesem Kapitel wurden zusammen mit Dr. Roger-Jan Kutta durchgeführt. 6INBBTP wurde uns dankenswerterweise von Merck zur Verfügung gestellt. Die Synthese ist in [23] beschrieben.

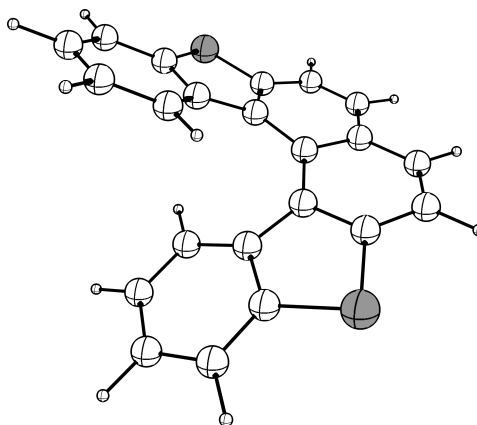


Abbildung 4.1.: Berechnete Grundzustandsgeometrie von NBBTP (DFT/B3LYP/def2-TZVP(-f)).

4.1. Einleitung

Helicene sind polyzyklische aromatische Verbindungen, die aufgrund der sterischen Hinderung nicht planar sind (vgl. Abb. 4.1). Es ist bekannt, dass Moleküle mit nicht planaren π -Orbital-Systemen im Allgemeinen eine große Spin-Bahn-Kopplung aufweisen und dadurch höhere ISC-Raten besitzen als analoge planare Moleküle [77–79]. Andere Strukturmerkmale, die eine hohe Spin-Bahn-Kopplung und dadurch eine große ISC-Rate bewirken können, sind Heteroatome (El-Sayed-Regel) [80, 81] oder Substituenten wie z. B. Iod im Molekül, die für einen großen Schweratomeffekt sorgen [82]. In den untersuchten Molekülen NBBTP und 6INBBTP (Strukturformeln und Absorptionsspektren in Abb. 4.2) sind diese Merkmale vereint. Beides sind Helicene mit einem nicht planaren π -Orbital-System und zwei zusätzlichen Schwefelatomen in der Struktur. In 6INBBTP beeinflusst zusätzlich der gesteigerte Schweratomeffekt durch Iod die Raten. Durch eine hohe Spin-Bahn-Kopplung ist in der Regel die Triplett-Ausbeute erhöht. Praktischen Nutzen kann dies z. B. bei der Singulett-Sauerstofferzeugung haben, denn eine hohe Triplett-Ausbeute ist im Allgemeinen eine Voraussetzung für die effiziente Singulett-Sauerstofferzeugung durch Photosensibilisatoren, unabhängig vom konkreten Mechanismus [83].

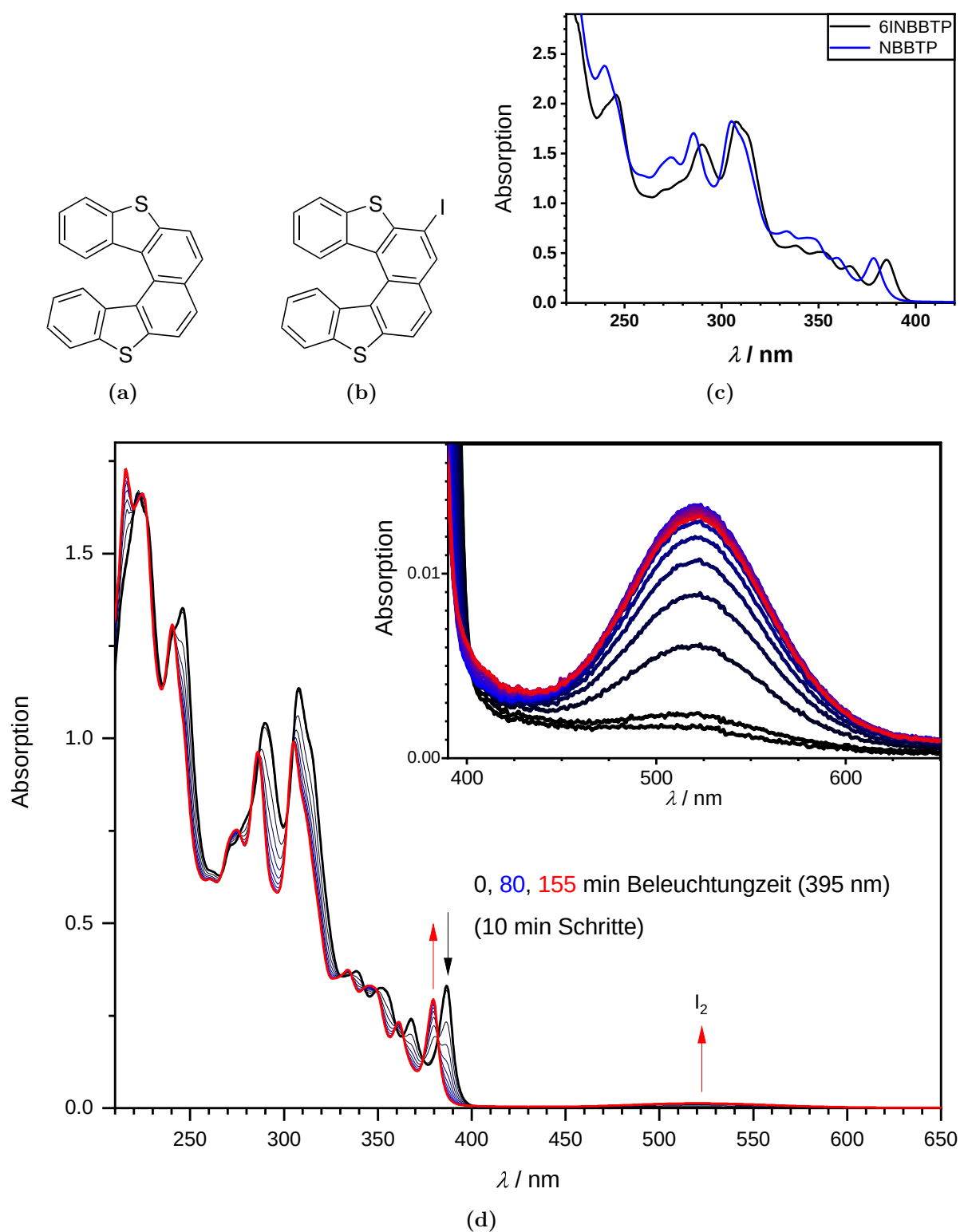


Abbildung 4.2.: Strukturformeln von NBBTP (a) und 6INBBTP (b). (c) Skalierte Absorptionsspektren in ACN. (d) Erzeugung von NBBTP aus 6INBBTP (schwarz) durch Beleuchten mit ultraviolettem Licht (395-nm-LED) in n-Heptan an Luft. In der rechten oberen Ecke ist der langwellige Bereich der Absorptionsspektren nochmal vergrößert dargestellt.

In diesem Kapitel sollen insbesondere die ISC-Raten für die beiden untersuchten Moleküle NBBTP und 6INBBTP bestimmt sowie die Triplett-Ausbeuten in ACN abgeschätzt werden.

4.2. Dehalogenierung

Durch Anregung mit ultravioletttem Licht kann 6INBBTP, wie auch anhand der Daten der transienten Absorption und der Emissionsmessungen deutlich wird (siehe unten), dehalogeniert werden. In Abbildung 4.2d sind die Absorptionsspektren einer schrittweisen Beleuchtung von 6INBBTP in n-Heptan an Luft mit einer 395-nm-LED dargestellt. Die Umsetzung ist dabei vollständig, sodass nach mehreren Stunden Beleuchtungszeit nur noch die Absorption von NBBTP und einer Bande von entstehendem molekularem Iod im Grünen übrig bleibt. Im Anhang ist zum Vergleich das Absorptionsspektrum von molekularem Iod in n-Heptan in Abbildung A.12 dargestellt. Außerdem befinden sich im Anhang Kernspinresonanz (NMR, engl. Nuclear Magnetic Resonance)-Spektren von 6INBBTP und dem daraus gebildeten NBBTP in Abbildung A.13.

Die Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS)-Analyse zweier beleuchteter Lösungen mit 6INBBTP in ACN, einmal an Luft und einmal unter entgasten Bedingungen, deutet darauf hin, dass sich nur in sehr geringen Ausmaß weitere Nebenprodukte bilden, deren Bildung in einer TA-Messung nicht sichtbar sind.

4.3. ISC-Rate und Triplett-Ausbeute

Es wurde die transiente Absorption der beiden Helicene in ACN nach Anregung bei 310 nm im Femtosekundenbereich vermessen, um die ISC-Rate und damit auch die Triplett-Ausbeute abzuschätzen. Dabei ergeben sich aus einem multiexponentiellen globalen Fit für beide untersuchten Verbindungen in ACN insgesamt jeweils vier Komponenten (A-D), wobei die langlebigste Komponente (D) eine deutlich länger Lebensdauer als das Zeitfenster besitzt. Die zugehörigen DADS mit den Zeitkonstanten sind in Abbildung 4.3 dargestellt. Das DADS der langlebigsten Komponente (D) entspricht dabei der Differenz aus dem Spektrum des Triplett-Zustands und des Grundzustandsspektrums. Dieses DADS ist ähnlich dem DADS, das sich aus der transienten Absorption im Mikrosekundenbereich an Luft ergibt (vgl. Abb. 4.9). Das DADS zur Beschreibung der zweitlangsamsten Komponente (C) mit $\tau_C = 0.15$ ns für NBBTP und $\tau_C = 0.02$ ns für 6INBBTP ähnelt stark dem negativen Triplett-Spektrum. Es beschreibt den Übergang vom angeregten Singulett in den Triplett-Zustand. Zusätzlich trägt zu diesem DADS auch die stimulierte Emission und

die strahlungslose Relaxation in den Grundzustand bei. Aus der zugehörigen Zeitkonstante $\tau_{S1} = \tau_C$ kann nach Gleichung 4.1 die ISC-Rate abgeschätzt werden, sobald die Triplett-Ausbeute Φ_T bekannt ist. Die beiden DADS mit den größten Ratenkonstanten (A,B) beschreiben die Relaxation innerhalb des S_1 -Zustands sowie prinzipiell auch die aus den nicht relaxierten Zuständen stattfindenden Prozesse ISC und Relaxation in den Grundzustand, wobei diese beiden Prozesse auf Grund ihrer geringeren Ratenkonstante praktisch keinen Beitrag zum DADS (A) liefern.

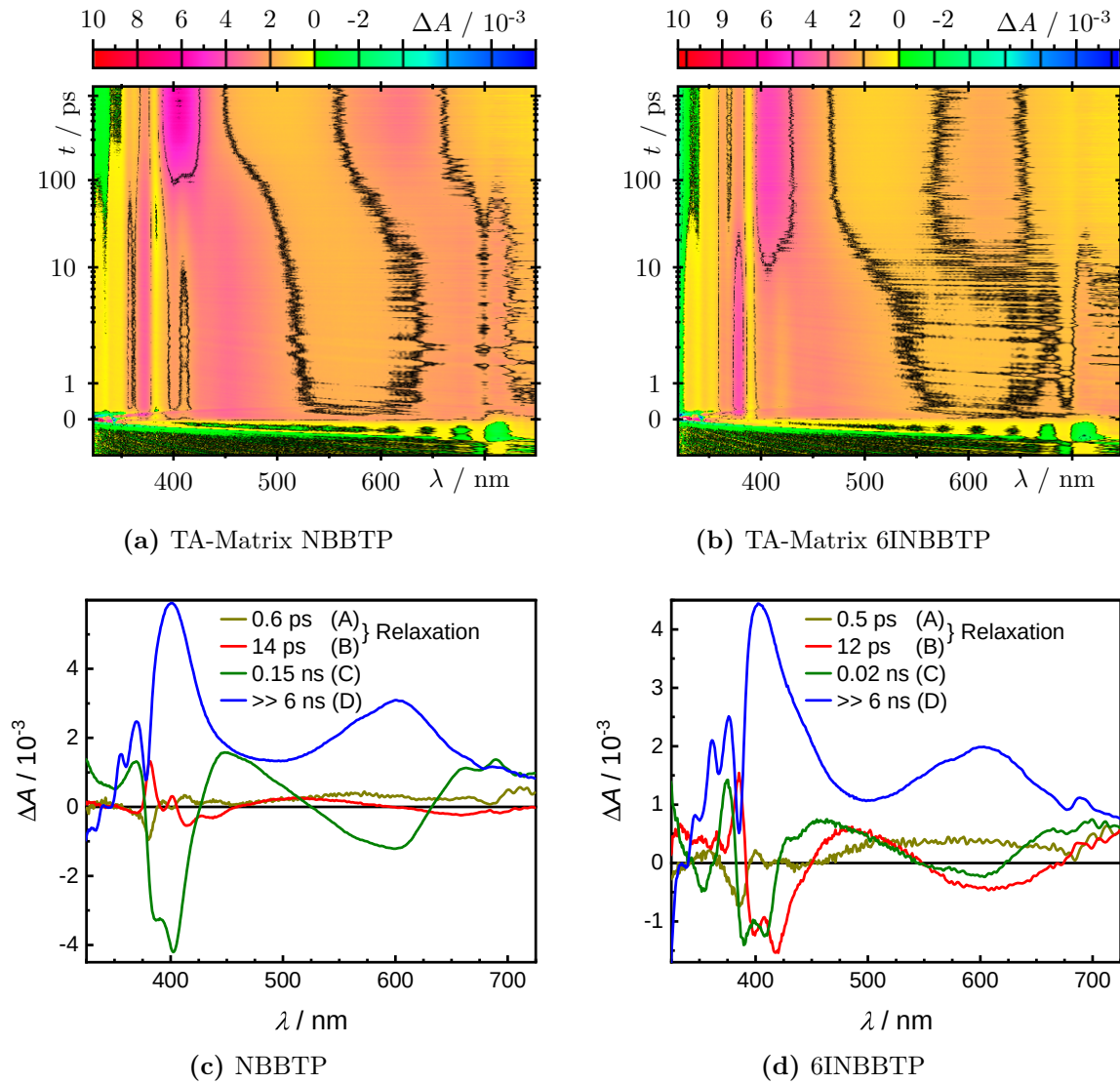


Abbildung 4.3.: DADS der fs-TA-Messung ($\lambda_{\text{exc}} = 310 \text{ nm}$) von NBBTP (c) und 6INBBTP (d) in ACN.

Aus der Tatsache, dass das Grundzustandsspektrum keinen sehr großen Teil zum DADS (C), das den ISC-Prozess und die Relaxation in den Grundzustand beschreibt, beiträgt, kann bereits geschlussfolgert werden, dass Φ_T hoch sein muss und nur ein geringer Anteil der Moleküle von S_1 nach S_0 relaxiert. Eine Abschätzung für Φ_T ergibt sich aus dem Verhältnis des GSB nach dem ISC und dem durch die Anregung erzeugten GSB. Der

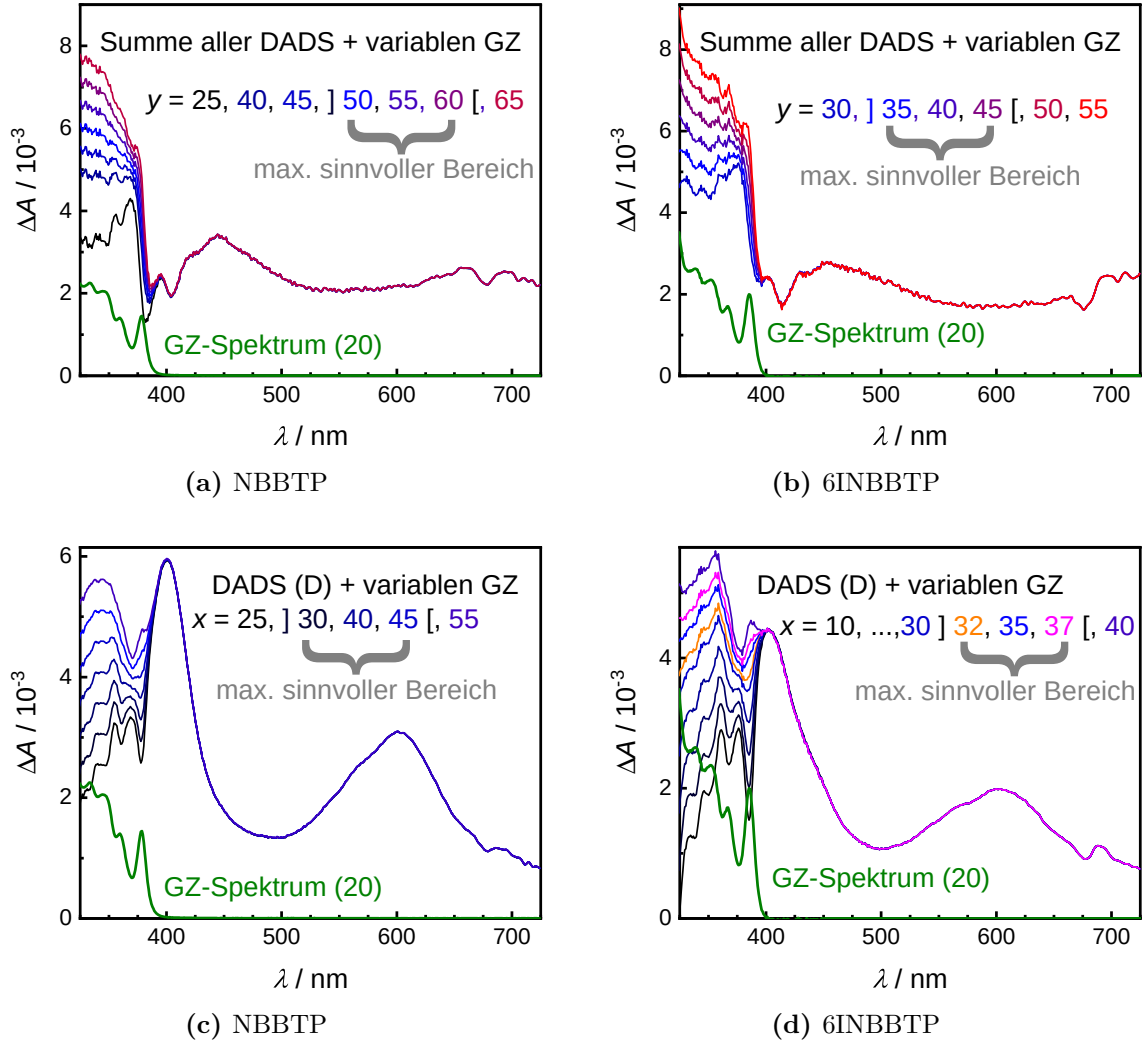


Abbildung 4.4.: Summe der DADS aus der fs-TA-Messung (a) und (b) bzw. das langlebigste DADS (D) (c) und (d) addiert mit verschiedenen Anteilen des Grundzustandsspektrums (GZ). Die angegebenen Faktoren x bzw. y sind dabei reine Recheneinheiten, die sich jeweils nur zwischen den beiden Bildern des selben Moleküls vergleichen lassen. Innerhalb der eckigen Klammern ist der Bereich angegeben, in dem die Spektren nur geringe Merkmale des Grundzustandsspektrums zeigen. Dabei handelt es sich bei der Angabe um ein offenes Intervall, d. h. die Spektren an den Grenzen des angegebenen Bereichs zeigen bereits einen deutlichen Beitrag des Grundzustandsspektrums. Die ISC- bzw. Triplet-Ausbeute ergibt sich aus dem Verhältnis x zu y ($\Phi_T = x/y$).

GSB nach dem ISC kann aus dem DADS der langsamsten Komponente (D) bestimmt werden, da dessen Lebensdauer deutlich länger als das Zeitfenster ist. Der GSB durch die Anregung lässt sich aus der Summe aller DADS abschätzen, die dem nicht relaxierten S_1 -Spektrum einschließlich SE entspricht. Zur Bestimmung dieser beiden Werte wurde versucht, jeweils einen Faktor zu ermitteln, sodass bei der Addition des mit diesem Faktor multiplizierten Grundzustandsspektrums zu dem DADS der langsamen Komponente bzw. der Summe aller DADS ein möglichst glattes Spektrum ohne Charakteristika des Grundzustandsspektrums resultiert. Die Bestimmung dieser beiden Faktoren ist dabei für die erhaltenen Daten mit einem gewissen Fehler behaftet, sodass sich nur eine Abschätzung für Φ_T ergibt. In Abbildung 4.4 sind die resultierenden Spektren mit verschiedenen Anteilen des Grundzustandsspektrums dargestellt. Daraus wurden jeweils Spektren mit dem kleinsten noch deutlich zu erkennenden negativen bzw. positiven Beitrag des Grundzustandsspektrums zum resultierenden Spektrum herausgesucht. Aus diesen Anteilen können die maximalen Grenzen für Φ_T abgeschätzt werden. Rein mathematisch ergibt sich daraus eine Ausbeute von mindestens 67 % bis maximal 100 % für NBBTP und von mindestens 71 % bis maximal 106 % für 6INBBTP, wobei der physikalische Maximalwert für Φ_T unter 100 % liegt. Für die Anteile, für die sich nach persönlichem Eindruck die Spektren mit geringsten Grundzustandsanteil ergeben, liegt Φ_T für beide Moleküle bei etwa 0.9. Abbildung A.6 im Anhang zeigt die resultierenden Species Associated Difference Spectra (SAS) des S_1 und T_1 -Zustandes für den jeweils ausgewählten Anteil des Grundzustandsspektrums, der am wahrscheinlichsten erscheint. Für Hexahelicen, das analoge, aus sechs Kohlenstoffsechsringen aufgebaute Helicen, beträgt die Triplett-Ausbeute 91 % [77] und ist damit im Rahmen der Fehlergenauigkeit vergleichbar.

Die daraus gemäß Gleichung 4.1 bestimmten Grenzen für die ISC-Raten liegen bei mindestens 4.4 (ns)^{-1} und maximal 6.6 (ns)^{-1} für NBBTP sowie mindestens 33 (ns)^{-1} und maximal 46 (ns)^{-1} für 6INBBTP. Die ISC-Rate ist somit für 6INBBTP wahrscheinlich durch den Schweratomeffekt des Iods rund fünf- bis zehnmal größer als für NBBTP. Aufgrund des großen Fehlerbereichs für Φ_T lässt sich keine eindeutige Aussage dazu treffen, wie sich die nach Gleichung 4.2 berechenbare Summe der Raten von innerer Konversion k_{ic} und Fluoreszenz k_{Fl} im Vergleich zwischen NBBTP und 6INBBTP verhalten. Für NBBTP beträgt die Summe aus k_{ic} und k_{Fl} maximal 2.2 (ns)^{-1} und für 6INBBTP maximal 13 (ns)^{-1} .

$$k_{ISC} = \Phi_T \cdot \tau_{S1}^{-1} \quad (4.1)$$

$$k_{ic} + k_{Fl} = (1 - \Phi_T) \cdot \tau_{S1}^{-1} \quad (4.2)$$

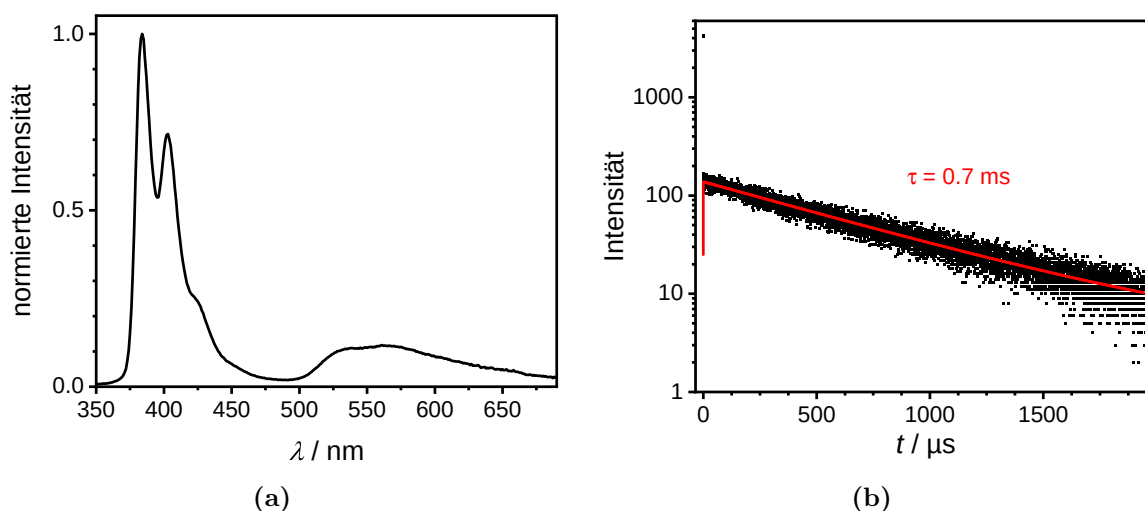


Abbildung 4.5.: (a) Emissionsspektrum von NBBTP in entgastem ACN ($\lambda_{\text{exc}} = 300 \text{ nm}$). (b) Abklingkurve bei 550 nm mit angepasster Abklingzeit von 0.7 ms für die lange Komponente ($\lambda_{\text{exc}} = 378 \text{ nm}$).

4.4. Emission und Triplett-Lebensdauer

Wie oben beschrieben ist die Triplett-Ausbeute sehr hoch und die direkte Relaxation aus dem Singulett-Zustand z. B. über Fluoreszenz weniger wahrscheinlich. Daher ist die Quantenausbeute der Emission ($\sim 1\%$) geringer als die Unsicherheit von etwa 3 %-Punkte der verwendeten Apparatur und das selbst im entgasten Zustand, bei dem sich auch zusätzlich die Phosphoreszenz beobachten lässt. Da sich NBBTP beim Beleuchten im Gegensatz zu 6INBBTP nur langsam zersetzt, wurde dafür beispielhaft das Emissionsspektrum in entgastem ACN aufgenommen und in Abbildung 4.5 dargestellt. Dabei ist die Fluoreszenz im Vergleich zur detektierten Phosphoreszenz intensiver. Aus dem Flächenverhältnis des Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektrums lässt sich ein Verhältnis von etwa 2 zu 1 für Fluoreszenz- zu Phosphoreszenzintensität abschätzen (vgl. Abb. A.8 im Anhang). Das wird auch in der Abklingkurve bei 550 nm (dargestellt in Abb. 4.5b) deutlich. Dort ist die Amplitude der kurzen Komponente (erste zwei Messpunkte), also der Fluoreszenz, selbst bei einer Detektionswellenlänge von 550 nm, erheblich größer als die des langsamen Abklingens der Phosphoreszenz. Für die Phosphoreszenz wurde aus den Daten eine Lebensdauer von bis zu 0.7 ms in frisch entgastem ACN gefunden. Die ermittelten Lebensdauern schwankten dabei aber stark zwischen verschiedenen Lösungen (von knapp 0.3 ms bis zu 0.7 ms), was darauf hindeutet, dass sich ein Löscher in variablen Konzentrationen in den Lösungen befindet. Vermutlich handelt es sich dabei um eine Verunreinigung, die inhomogen im Vorratsgefäß verteilt ist.

Aus den Emissionsspektren lässt sich die energetische Lage des S_1 und T_1 -Zustands bezüglich des Grundzustands abschätzen, indem für die S_1 -Energie die Wellenlänge des

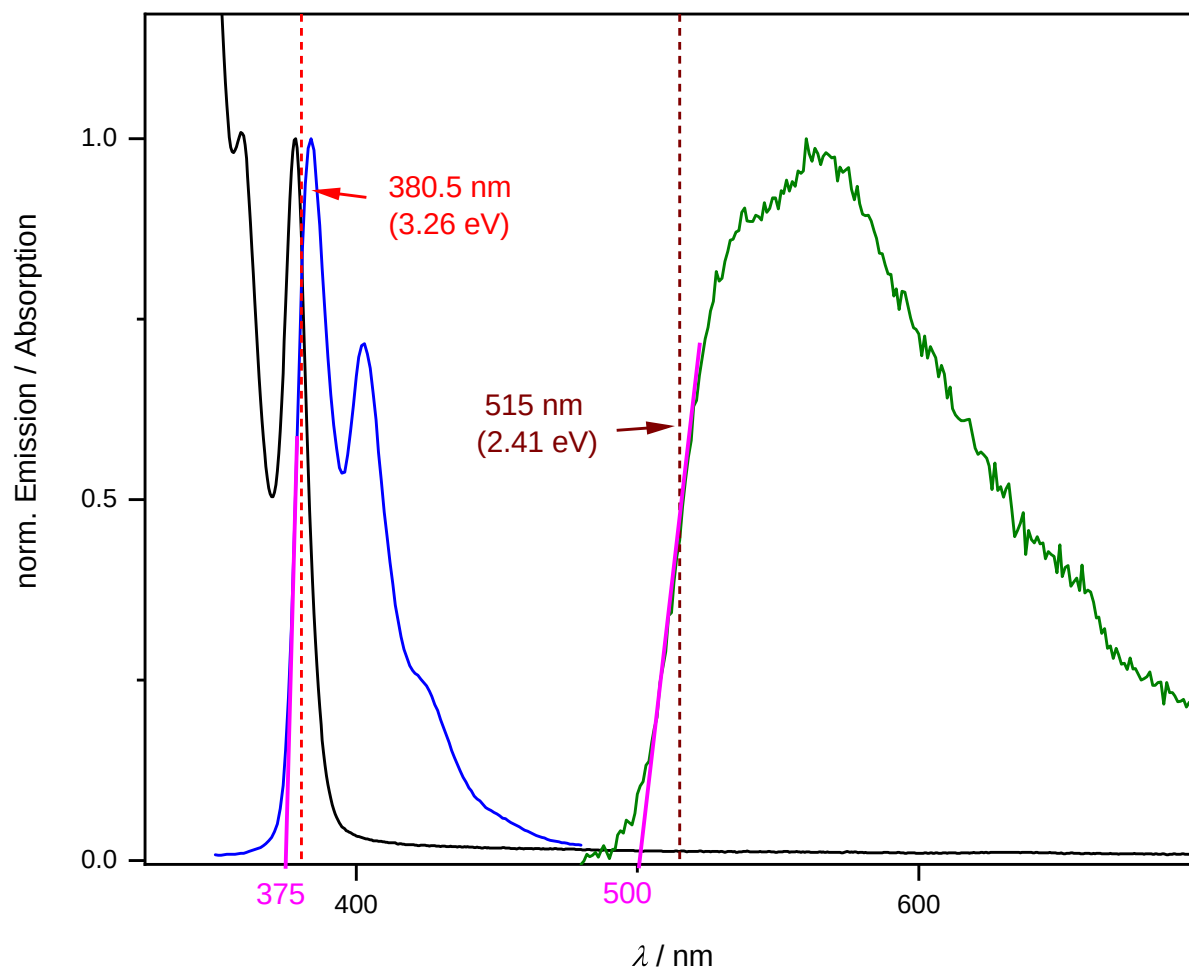


Abbildung 4.6.: Normiertes Absorptions- (schwarz), Fluoreszenz- (blau) und Phosphoreszenzspektrum (grün) von NBBTP in ACN zur Abschätzung der Energien des S_1 und T_1 -Zustands. Das Phosphoreszenzspektrum wurde aus der Differenz des Emissionsspektrums für eine entgaste und eine Lösung an Luft berechnet. Die magentafarbene Tangente am Fluoreszenzspektrum schneidet die Wellenlängenachse bei 375 nm, die Tangente am Phosphoreszenzspektrum schneidet die Wellenlängenachse bei 500 nm. Die rote, gestrichelte Linie bei 380.5 nm markiert den Schnittpunkt des Absorptions- und Fluoreszenzspektrums. Die braune Linie bei 515 nm markiert den Wendepunkt des Phosphoreszenzspektrums (grün).

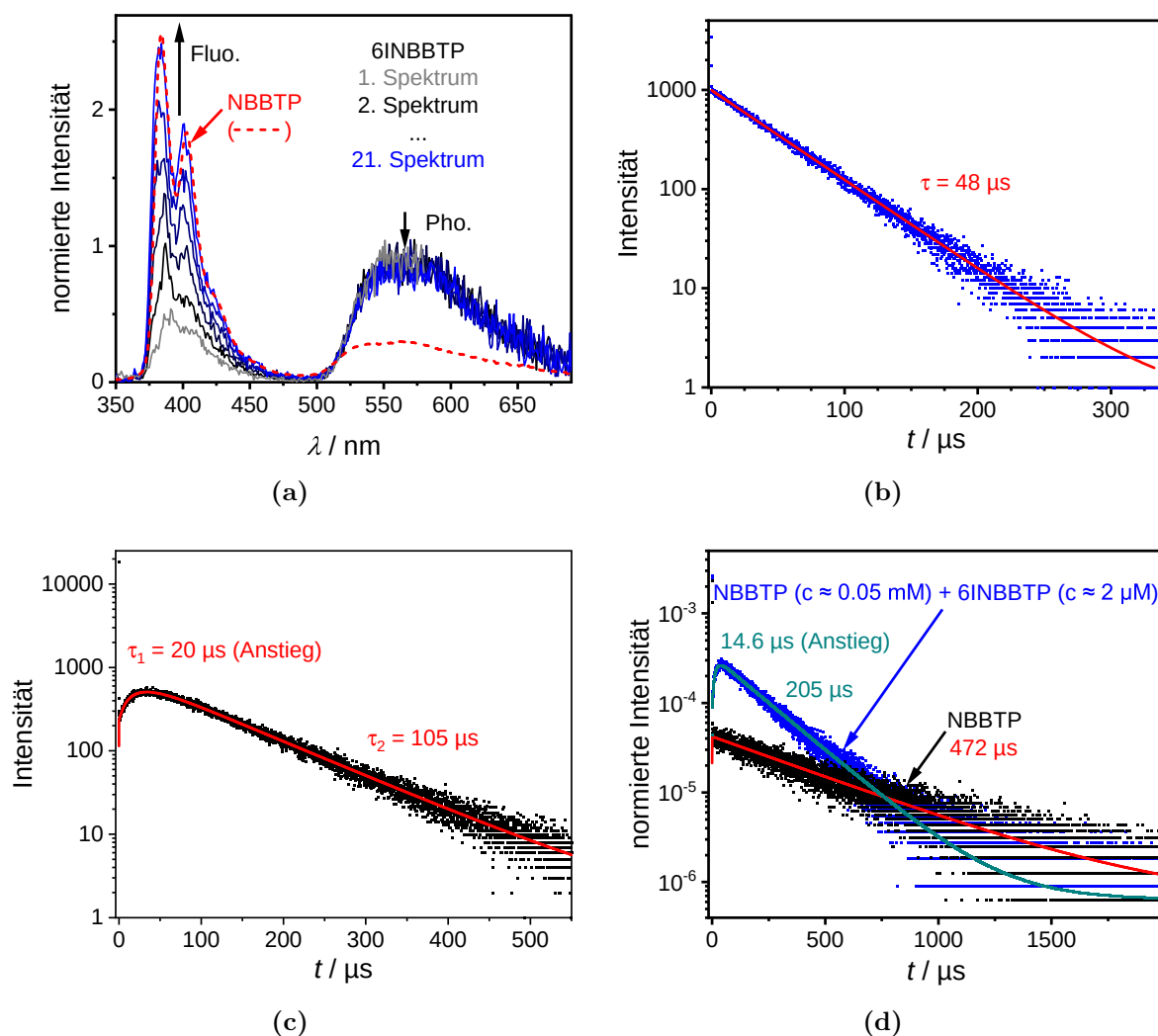


Abbildung 4.7.: (a) Emissionsspektren von 6INBBTP in entgastem ACN. Durch das Anregungslicht wird NBBTP gebildet. Das zuerst aufgenommene graue Spektrum wurde nur bis 580 nm mit anderen Einstellungen gemessen und auf die restlichen Daten skaliert. Von den restlichen 20 gemessenen Spektren sind nur fünf dargestellt. Gestrichelt in Rot ist das skalierte Emissionsspektrum von NBBTP dargestellt. (b) Abklingkurve der frischen Lösung bei 550 nm mit angepasster Abklingzeit von $48 \mu\text{s}$ für die lange Komponente. (c) Abklingkurve bei 550 nm nach langer Beleuchtungszeit mit angepasster Zeit für den Anstieg von $20 \mu\text{s}$ und $105 \mu\text{s}$ für das Abklingen. (d) Abklingkurve bei 550 nm einer entgasten Lösung von NBBTP ($c \approx 0.05 \text{ mM}$) in ACN (schwarz) und der gleichen Lösung, aber zusätzlich mit etwa $2 \mu\text{M}$ 6INBBTP (blau). Die Kurven sind auf Ereignisse pro Anregungszyklus normiert.

Schnittpunkts aus dem normierten Absorptions- und Emissionsspektrum als Näherung für den rein elektronischen Übergang angenommen wird (vgl. Abb. 4.6). Der Schnittpunkt liegt bei 380.5 nm, was einer Energie von 3.26 eV entspricht. Alternativ kann die Übergangsenergie auch mit einer an der blauen Seite des Fluoreszenzspektrums angelegten Tangente (magenta in Abb. 4.6) abgeschätzt werden. Diese schneidet die Wellenlängenachse bei etwa 375 nm, was 3.31 eV entspricht. Für das Phosphoreszenzspektrum lässt sich nicht der Schnittpunkt mit einem Absorptionsspektrum des entsprechenden $S_0 \rightarrow T_1$ -Übergangs bestimmen. Eine an der blauen Seite des Spektrums angelegte Tangente schneidet die Grundlinie bei 500 nm, was 2.48 eV entspricht. Alternativ wurde der Wendepunkt auf der blauen Seite des Spektrums bei 515 nm, was 2.41 eV entspricht, als Anhaltspunkt für die Energie des rein elektronischen Übergangs gewählt. Der aus diesen Werten berechnete Energieabstand zwischen S_1 und T_1 beträgt etwa 0.85 eV.

Für 6INBBTP ist der Anteil der Phosphoreszenz im Spektrum (vgl. Abb. 4.7) größer, gleichzeitig ist die ermittelte Phosphoreszenzlebensdauer mit bis zu 48 μs in einer frisch entgasten Lösung deutlich kürzer. Während der Messung des Emissionsspektrums kommt es aber durch das Messlicht zu einer Umwandlung in NBBTP. Wie in Abbildung 4.7a zu erkennen ist, nimmt dabei die Emission im Spektralbereich der Fluoreszenz zu und ähnelt immer mehr dem Fluoreszenzspektrum von NBBTP. Gleichzeitig nimmt aber die Phosphoreszenzbande nur wenig ab, wobei sich die Lage der Bande nicht verschiebt. Die Phosphoreszenzbande ist dabei im Vergleich zu NBBTP ins Rote verschoben (vgl. Abb. 4.8). Die Abklingkurve im Bereich der Phosphoreszenz entspricht nach langer

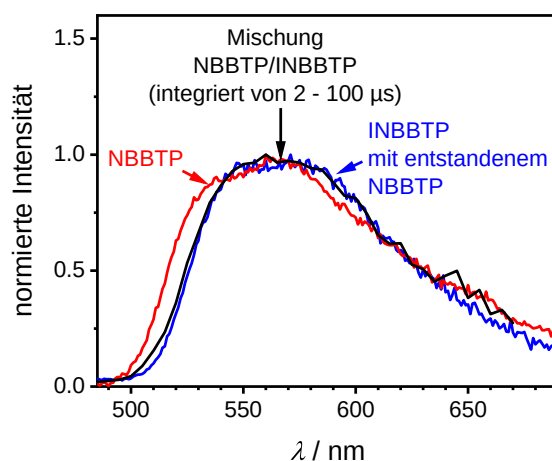


Abbildung 4.8.: Normierte Phosphoreszenzspektren von NBBTP (rot), 6INBBTP (blau) und einer Mischung aus beiden (schwarz) in entgastem ACN. Bei dem Spektrum mit 6INBBTP wurden mehrere Spektren aus Abbildung 4.7a und weitere dort nicht gezeigte Spektren gemittelt, da sich die Form des Spektrums trotz der Bildung von NBBTP nicht ändert. Für die Mischung aus Abbildung 4.7d wurden zeitaufgelöste Emissionsspektren aufgenommen. Dargestellt ist das integrierte Signal von 2 bis 100 μs .

Beleuchtung (Abb. 4.7c) nicht der für NBBTP erhaltenen Kurve (Abb. 4.5b), stattdessen ist in dieser Abklingkurve deutlich ein anfänglicher Anstieg ($\tau = 20 \mu\text{s}$) und ein Abklingen ($\tau = 105 \mu\text{s}$) zu beobachten. Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten wäre ein Energietransfer von NBBTP, das hauptsächlich vorliegt, auf 6INBBTP, das noch in Restspuren vorhanden ist. Bei der Detektionswellenlänge von 550 nm emittiert sowohl NBBTP, als auch 6INBBTP. Die Emission von 6INBBTP ist dabei wahrscheinlich wegen des Schweratomeffekts intensiver, sodass ein Anstieg in der Emission durch einen solchen Energietransfer erklärbar wäre. Die Anstiegszeit von 20 μs in diesem Datensatz ist dabei sehr lang, was auf eine geringe Effizienz des Energietransfers hindeuten würde. Auch die ermittelte Abklingzeit ist deutlich länger, als die zuvor ermittelte Zeitkonstante für eine frische 6INBBTP-Lösung. Wenn man annimmt, dass in der frischen Lösung noch Spuren von Löschern, wie z. B. einer Verunreinigung, vorhanden sind, die durch die Beleuchtung verbraucht werden, könnte man erklären, warum die Lebensdauer nach dem Beleuchten länger ist. Vergleichsweise wurde auch eine Lösung mit NBBTP für einige Minuten im Spektrometer beleuchtet. Auch für diese Lösung war die anschließend detektierte Abklingzeit mit 0.8 ms statt 0.7 ms länger (vgl. Abb. A.7 im Anhang). Außerdem wurde testweise zu einer Lösung mit NBBTP etwas 6INBBTP hinzugegeben und die Lösung erneut entgast. Auch in diesen Daten (Abb. 4.7d) ist eine Anstiegszeit zu erkennen und das Phosphoreszenzspektrum ist auch im Vergleich zu NBBTP verschoben (vgl. Abb. 4.8). Dabei ist die Anstiegszeit mit ca. 15 μs etwas kürzer, da vermutlich die Menge an zugegebenen 6INBBTP höher ist als in der beleuchteten Lösung und dadurch der Energietransfer begünstigt wird.

Die Relaxation des Triplett-Zustands in den Grundzustand wurde auch mittels transienter Absorption im μs -Bereich untersucht. Unter Luft ist die Löschung durch Sauerstoff der dominierende Pfad der Relaxation, sodass für beide Moleküle die ermittelten Lebensdauern sehr ähnlich sind (0.36 μs für 6INBBTP und 0.32 μs für NBBTP). Für den Fit wurden dabei eine Gaußfunktion zur Beschreibung der zeitlich nicht aufgelösten Fluoreszenz und zwei Exponentialfunktionen angesetzt. Eine Exponentialfunktion beschreibt dabei die Kinetik des Triplett-Zustands. Die zweite Exponentialfunktion mit einer Zeitkonstante deutlich länger als das Messfenster von in diesem Fall 2 μs ist zur Beschreibung der aus 6INBBTP entstandenen Dehalogenierungsprodukte und dem zugehörigen GSB notwendig, denn ein Teil des 6INBBTP relaxiert nicht in den Grundzustand, sondern es findet, wie oben beschrieben, schlussendlich eine Umwandlung in NBBTP statt. Dabei kommt es typischerweise zuerst zu einer Homolyse der C-I-Bindung, wobei atomares Iod und ein neutrales Helicenradikal entstehen [84]. In der transienten Absorption einer NBBTP-Lösung ist das entsprechende DADS eine Nulllinie ohne ausgeprägte Charakteristika. Die resultierenden DADS und Zeitschnitte durch die Messdaten sind in Abbildung 4.9 dargestellt.

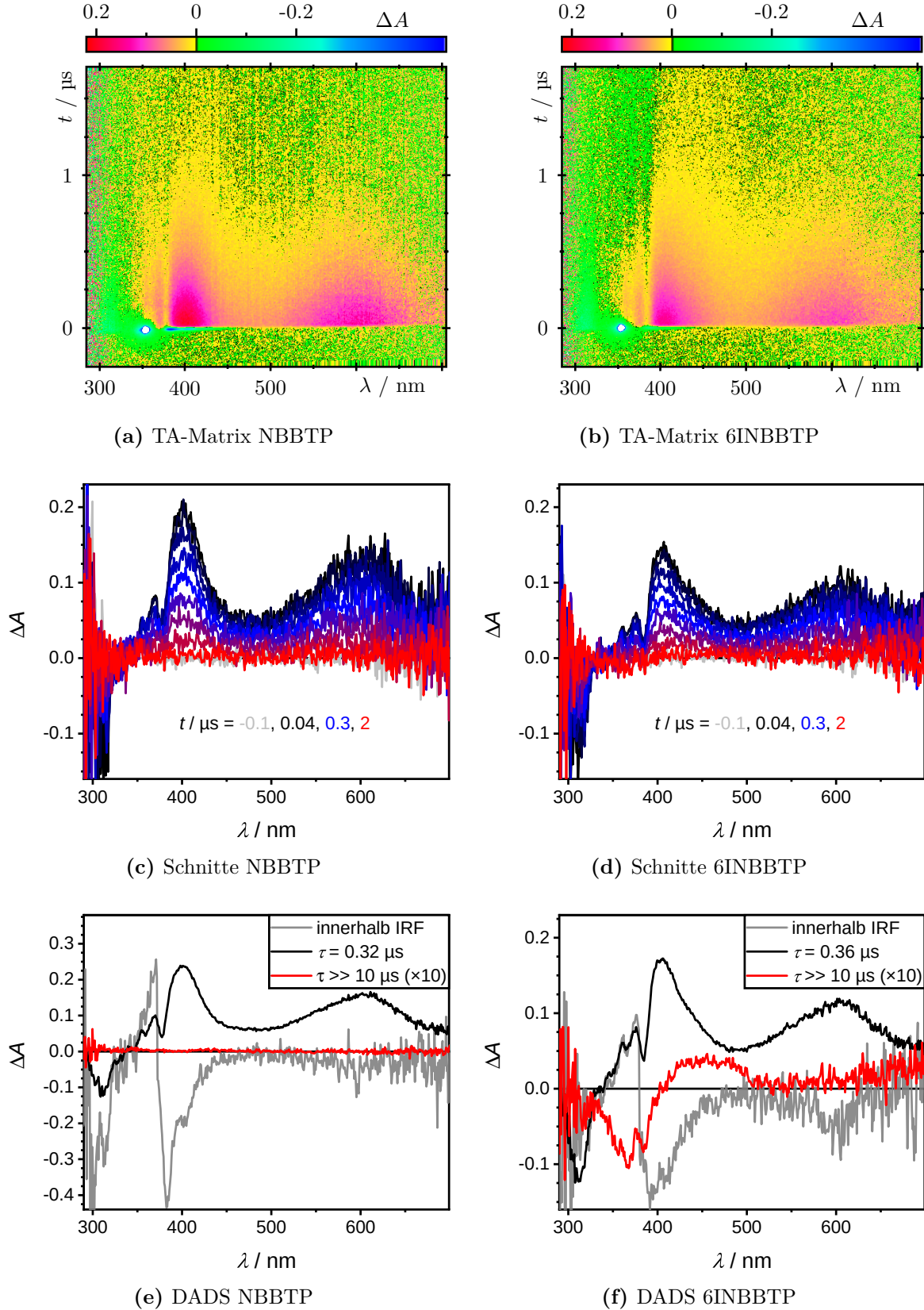


Abbildung 4.9.: Datenmatrix, Schnitte bzw. DADS der TA-Messungen von NBBTP (a), (c), (e) und 6INBBTP (b), (d), (f) in ACN an Luft im 2- μ s-Zeitfenster. ($\lambda_{\text{exc}} = 355$ nm) Das DADS mit einer Lebensdauer von über 10 μ s (rot) wurde für die Darstellung mit einem Faktor von zehn multipliziert.

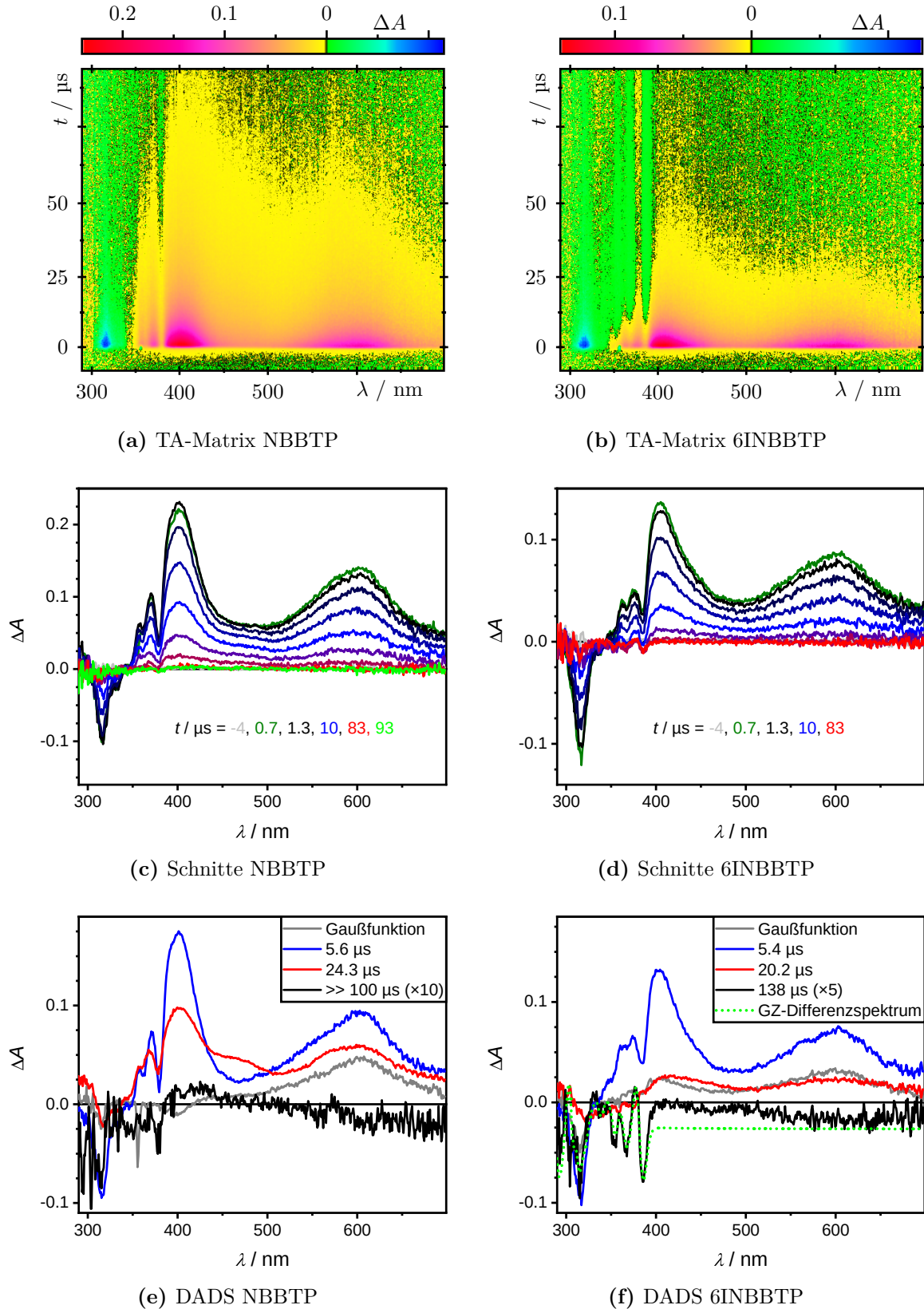


Abbildung 4.10.: Datenmatrix bzw. Schnitte der transienten Absorptions-Messungen von NBBTP (a) bzw. (c) und 6INBBTP (b) bzw. (d) in ACN unter Luftausschluss im 100- μ s-Zeitfenster bei einer Anregungsenergie von 12 mJ. ($\lambda_{\text{exc}} = 355$ nm) Die zugehörigen Absorptionsspektren vor und nach der TA-Messung sind in Abbildung A.9 des Anhangs dargestellt. In (d) und (f) sind zusätzlich DADS aus einem multiexponentiellen Fit mit den resultierenden Zeitkonstanten dargestellt. In (f) ist zusätzlich grün gepunktet die verschobene und skalierte Differenz der Grundzustandsspektren von NBBTP und 6INBBTP dargestellt.

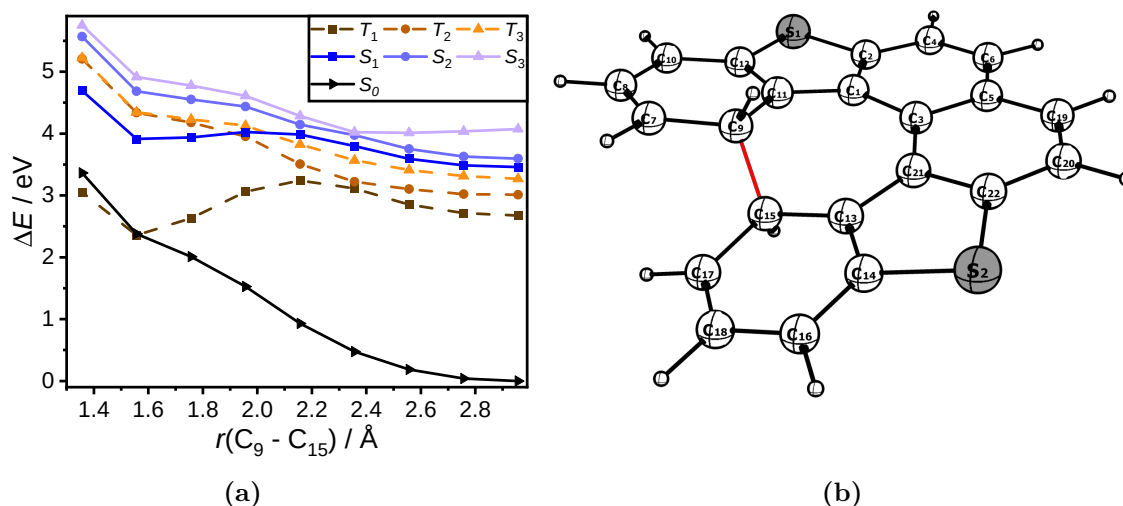


Abbildung 4.11.: Für den S_0 -Zustand von NBBTP wurde ein relaxierter Geometrie-Scan (DFT/B3LYP/def2-TZVP(-f)) unter Variation des in (b) rot markierten C-C-Abstands durchgeführt. Die resultierenden Energien bezüglich der Grundzustandsenergie sind in (a) schwarz dargestellt. Zusätzlich sind die in der optimierten S_0 -Geometrie mittels TD-DFT berechneten Energien von T_1 bis T_3 gestrichelt sowie von S_1 bis S_3 durchgezogen dargestellt. (b) zeigt die optimierte Geometrie im T_1 -Zustand für das Minimum mit dem verringerten C-C-Abstand $r(\text{C}_9 - \text{C}_{15}) = 1.58 \text{ \AA}$.

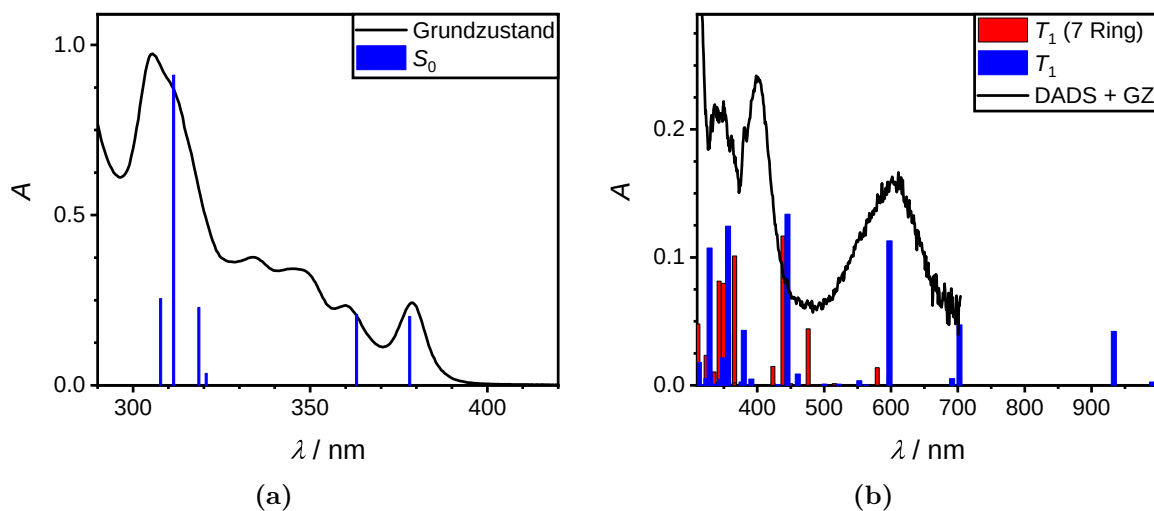


Abbildung 4.12.: Vergleich experimenteller Spektren von NBBTP in ACN mit TD-DFT-Rechnungen (DFT/B3LYP/def2-TZVP(-f)): (a) Grundzustandsspektrum und berechnete Anregungsenergien aus S_0 . (b) Triplett-Absorptionsspektrum, aus dem DADS der transienten Absorption im μs -Bereich an Luft (Abb. 4.9e) durch Addition des Grundzustandsspektrums abgeschätzt, und berechnete Anregungsenergien aus T_1 für verschiedene Geometrien: in Rot für die Geometrie mit Siebenring (vgl. Abb. 4.11a) und in Blau für die optimierten Geometrie ohne Ringschluss. Von den berechneten Werten wurde jeweils eine Energie von 0.18 eV abgezogen.

Unter Sauerstoffausschluss verlängern sich die Lebensdauern, wie auch anhand der bestimmten Phosphoreszenzlebensdauern von bis zu 0.7 ms für NBBTP und 0.05 ms für 6INBBTP zu erkennen ist, deutlich. In Abbildung 4.10 sind Schnitte sowie die resultierenden DADS aus einem multiexponentiellen Fit von TA-Messungen mit Anregungsenergien von jeweils 12 mJ dargestellt. Dabei ist anhand der Schnitte in Abbildung 4.10d und der DADS in Abbildung 4.10f zu erkennen, dass innerhalb des Zeitfensters von 100 μ s im Gegensatz zur Messung an Luft im 2- μ s-Zeitfenster aus dem dehalogenierten 6INBBTP bereits NBBTP entsteht, also eine Wasserstoffabstraktion vom Lösungsmittel stattfindet. Zur Verdeutlichung wurde ein verschobenes und skaliertes Differenzspektrum der Umwandlung von 6INBBTP nach NBBTP in Abbildung 4.10f eingezeichnet.

Für NBBTP-Lösung in entgastem ACN wurden zusätzlich TA-Messungen mit verschiedenen Anregungsenergien von 1.7 mJ bis 12.2 mJ durchgeführt. Die Daten sind in Abbildung A.10 dargestellt. Dabei nimmt die beobachtete Lebensdauer des Triplett-Zustands mit zunehmender Anregungsenergie etwas ab. Ein einzelner multiexponentieller globaler Fit aller TA-Daten zusammen ist daher nicht möglich. Auch mit TTA lassen sich die Daten nicht beschreiben. Denn neben dem aus der Messung mit Luft bekannten Spektrum des Triplett-Zustands befindet sich auch für NBBTP mindestens eine weitere Spezies in den Daten. So besitzt das DADS mit einer Zeitkonstante von 24.3 μ s in Abbildung 4.10e (rot) im Vergleich zum Triplett-Spektrum von NBBTP eine zusätzliche Schulter bei etwa 460 nm. Im stationären Spektrum vor und nach der TA-Messung kann aber für NBBTP keine signifikante Akkumulation einer neuen Spezies beobachtet werden (vgl. Absorptionsspektren vor und nach einer TA-Messung in Abb. A.9 des Anhangs), weshalb die Bildung dieser Spezies weitestgehend reversibel sein muss.

Eine erste mögliche Hypothese für das unbekannte Signal wäre z. B. eine Spezies, die durch Ausbildung eines Siebenrings im Inneren des Moleküls entsteht (vgl. Abb. 4.11b). DFT-Rechnungen (B3LYP/def2-TZVP(-f)) deuten darauf hin, dass eine solche Struktur im Triplett-Zustand energetisch günstiger als die ursprüngliche Helix-Struktur sein könnte (vgl. Abb. 4.11). Nach Relaxation in den Grundzustand würde sich der Ring dann wieder öffnen. Fraglich dabei ist, wie bzw. ob die berechnete Barriere von etwa 0.65 eV (vgl. Abb. A.11 im Anhang) für diesen Ringschluss im T_1 -Zustand überwunden werden kann. Auch die Abhängigkeit der Bildung dieser Spezies von der Anregungsenergie ist unklar. In Abbildung 4.12 sind die mittels TD-DFT berechneten Anregungsenergien sowohl für den Grundzustand von NBBTP als auch für den T_1 -Zustand zusätzlich zu den jeweiligen experimentellen Absorptionsspektren dargestellt. Dabei wurden für T_1 zusätzlich auch die Anregungsenergien für die Geometrie mit geschlossenem Siebenring berechnet, wobei die Absorption deutlich ins Blaue verschoben ist, was möglicherweise die Schulter bei etwa 470 nm im roten DADS in Abbildung 4.10e erklären würde.

Grundsätzlich auch denkbar wäre aufgrund des ausgedehnten π -Elektronensystems die Bildung von Excimeren. Doch weder in den stationären noch den zeitaufgelösten Emissionsmessungen der Reinstoffe wurden Hinweise darauf z. B. in Form von konzentrationsabhängigen Spektren oder biexponentiellen Abklingkurven gefunden. Es wäre aber z. B. möglich, dass die Emission der Excimere deutlich schwächer im Vergleich zu den Monomeren ist und daher die Bildung von Excimeren nur die Lebensdauer der beobachteten Emission verkürzt, aber nicht in Form einer weiteren Komponente in den Emissionsdaten sichtbar ist. Zur weiteren Untersuchung könnten systematische Messungen der transienten Absorption und der zeitaufgelösten Emission in entgasten Lösungen mit einem größeren Bereich an Konzentrationen im μs -Zeitbereich durchgeführt werden. Denn die Bildung von Excimeren würde mit steigender Grundzustandskonzentration zunehmen und für höhere Konzentrationen wäre für die Bildung der Excimere eine Kinetik pseudo-erster Ordnung in den Messungen der transienten Absorption zu erwarten.

Es kann aber auch nicht ausgeschlossen werden, dass eine Wechselwirkung der *Helicene* im angeregten Zustand mit einer möglichen Verunreinigung für das unbekannte Signal verantwortlich ist und dabei aufgrund der geringen Konzentration der möglichen Verunreinigung nur im entgasten Zustand, bei dem die Triplett-Lebensdauer der *Helicene* deutlich länger ist, ein zusätzliches Signal in der TA-Messung entsteht.

4.5. Zusammenfassung

Die Spin-Bahn-Kopplung ist für die beiden untersuchten Thiophen-*Helicene* NBBTP und 6INBBTP stark ausgeprägt. So zeigen beide Moleküle schnelles ISC mit Ratenkonstanten von 5.7 (ns)^{-1} (Unsicherheit: 4.4 bis 6.6 (ns)^{-1}) für NBBTP und von 41 (ns)^{-1} (Unsicherheit: 33 bis 46 (ns)^{-1}) für 6INBBTP. Die Triplett-Ausbeute innerhalb der Unsicherheit ist für NBBTP mindestens 67 % und für 6INBBTP mindestens 70 %, wobei ϕ_T vermutlich für beide etwa 0.9 beträgt. Der Schweratomeffekt durch das zusätzliche Iod in 6INBBTP bewirkt somit ein etwa fünf- bis zehnmal schnelleres ISC. Auch die Phosphoreszenz-Lebensdauer ist von 6INBBTP mit etwa 0.05 ms deutlich kürzer als für NBBTP mit etwa 0.7 ms in einer frisch entgasten Lösung, wobei die Messwerte wahrscheinlich durch eine Verunreinigung in der Lösung, welche als Löscher wirkt, schwankten. Für weitere Untersuchungen müssten die Reinheit der Verbindungen verifiziert und ggf. die Verbindungen aufgereinigt werden. In den transienten Absorptionsmessungen unter Ausschluss von Sauerstoff war wegen der hohen Anregungsenergien die Lebensdauer des Triplets für beide Moleküle im Vergleich zu den Phosphoreszenz-Messungen verkürzt und mindestens ein weiterer Prozess fand statt. Der Schweratomeffekt durch Iod hat wahrscheinlich nur einen geringen Einfluss auf die Triplett-Ausbeute. NBBTP ist also ein rein organisches, chirales Molekül ohne

Schweratom mit einer hohen Triplett-Ausbeute und könnte daher als Triplett-Sensibilisator genutzt werden. Bei Beleuchtung mit ultraviolettem Licht wandelt sich 6INBBTP unter Iod-Abspaltung in NBBTP um, sodass zuerst eine Mischung aus beiden Verbindungen entsteht. In einer solchen Mischung kommt es vermutlich zu einem Energietransfer von NBBTP auf 6INBBTP.

5. Sensibilisierte Photolyse von $\text{Mo}(\text{CO})_6$

An diesem Projekt haben Marcel Fischer und Kilian Höcherl jeweils im Rahmen ihres Forschungspraktikums mitgearbeitet. Marcel Fischer hat das Projekt anschließend im Rahmen seiner Masterarbeit [85] und Promotion fortgeführt.

5.1. Einleitung

Kohlenstoffmonoxid und Stickstoffmonoxid sind physiologisch aktive zweiatomige Moleküle, die im menschlichen Körper freigesetzt werden und dort eine wichtige Rolle als Signalmoleküle spielen [86, 87]. Die Wirkungsweise der beiden Signalstoffe ist in Säugetieren eng miteinander verknüpft, so kann z. B. CO die NO-Produktion im Körper bewirken [88]. Um CO therapeutisch im Organismus zu nutzen, können neben der direkten Anwendung von CO-Gas in der Atemluft mit geeigneten Geräten, CO-freisetzende Moleküle als sogenannte Prodrugs genutzt werden [89]. Mit diesem Hintergrund wurde von Gessner et al. $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{iPr}_3\text{tacn})]\text{PF}_6$ ($\text{iPr}_3\text{tacn} = 1,4,7$ -triisopropyl-1,4,7-triazacyclononane), als ein Molekül zur photochemischen CO- und NO-Erzeugung, synthetisiert und untersucht. Die spektroskopischen Messungen ergaben dabei, dass sich durch UV-Anregung nur CO, NO hingegen nicht, abspalten lässt. Quantenchemische Rechnungen legen aber nahe, dass eine Anregung in tieferliegende, durch Anregung mit Licht nicht direkt erreichbare Zustände, eine Abspaltung von NO bewirken könnte. [90] Eine solche gezielte Anregung könnte aber in Form eines Energietransfers möglich sein. Anstatt direkt $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{iPr}_3\text{tacn})]\text{PF}_6$ zu untersuchen, sollte in dieser Arbeit beispielhaft der Energietransfer auf den $\text{Mo}(\text{CO})_6$ -Komplex zur CO Abspaltung untersucht werden. Von Vogler [91] wird die Photolyse von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ beschrieben, sowohl durch direkte Anregung, als auch durch einen Energietransfer mit Benzophenon (BP) als Sensibilisator. In diesem Teil der Arbeit soll untersucht werden, ob ein Energietransfer von BP auf $\text{Mo}(\text{CO})_6$ möglich ist und die Abspaltung von CO bewirkt.

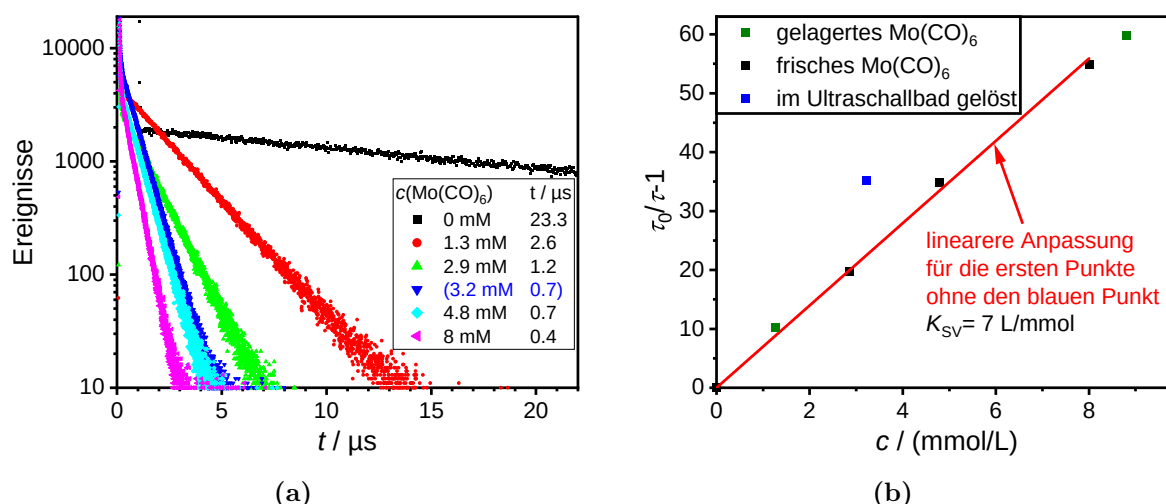


Abbildung 5.1.: (a) Abklingkurven von Benzophenon-Lösungen ($c = 3.7 \text{ mM}$) mit verschiedenen Konzentrationen an Mo(CO)_6 . ($\lambda_{\text{exc}} = 378 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{det}} = 450 \text{ nm}$) (b) Zugehörige Stern-Volmer-Auftragung

5.2. Löschung der Phosphoreszenz von Benzophenon durch Mo(CO)_6

Eine Möglichkeit, den Energietransfer von BP auf andere Moleküle zu beobachten, ist mittels Phosphoreszenzmessungen. Bei dem Energietransfer von BP im angeregten Zustand auf Mo(CO)_6 handelt es sich um dynamische Löschung. Mit zunehmender Konzentration an Mo(CO)_6 nimmt daher die beobachtete Phosphoreszenzlebensdauer von BP ab. Neben der Konzentration an gezielt zugesetztem Löscher hängt die Phosphoreszenzlebensdauer von BP in entgaster Lösung auch stark vom Lösungsmittel bzw. Verunreinigungen darin ab. Durch Wasserstoffabstraktion kann im angeregten Zustand nämlich das Diphenylketylradikal gebildet werden, wodurch die beobachtete Phosphoreszenzlebensdauer deutlich reduziert wird [92]. Das gebildete Diphenylketylradikal wirkt auch als Löscher, sodass die detektierte Phosphoreszenzlebensdauer mit zunehmender Beleuchtungsdauer merklich abnimmt. Für den Vergleich der Lebensdauern von verschiedenen Lösungen, wurde immer dieselbe Charge an Lösungsmittel gewählt, um den Einfluss durch mögliche Verunreinigungen zu minimieren.

In Abbildung 5.1 sind die Abklingkurven für entgaste Benzophenon-Lösungen ($c = 3.7 \text{ mM}$) in ACN mit verschiedenen Konzentrationen an Mo(CO)_6 dargestellt. In der resultierende Stern-Volmer-Auftragung liegen alle aufgetragenen Punkte, bis auf einen (blau), relativ gut auf einer Gerade mit der Steigung $K_{\text{SV}} = 7 \text{ L/mmol}$. Die Lösung für den blauen Messpunkt ($c(\text{Mo(CO)}_6) = 3.2 \text{ mM}$) wurde vor der Messung für ein paar Minuten ins Ultraschallbad gestellt, wodurch es zu einer Zersetzung des Mo(CO)_6 kommt und die entstehenden Produkte als besserer Löscher wirken. Um sicherzugehen, dass sich nicht

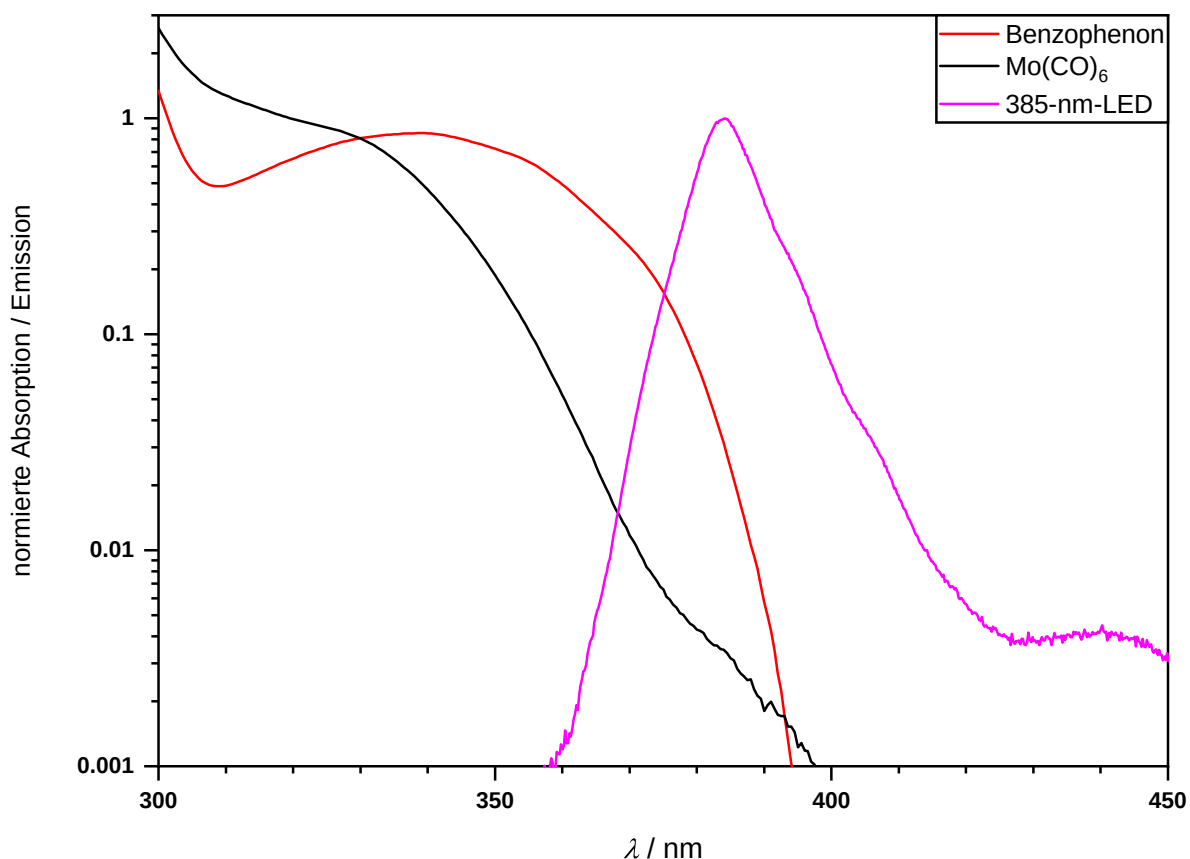


Abbildung 5.2.: Absorptionsspektren von $\text{Mo}(\text{CO})_6$ und BP sowie dem normierten Emissionsspektrum der 385-nm-LED.

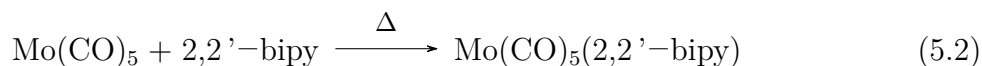
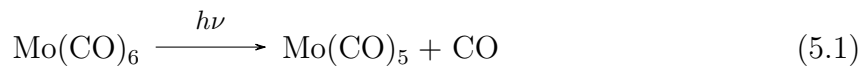
bereits das eingesetzte $\text{Mo}(\text{CO})_6$ als Feststoff zersetzt hat, wurden einige Punkte mit frischem $\text{Mo}(\text{CO})_6$ einer anderen Charge (schwarze Punkte) vermessen. Dabei wurde kein signifikanter Unterschied beobachtet, sodass geschlussfolgert werden kann, dass auch die erste Charge an $\text{Mo}(\text{CO})_6$ (grüne Punkte) noch intakt war. Genauso wie die Zersetzung im Ultraschallbad, führt auch die photolytische Zersetzung von $\text{Mo}(\text{CO})_6$ zu Produkten (u. a. $\text{Mo}(\text{CO})_5$), die als besserer Löscher wirken und die Phosphoreszenzlebensdauer von BP in stärkeren Ausmaß verkürzen, sodass eine lange bzw. intensive Beleuchtung vermieden werden muss.

Aus dem Stern-Volmer-Plot in Abbildung 5.1b geht bereits hervor, dass ein Energietransfer von Benzophenon auf $\text{Mo}(\text{CO})_6$ wahrscheinlich ist. In einem weiteren Schritt sollte die Abspaltung von CO spektroskopisch bestätigt werden.

5.3. 2,2'-Bipyridin als Ligand nach der CO-Abspaltung

In der Literatur wird beschrieben, dass bei direkter Anregung von $\text{Mo}(\text{CO})_6$ CO abgespalten wird und $\text{Mo}(\text{CO})_5$ entsteht. Befindet sich in der Lösung ein geeigneter Ligand,

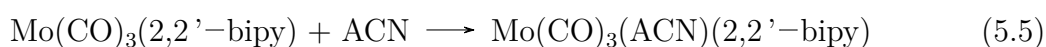
so wird dieser an die freie Koordinationsstelle koordinieren. Bei dem in dieser Arbeit verwendeten 2,2'-Bipyridin (2,2'-bipy) handelt es sich um einen bidentaten Liganden, daher wird ein zweites CO thermisch abgespalten und es bildet sich $\text{Mo(CO)}_4(2,2'\text{-bipy})$ (vgl. Reaktionsgleichungen 5.1 - 5.3). [93]



Wie anhand der in Abbildung 5.2 gezeigten Spektren zu sehen ist, lässt sich Mo(CO)_6 und BP nicht selektiv getrennt anregen. Daher wurde als Anregungslichtquelle für die Beleuchtungsexperimente eine 385-nm-LED gewählt, deren Licht zu einem größeren Anteil von BP absorbiert wird. Das Emissionsspektrum der LED ist auch in Abbildung 5.2 dargestellt. Der Überlapp der Spektren ist zwischen LED und BP etwa viermal so groß wie zwischen LED und Mo(CO)_6 .

Sowohl in Lösung mit, als auch ohne BP bildete sich in Hexan beim Beleuchten mit einer 385-nm-LED das in der Literatur beschriebene Produkt $\text{Mo(CO)}_4(2,2'\text{-bipy})$ [93]. In Hexan ist das gebildete Produkt nahezu unlöslich und fällt aus, sodass eine weitere Anregung, die eine Zersetzung durch Abspaltung von weiteren CO zur Folge hätte, vermieden wird. Die Infrarot-Transmissionsspektren nach dem Entfernen des Hexans und anschließendem Lösen in CHCl_3 sind in Abbildung 5.3 dargestellt und entsprechen dem Literaturspektrum [93].

In polaren Lösungsmitteln, worin sich auch $\text{Mo(CO)}_4(2,2'\text{-bipy})$ gut löst, kann in Anwesenheit eines koordinierenden Liganden unter Bestrahlung eine weitere Substituierung stattfinden [93]. Wird die Belichtung in ACN, das gleichzeitig auch als Ligand fungieren kann [94], durchgeführt, so entsteht daher ein anderes Endprodukt, bei dem wahrscheinlich zusätzlich ein weiteres CO abgespalten ist, wie in den Reaktionsgleichungen 5.4 und 5.5 beschrieben.



Entsprechend sind anstatt vier, wie für $\text{Mo(CO)}_4(2,2'\text{-bipy})$, für dieses Produkt, nur noch zwei Banden für die CO-Schwingungen im IR-Spektrum sichtbar (vgl. Abb. 5.4). $\text{Mo(CO)}_4(2,2'\text{-bipy})$ hat die Punktgruppe C_{2v} und vier IR-aktive CO-Schwingungen

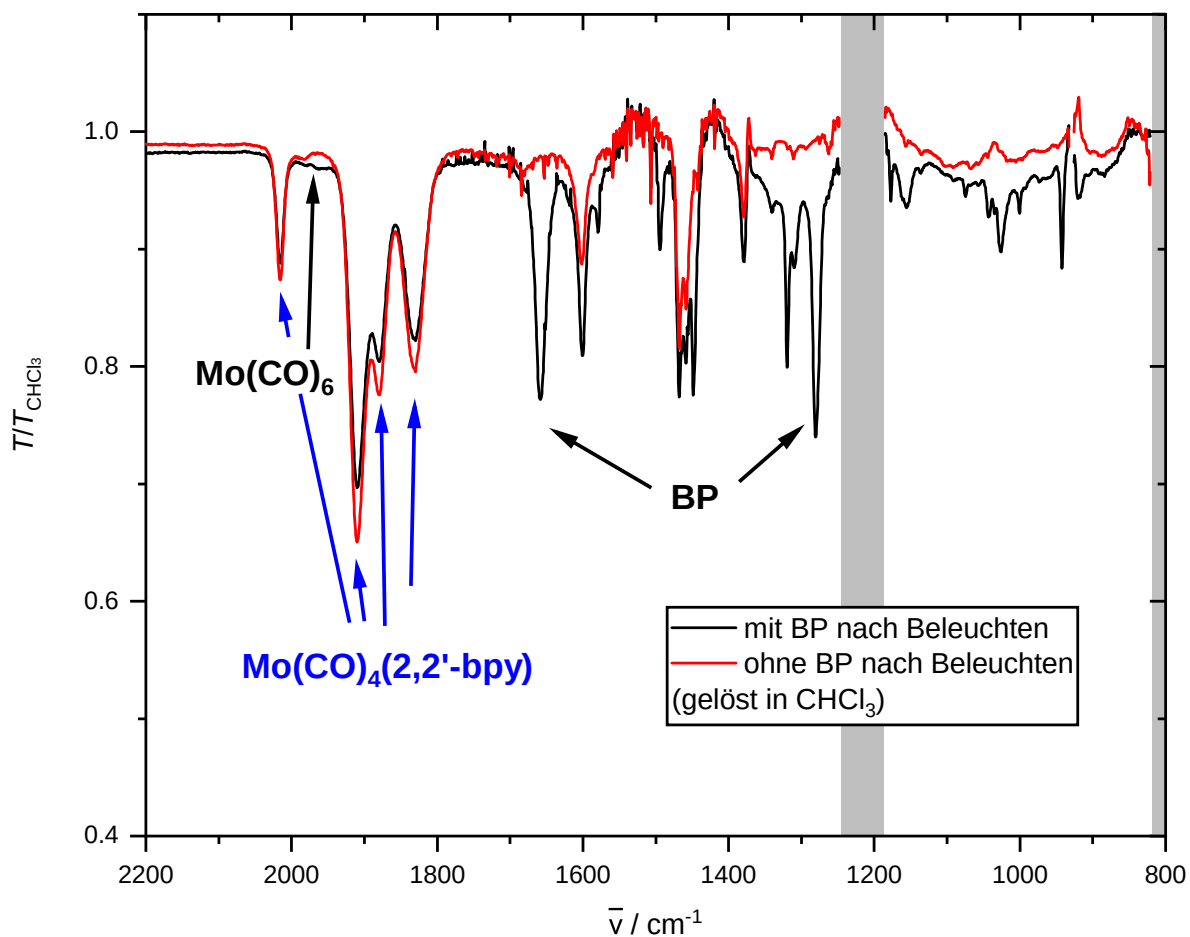


Abbildung 5.3.: Infrarot-Transmissionsspektren mit entstandenem $\text{Mo(CO)}_4(2,2'\text{-bipy})$ in Chloroform. Eine Lösung von Mo(CO)_6 und 2,2'-bipy sowie eine Lösung zusätzlich mit BP in Hexan wurden jeweils 30 min mit einer 385-nm-LED beleuchtet, dann das Hexan entfernt und der Rückstand in CHCl_3 gelöst. Für die Wellenzahlenbereichen, bei denen CHCl_3 stark absorbiert, (grau hinterlegt) werden aufgrund des hohen Rauschens die resultierenden Transmissionsspektren nicht dargestellt.

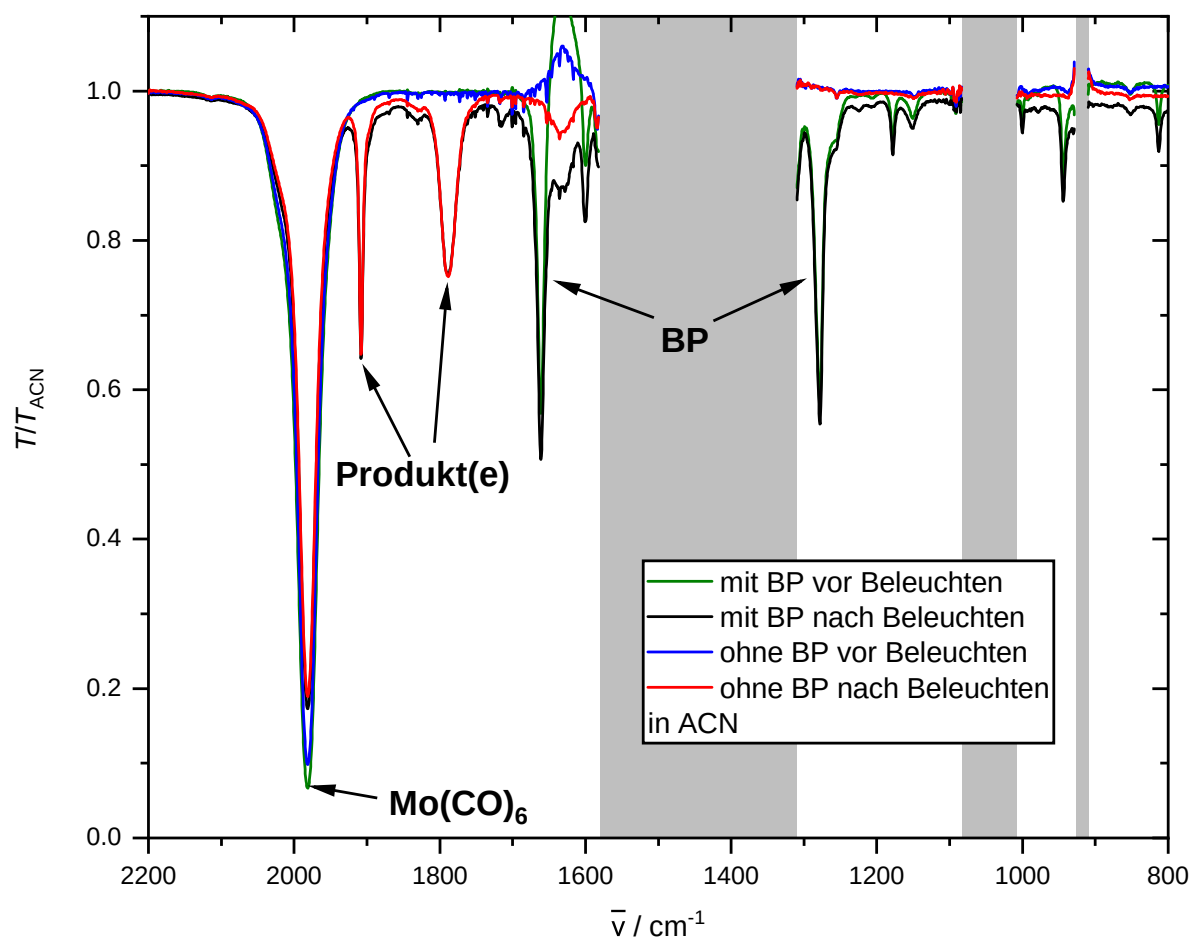


Abbildung 5.4.: Infrarot-Transmissionsspektren vor und nach dem Beleuchten mit einer 385-nm-LED von Lösungen mit Mo(CO)_6 und 2,2'-bipy einmal mit BP und einmal ohne BP in ACN. Die schwarze Kurve für die Lösung mit BP nach dem Beleuchten wird im Bereich der Banden für Mo(CO)_6 und des Produktes von der roten Kurve für die Lösung ohne BP nach dem Beleuchten überlagert. Für die Wellenzahlenbereichen, bei denen ACN stark absorbiert, (grau hinterlegt) werden aufgrund des hohen Rauschens die resultierenden Transmissionsspektren nicht dargestellt.

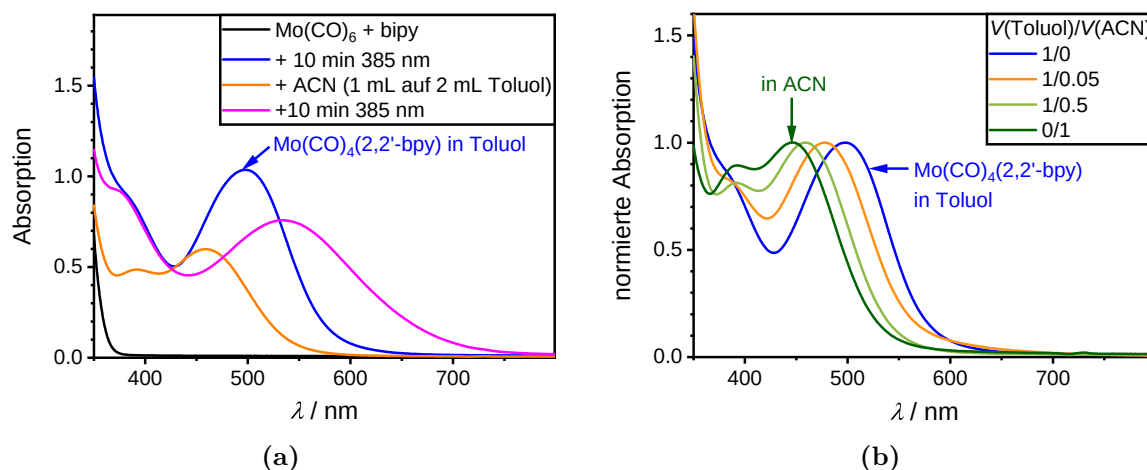


Abbildung 5.5.: (a) Absorptionsspektrum von $\text{Mo}(\text{CO})_6$ mit 2,2'-bipy ($c(\text{Mo}(\text{CO})_6) = c(\text{bipy}) = 2 \text{ mM}$) in Toluol vor und nach Beleuchtung mit einer 385-nm-LED, wobei $\text{Mo}(\text{CO})_4(2,2'\text{-bipy})$ gebildet wird, sowie nach der Zugabe von ACN und der anschließenden weiteren Beleuchtung mit einer 385-nm-LED. (b) Solvatochrome Verschiebung des Absorptionsspektrums von $\text{Mo}(\text{CO})_4(2,2'\text{-bipy})$. Dargestellt sind normierte Spektren verschiedener Lösungen mit jeweils einem unterschiedlichen Verhältnis von Toluol zu ACN.

$(2 \times A_1, B_1, B_2)$. $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{ACN})(2,2'\text{-bipy})$ liegt in der Punktgruppe C_s vor, daher sind drei CO-Schwingungen möglich ($2 \times A', A''$).

Die Abspaltung von CO erfolgt schrittweise. Wird das $\text{Mo}(\text{CO})_4(2,2'\text{-bipy})$ in Toluol erzeugt und ACN hinzugegeben, so entsteht nicht sofort das Endprodukt. Im Vergleich ohne ACN ($\lambda_{\text{max}} = 497 \text{ nm}$) verschiebt sich die Absorptionsbande mit zunehmendem Anteil an ACN ins Blaue ($\lambda_{\text{max}} = 446 \text{ nm}$ in ACN, vgl. Abb. 5.5b). Erst durch weitere Beleuchtung bildet sich die breite Bande bei etwa 534 nm (vgl. Abb. 5.5a), wie sie ähnlich auch bei der direkten Beleuchtung in ACN entsteht. Da die Bande des Zwischenprodukts nach Abspaltung von zwei CO immer auch im Bereich der Beleuchtung von BP und $\text{Mo}(\text{CO})_6$ absorbiert, wird es zeitgleich angeregt und es kommt zur Abspaltung von einem weiteren CO.

Die gezeigten Absorptionsspektren weisen jeweils auch eine Bande bzw. Schulter bei etwa 390 nm auf, deren Lage unabhängig vom Verhältnis Toluol zu ACN ist. Hierbei könnte es sich auch um ein Nebenprodukt der Beleuchtung handeln, das auch durch weitere Bestrahlung nicht verschwindet.

In Abbildung 5.6 sind Differenzspektren einer schrittweisen Beleuchtung in ACN dargestellt. Dabei wurde jeweils die Differenz zwischen dem Spektrum etwa einer halben Minute nach dem Belichten und dem Spektrum der vorherigen Belichtung gebildet. Auch in diesen Differenzspektren ist zu erkennen, dass für die frische Lösung zuerst eine Bande unter 500 nm entsteht, die $\text{Mo}(\text{CO})_4(2,2'\text{-bipy})$ zugeordnet wird, und für spätere Messungen

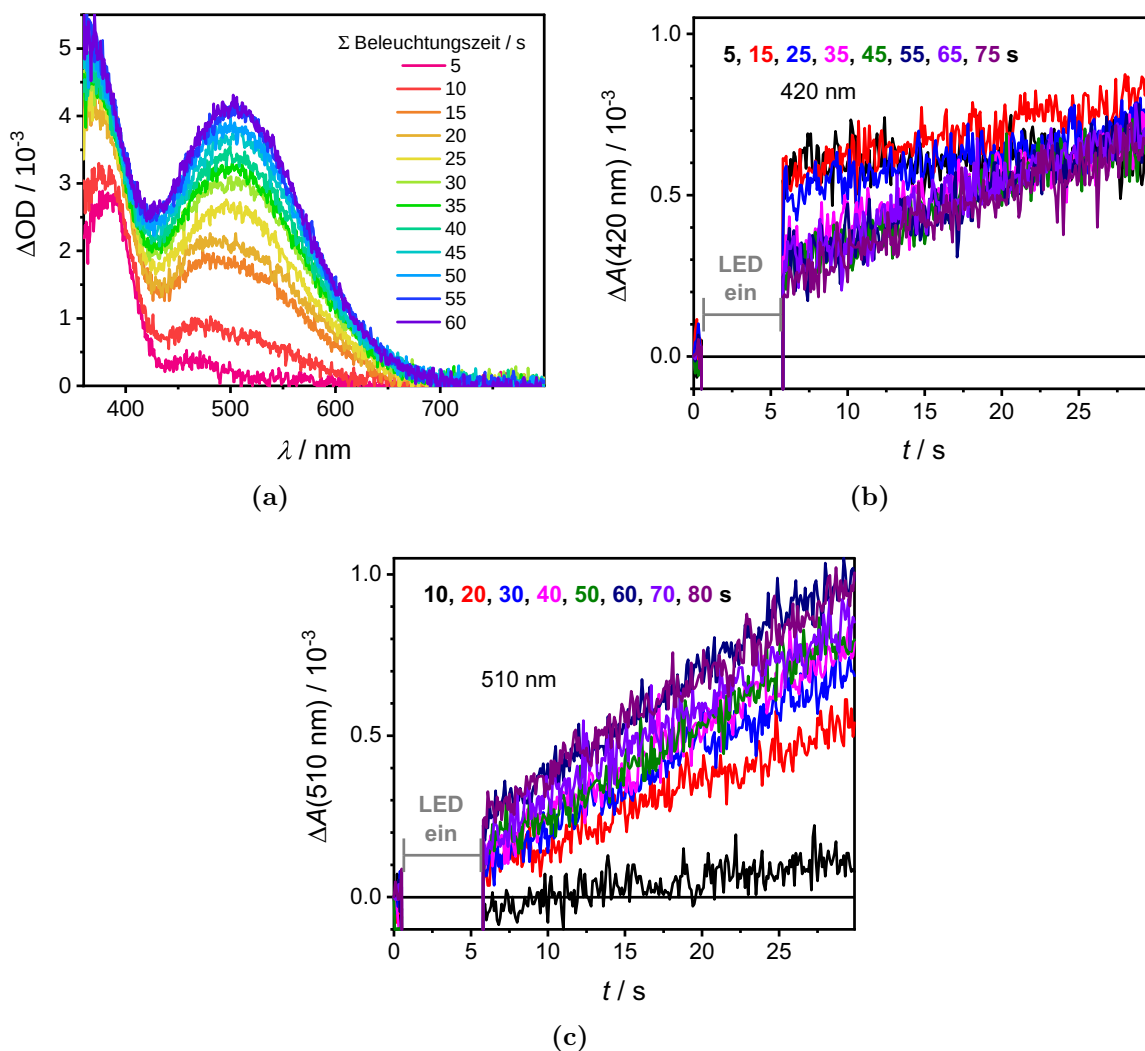


Abbildung 5.6.: Schrittweise Beleuchtung (5 s; 385 nm) einer $\text{Mo}(\text{CO})_6$ -Lösung mit 2,2'-bipy ($c(\text{Mo}(\text{CO})_6) = c(\text{bipy}) = 2 \text{ mM}$) in ACN. (a) Differenzspektren (Differenz zwischen vorherigem Spektrum und Spektrum nach der aktuellen Beleuchtung) (b) und (c) zugehörige zeitliche Änderung der Absorption nach der Beleuchtung bei den Wellenlängen 420 nm (b) bzw. 510 nm (c). Es wurde abwechselnd mit jedem fünf sekundenlangen Lichtpuls die Änderung der Absorption bei 420 nm und 510 nm aufgenommen. Angegeben ist die aufsummierte gesamte Beleuchtungszeit.

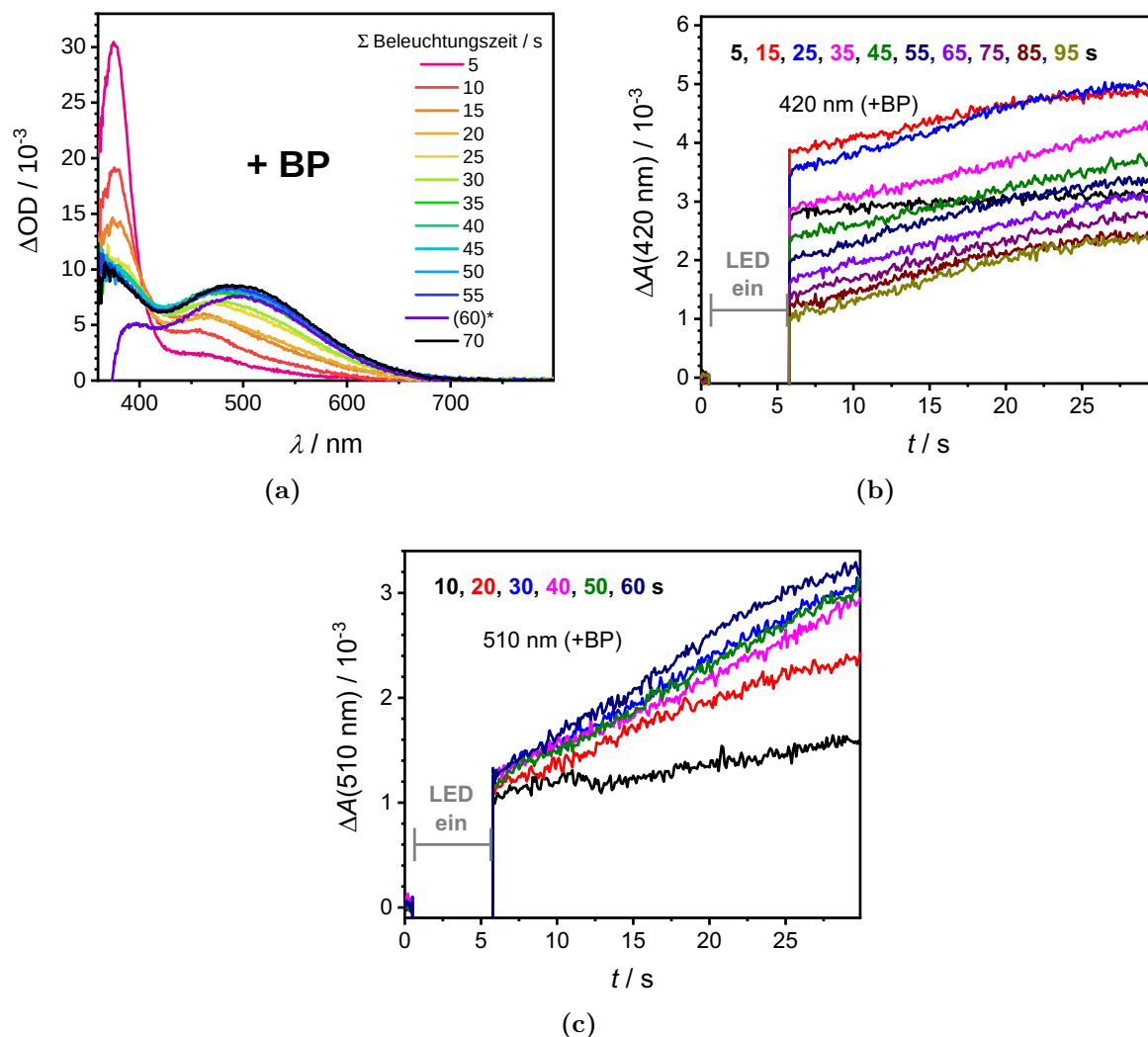


Abbildung 5.7.: Schrittweise Beleuchtung (5 s; 385 nm) einer $\text{Mo}(\text{CO})_6$ -Lösung mit 2,2'-bipy ($c(\text{Mo}(\text{CO})_6) = c(\text{bipy}) = 2 \text{ mM}$) und BP ($c = 10 \text{ mM}$) in ACN. (a) Differenzspektren (Differenz zwischen vorherigem Spektrum und Spektrum nach der aktuellen Beleuchtung). Das Differenzspektrum bei 60 s (*) ist wegen zusätzlichem Streulicht verzerrt. (b) und (c) zugehörige zeitliche Änderung der Absorption nach der Beleuchtung abwechselnd bei 420 nm und 510 nm. Die Graphen einer weiteren Messung befinden sich in Abb. A.14 im Anhang.

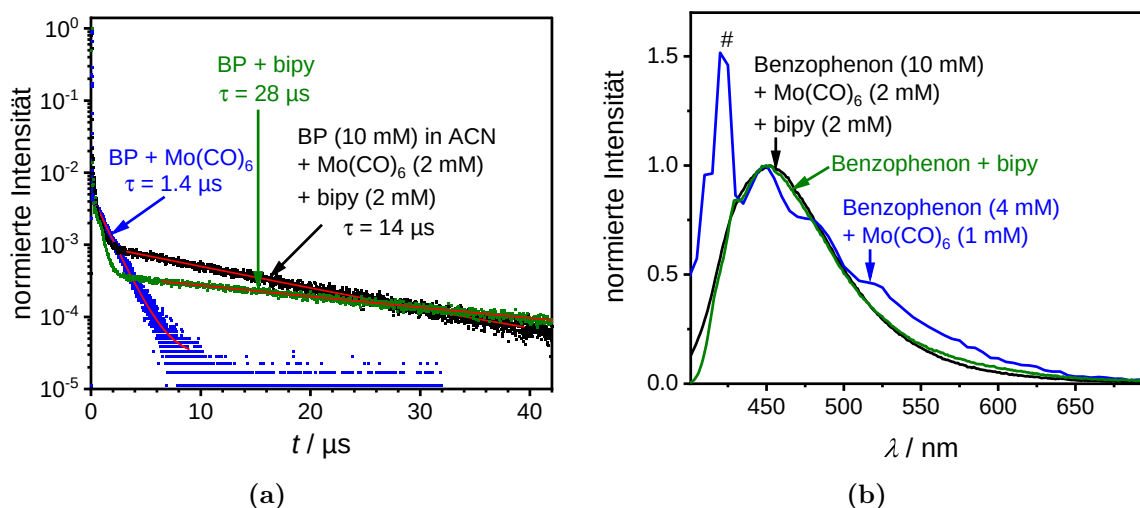


Abbildung 5.8.: (a) Abklingkurve ($\lambda_{\text{exc}} = 378 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{det}} = 450 \text{ nm}$;) und (b) Emissionsspektrum ($\lambda_{\text{exc}} = 380 \text{ nm}$ mit 2,2'-bipy bzw. $\lambda_{\text{exc}} = 375 \text{ nm}$ ohne 2,2'-bipy) von verschiedenen entgastem ACN-Lösungen mit BP und Mo(CO)_6 sowie teilweise mit 2,2'-bipy. Im Emissionsspektrum ohne 2,2'-bipy sind bei den gewählten Einstellungen die Ramansignale von ACN (mit # gekennzeichnet) zu erkennen.

dann das Maximum über 500 nm liegt, was der Bildung von $\text{Mo(CO)}_3(\text{ACN})(2,2'\text{-bipy})$ als Endprodukt entspricht. Zusätzlich ist auch eine Zunahme der Absorption unter 400 nm zu beobachten. Neben den Absorptionsspektren wurden auch Zeitkurven abwechselnd bei 420 nm (Abb. 5.6b) und 510 nm (Abb. 5.6c) aufgenommen. Diese zeigen, dass die Reaktion nicht mit dem Beenden der Beleuchtung abgeschlossen ist. Da die Spektren mit einem abtastenden Spektrometer aufgenommen wurden, kommt es zu einer gewissen Verzerrung der Spektren durch die fortschreitende Reaktion, was eine Zerlegung in Spektren und Kinetiken erschwert (vgl. Anhang A.4). Für die ersten Kinetiken nimmt die Absorption im Dunkeln von Beleuchtungsschritt zu Beleuchtungsschritt immer steiler zu. Für spätere Beleuchtungsschritte ist die Steigung sowohl bei 420 nm , als auch bei 510 nm nahezu konstant.

In Abbildung 5.8 sind die normierten Abklingkurven und Emissionsspektren von BP-Lösungen mit Mo(CO)_6 oder 2,2'-bipy, sowie mit beiden, dargestellt. Dabei wird deutlich, dass es zwischen BP und 2,2'-bipy in der Mischung zu einer Wechselwirkung kommt, sodass z. B. die detektierte Phosphoreszenzlebensdauer bei 450 nm in Anwesenheit von Mo(CO)_6 in einer Konzentration von 2 mM mit etwa $14 \mu\text{s}$ fast zehnmal so lange ist, als in einer Lösung ohne 2,2'-bipy. Auch weist das Emissionsspektrum einer Lösung von BP mit 2,2'-bipy nicht die charakteristische Schwingungsstruktur von BP auf. Doch trotz dieser Wechselwirkung scheint weiterhin ein Energietransfer auf Mo(CO)_6 stattzufinden. Denn während die detektierte Phosphoreszenzlebensdauer mit 2,2'-bipy einen ähnlichen Wert ($28 \mu\text{s}$) annimmt wie ohne 2,2'-bipy, ist die detektierte Phosphoreszenzlebensdauer

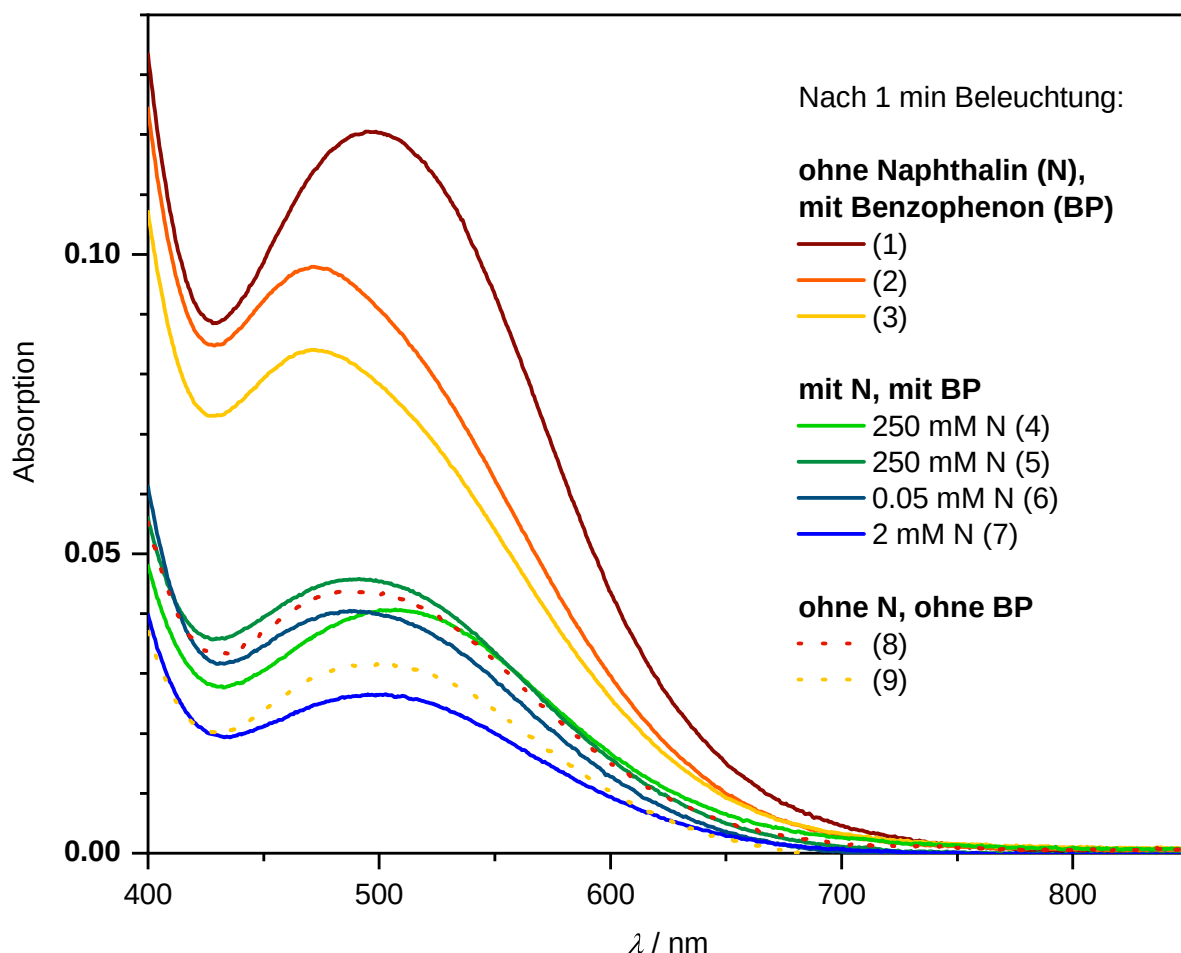


Abbildung 5.9.: Absorptionsspektren verschiedener Lösungen von $\text{Mo}(\text{CO})_6$ mit 2,2-bipy ($c(\text{Mo}(\text{CO})_6) = c(\text{bipy}) = 2 \text{ mM}$) in ACN, teilweise mit Benzophenon (BP, $c = 10 \text{ mM}$) und Naphthalin (N) nach der Gesamtbeleuchtungszeit von jeweils einer Minute.

in Anwesenheit von $\text{Mo}(\text{CO})_6$ verkürzt ($14 \mu\text{s}$). Diese Wechselwirkung beeinflusst somit nicht die gemachten Schlussfolgerungen über den Energietransfer auf $\text{Mo}(\text{CO})_6$.

Vergleicht man die Entstehung der Produkte mit und ohne BP (Abb. 5.6 bzw. 5.7), so ist zu erkennen, dass mit BP am Anfang deutlich mehr Produkt gebildet wird. Es entsteht sowohl mehr Zwischenprodukt, als auch nach weiterem Beleuchten mehr Endprodukt. Außerdem ist auffällig, dass die Zunahme der Absorption unter 400 nm für die ersten Beleuchtungen im Vergleich zur Messung ohne BP überproportional groß ist und mit zunehmender Beleuchtung der Anstieg abnimmt, bis ein konstanter Wert erreicht ist. Von welchem Produkt die zunehmende Absorbanz unter 400 nm stammt, wurde nicht genauer untersucht. Bei der Beleuchtung von $\text{Mo}(\text{CO})_6$ in ACN ohne 2,2-bipy bildet sich ebenfalls eine ähnliche Bande unter 400 nm , die mit der Bildung von $\text{Mo}(\text{CO})_5$ assoziiert werden kann [85]. $\text{Mo}(\text{CO})_5$ sollte aber in Anwesenheit von 2,2-bipy mit diesem zu $\text{Mo}(\text{CO})_4(2,2'\text{-bipy})$ reagieren, was die Zunahme dessen Absorbanz im Dunkeln erklären würde. Die

Bande unter 400 nm verschwindet im Dunkeln jedoch nicht innerhalb von Minuten. Es ist daher unwahrscheinlich, dass sich diese Bande in den Spektren Mo(CO)_5 zuordnen lässt.

Beim ersten Beleuchtungsschritt (5 s) ist die Änderung der Absorbanz mit BP gegenüber ohne BP mehr als viermal so groß. Entsprechend wird anscheinend mehr als viermal so viel Produkt bei der ersten Beleuchtung gebildet. Beim Vergleich von mehreren Messreihen, schwanken die Ergebnisse teilweise deutlich zwischen den einzelnen Reihen. Eine Ursache könnte hier eine nicht ganz reproduzierbare Durchmischung während und nach dem Beleuchten sein. Dennoch ist ein signifikanter Unterschied an Produktbildung mit und ohne BP zu erkennen. Abbildung 5.9 zeigt für verschiedene Messungen das Absorptionsspektrum jeweils nach einer Gesamtbeleuchtungszeit von 1 min. Die Lösungen in ACN enthielten entweder nur Mo(CO)_6 und 2,2-bipy oder auch BP. Zusätzlich wurde bei einigen Messungen mit BP auch Naphthalin zugesetzt. Die Messungen mit Naphthalin zeigen eine ähnliche Produktbildung wie die Lösungen ohne BP. Hier wirkt Naphthalin als Akzeptor für einen Energietransfer von BP und unterdrückt zum großen Teil den Energietransfer auf Mo(CO)_6 , sodass auch nicht mehr Produkt gebildet wird als ohne BP. Aus den Ergebnissen kann geschlossen werden, dass der Energietransfer von BP auf Mo(CO)_6 zu einer vermehrten CO-Abspaltung im Vergleich zur Beleuchtung von Mo(CO)_6 ohne BP-Zusatz führt.

5.4. Zusammenfassung und Ausblick

Mit den hier dargestellten Versuchen konnte gezeigt werden, dass ein Energieübertrag von BP auf Mo(CO)_6 möglich ist und zu einer gesteigerten CO-Abspaltung führt. Als ein wichtiges Indiz für den Energietransfer konnte das Löschen der Phosphoreszenz von BP durch Mo(CO)_6 beobachtet werden, wobei sich eine Stern-Volmer-Konstante von $K_{\text{SV}} = 7 \text{ L/mmol}$ ergab. Doch das Absorptionsspektrum von Mo(CO)_6 erstreckt sich weiter ins Rote als das Spektrum von BP, sodass keine selektive Anregung von BP möglich ist, sondern auch immer direkt Mo(CO)_6 angeregt wird. Neben der sensibilisierten Photolyse findet daher mit BP auch immer die direkte Photolyse statt. Zum Nachweis der CO-Abspaltung wurde die photochemische Reaktion von Mo(CO)_6 mit 2,2'-bipy eingesetzt. Dabei konnte bei Zusatz von BP eine deutlich gesteigerte Produktbildung beobachtet werden. Bei Zugabe von Naphthalin als weiteren Akzeptor, der den Energietransfer auf Mo(CO)_6 unterdrückt, sank in einer Reaktionslösung mit BP und Mo(CO)_6 die Produktbildung auf ein ähnliches Niveau wie ohne BP.

Darauf aufbauend konnte von Marcel Fischer die CO-Abspaltung mittels TA genauer untersucht werden [85]. Außerdem kann versucht werden, eine Ligandenabspaltung an gemischten Carbonyl-Nitrosyl-Molybdän-Komplexen über einen Photosensibilisator mit dem Ziel durchzuführen, gezielt Nitrosyl-Liganden freizusetzen. Dabei sollte ein geeigneter Photosensibilisator gewählt werden, der sich in einen Wellenlängenbereich anregen lässt, bei dem der eingesetzte Molybdän-Komplex nicht absorbiert.

6. Entwicklung von Aufbauten für photochemische Messungen

6.1. Einleitung

Absorptions- und Emissionsspektroskopie im UV/Vis-Bereich ermöglichen es, viele chemische und photophysikalische Prozesse zu verfolgen. Auf kurzen Zeitskalen lassen sich Vorgänge wie die Relaxation aus elektronisch angeregten Zuständen oder Protonen- und Elektronenübertragungen beobachten. Im Zeitbereich von Millisekunden bis Stunden lässt sich die Kinetik vieler (photo)chemischer Reaktionen beobachten. Dabei kann sowohl die Änderung unter stationärer Beleuchtung von Interesse sein, als auch die erneute Einstellung eines Gleichgewichts nach einem kurzen Lichtpuls, also die TA. Mittels stationärer Beleuchtung können photochemische Reaktionen verfolgt werden und dabei kann auch die Bildung von Produkten verfolgt werden, die nur in einer so geringen Ausbeute gebildet werden, dass sie in der TA auf kurzen Zeitskalen nicht messbar sind. Die TA mit kurzen Lichtpulsen erlaubt hingegen die Untersuchung von kurzlebigen Zuständen und Zwischenprodukten.

Neben der UV/Vis-Spektroskopie bieten sich auch noch andere Methoden zur Verfolgung photochemischer Reaktionen an, wie NMR-Spektroskopie (auch gekoppelt mit UV/Vis-Spektroskopie)[95, 96] oder zeitaufgelöste Infrarotspektroskopie [97, 98]. Auch die chromatographische Untersuchung von Teilen der Reaktionsmischung nach verschiedenen Reaktionszeiten wird zur Beobachtung der Reaktion genutzt. Die NMR- und Infrarotspektroskopie können im Vergleich zur UV/Vis-Spektroskopie meist zusätzliche Strukturinformationen liefern. In der UV/Vis-Spektroskopie von Lösungen sind hingegen die auftretenden Signale in der Regel sehr breit und aus der Änderung des Spektrums lassen sich Strukturänderungen, wie das Verschwinden von funktionellen Gruppen, häufig nicht direkt ermitteln. In der NMR- und IR-Spektroskopie lassen sich hingegen die Signale häufig direkt bestimmten funktionellen Gruppen zuordnen. So konnte z. B. in Kapitel 5 die Abspaltung eines CO-Liganden direkt aus dem IR-Spektrum abgelesen werden.

Nachteilig an der NMR-Spektroskopie sind u. a. die relativ hohen Kosten zum Betreiben des Geräts. Die IR-Spektroskopie gerät ihrerseits z. B. an ihre Grenzen, wenn die zu untersuchenden Moleküle keine Schwingungen deutlich abgegrenzt von der Lösungsmittelabsorption aufweisen.

Ein Vorteil der UV/Vis-Spektroskopie ist dahingegen der relativ geringe instrumentelle Aufwand. Standardabsorptionsspektrometer sind preiswert und eignen sich gut für die Aufnahme von Daten im Zeitbereich von Sekunden bis vielen Stunden. Die UV/Vis-Spektroskopie ist auch prädestiniert für die Untersuchung von elektronisch angeregten Zuständen, da sich die transiente Absorption in verschiedenen elektronisch angeregten Zuständen in der Regel deutlich unterscheidet, während die Änderungen z. B. in der IR-Spektroskopie eher gering sind.

Für alltägliche Messungen von photochemischen Prozessen ist die Standardausstattung von einfachen Spektralphotometern, sowohl was den Probenraum als auch die Software betrifft, teilweise etwas umständlich. Wünschenswert ist die einfache Benutzung von verschiedenen Küvetten, also auch mit langem Aufsatz zum Entgasen oder speziellen Küvetten für die Spektroelektrochemie. Zusätzlich sollte die Probe auch im Spektrometer beleuchtet werden können und ebenso eine Möglichkeit zum Rühren bestehen. Auch die Möglichkeit, die Probe zu thermostatisieren, kann für die Messung wichtig sein. Optimalerweise sollte sich das alles weitestgehend automatisiert über eine geeignete Software steuern lassen, welche auch die Daten in einem allgemeinen Textformat speichert.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde versucht, hauptsächlich mit dem vorhandenen Spektrometer UV-1800 von Shimadzu, Teilen dieser Anforderungen gerecht zu werden. Diese Arbeit soll auch beispielhaft zeigen, dass sich Messungen im Forschungsalltag mit relativ einfachen Mitteln unter Verwendung von hauptsächlich bereits vorhandener Hardware automatisieren lassen.

Ein weiterer Teil dieser Arbeit ist der Aufbau eines Experiments zur Messung der TA im UV/Vis-Bereich mit einer Auflösung im μs -Zeitbereich, das in Abschnitt 6.5 diskutiert wird. Die Aufnahme von TA-Daten mit einem der beiden hauptsächlich genutzten abtastenden Spektrometern hat, was den unteren Zeitbereich betrifft, ihre Grenzen. Wird für jeden Zeitpunkt ein komplettes Spektrum aufgenommen, so muss der beobachtete Prozess deutlich langsamer als die Scangeschwindigkeit des Spektrometers sein. Ist die Kinetik nur geringfügig langsamer, so muss dies in der Auswertung berücksichtigt werden. Im Anhang A.4 wird die Verzerrung aufgrund einer zu langsamen Messung kurz diskutiert. Für schnellere Prozesse kann die Kinetik jeweils bei einer einzelnen Wellenlänge aufgenommen werden und anschließend können die Kinetiken bei den einzelnen Wellenlängen zu einer Gesamtmatrix vereint werden. Hier muss auch auf eine Reproduzierbarkeit der einzelnen Kinetiken geachtet werden, um nicht durch ggf. abnehmende Konzentrationen die Spektren zu verfälschen. Die zeitliche Auflösung ist hier einerseits vom Abstand der Zeitpunkte in den Kinetikdaten und andererseits vom Jitter, also dem schwankenden Abstand, zwischen Anregungspuls und Start der Kinetikmessung bestimmt. Das UV-1800 Spektrometer liefert eine maximale zeitliche Auflösung von 100 ms, das Cary 60 12.5 ms.

Um noch schnellere Prozesse zu untersuchen und dabei für jeden Zeitpunkt das komplette Spektrum aufzunehmen, kann z. B. auf ein Streak-Kamera-Setup (siehe Abschnitt 2.2.1.2) zurückgegriffen werden oder als Detektor eine Kamera mit Intensified Charge-Coupled Device (ICCD) verwendet werden. Für ICCD-Systeme lässt sich die Belichtungszeit der Kamera elektronisch bis hinab in den Sub-Nanosekundenbereich verringern [99]. Bei beiden Ansätzen, Streak-Kamera und ICCD-Kamera, wird Abfragelicht durch die Probe geleitet, das nicht im Rahmen der Messung detektiert wird. Ein anderer Ansatz, der das vermeidet und sich somit auch für lichtempfindliche Proben eignet, ist ein Setup mit einem Charge-Coupled Device (CCD)-Spektrometer und einer gepulsten Lichtquelle, wobei die Zeitauflösung durch Verzögerung von Anregungspuls und Abfragelichtpuls erzeugt wird. Nach meinem Kenntnisstand ist ein solches Gerät mit einer Xe-Lampe als Anregungslichtquelle und einer Auflösung im μs -Zeitbereich nicht als kommerzielles Fertiggerät erhältlich. Deshalb wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Aufbau mit diesen Eigenschaften entwickelt und getestet.

6.2. Steuerungssoftware

Die Messsoftware sollte u. a. ermöglichen, Spektren in bestimmten (variablen) Zeitintervallen aufzunehmen und gleichzeitig die sonstige Peripherie, wie etwaige Rührer oder LEDs, zu steuern. Dabei sollte sich das Datenformat der automatisch gespeicherten Daten problemlos, d. h. auch ohne vorherige Konvertierung, z. B. mit Tabellenkalkulationsprogrammen auswerten lassen. Da sich diese Anforderungen nicht mit der originalen UVProbe Software von Shimadzu bewerkstelligen ließ, wurde mit LabVIEW von National Instruments eine eigene Messsoftware entwickelt.

Zur Steuerung eines Spektrometers mit eigener Software bestehen je nach Gerät verschiedene Möglichkeiten. Für die Spektrometer einiger Hersteller kann auf fertige Bibliotheken zur Steuerung des Geräts zurückgegriffen werden, bei anderen Geräten ist die direkte Steuerung über eine Kommunikationsschnittstelle wie GPIB, RS-232, USB usw. möglich. Optimalerweise steht dazu eine geeignete Dokumentation vom Hersteller zur Verfügung. Ist keinerlei Dokumentation vorhanden, besteht immer noch die oftmals relativ einfache Möglichkeit, die Herstellersoftware durch emulierte Tastendrücke zu steuern. Problematisch ist hierbei ggf. der fehlende Handschlag (engl. handshake) zwischen dem eigenen Programm und dem Spektrometer, d. h. das eigene Programm kann z. B. nicht erkennen, ob das Spektrometer bereit ist. [100]

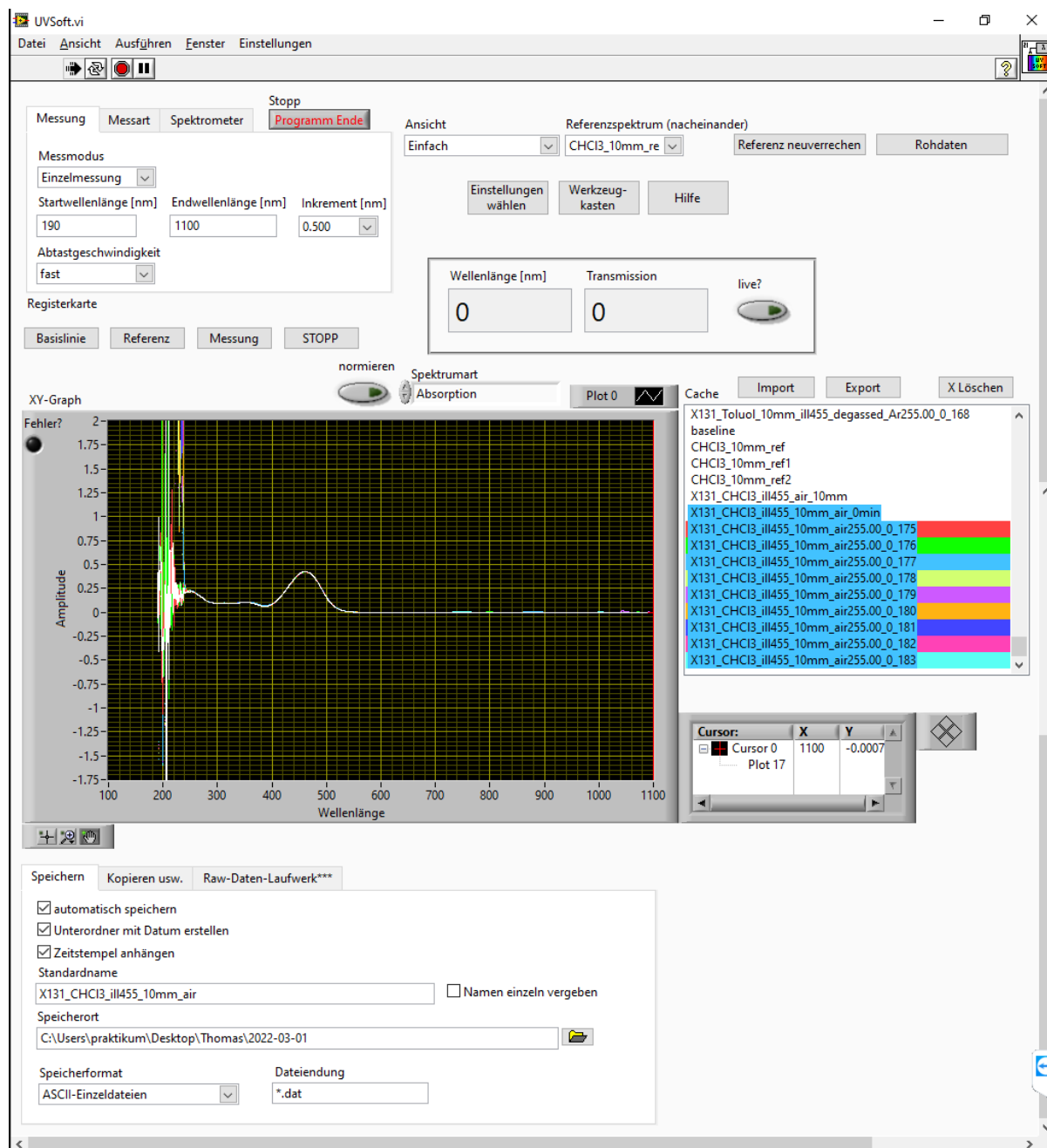


Abbildung 6.1.: Bildschirmfoto des entwickelten LabVIEW-Programms „UVSoft“ während einer Messung.

Bei einer fehlenden oder mangelhaften Dokumentation des Protokolls, kann es auch hilfreich sein, die Kommunikation zwischen Hersteller-Software und Messgerät zu analysieren, um dadurch Rückschlüsse auf das Protokoll ziehen zu können.

Für das hier verwendete Shimadzu UV-1800 Spektrometer existiert im Handbuch [101] eine Beschreibung, wie das Gerät mit eigener Software angesteuert werden kann. Leider ermöglicht dieser Befehlssatz nicht alle Möglichkeiten, die durch die originale UVProbe-Software bereitgestellt werden. Es ist z. B. damit nicht möglich, ein Spektrum synchron mit der Aufnahme an den Computer zu übertragen und anzuzeigen. Da auch der Kundenservice keine zusätzlichen Informationen zum Kommunikationsprotokoll der UVProbe Software lieferte, wurde versucht, die Kommunikation zwischen der UVProbe Software und dem Spektrometer aufzuzeichnen und zu verstehen.

Die Software kommuniziert über einen virtuellen COM-Port-Treiber für USB mit dem Gerät. Versuche, verschiedene Serial-Port-Analysator-Programme zu nutzen, scheiterten wegen des speziellen Treibers. Daher wurde als einfache Alternative die UVProbe-Software in einer virtuellen Maschine in Oracle VM VirtualBox ausgeführt. Die virtuelle Maschine stellt die Daten des virtuellen COM-Ports über engl. Transmission Control Protocol (TCP) bereit. Ein LabVIEW-Programm kann dann die Daten an das Spektrometer senden und gleichzeitig kann die Kommunikation protokolliert werden. Dieser Ansatz hat auch den Vorteil, dass die virtuelle Maschine nicht auf dem Rechner neben dem Spektrometer laufen muss, sondern auf einem beliebigen Computer im Netzwerk. Zusätzlich wurde auch ein eigenes Programm geschrieben, das statt dem Spektrometer Antworten an die UVProbe-Software zurückliefert, um zu überprüfen, ob die eigene Interpretation des Protokolls korrekt ist.

Auf diese Weise konnten zusammen mit dem Handbuch [101] die im Anhang A.8.2 beschriebenen Teile des Protokolls nachvollzogen werden. Die Befehle wurden in LabVIEW implementiert, um damit die Messsoftware „UVSoft“ (Bildschirmphoto in Abb. 6.1) zu entwickeln.

Die entwickelte Software ist modular aufgebaut und lässt sich daher leicht auch von anderen Nutzern erweitern. In Abbildung 6.2 ist der schematische Aufbau skizziert. Das Hauptprogramm ist für die Anzeige und das Speichern von Spektren sowie der damit verbunden Benutzerinteraktion zuständig. Dabei bietet das Programm z. B. die Möglichkeit zwischen mehreren aufgenommenen Referenzmessungen zu wechseln oder auch eine automatische Speicherung der Daten direkt auf ein Netzlaufwerk zur Archivierung. Die Ansteuerung des Spektrometers ist in ein Unterprogramm (LabVIEW-VI) ausgelagert, sodass die Möglichkeit bestünde, die Software auch für ein anderes Spektrometer zu verwenden. Über sogenannte „Queues“ lässt sich das Programm auch von anderen LabVIEW-Programmen steuern. Um die Steuerung auch von nicht-LabVIEW-Programmen zu ermöglichen, wurde

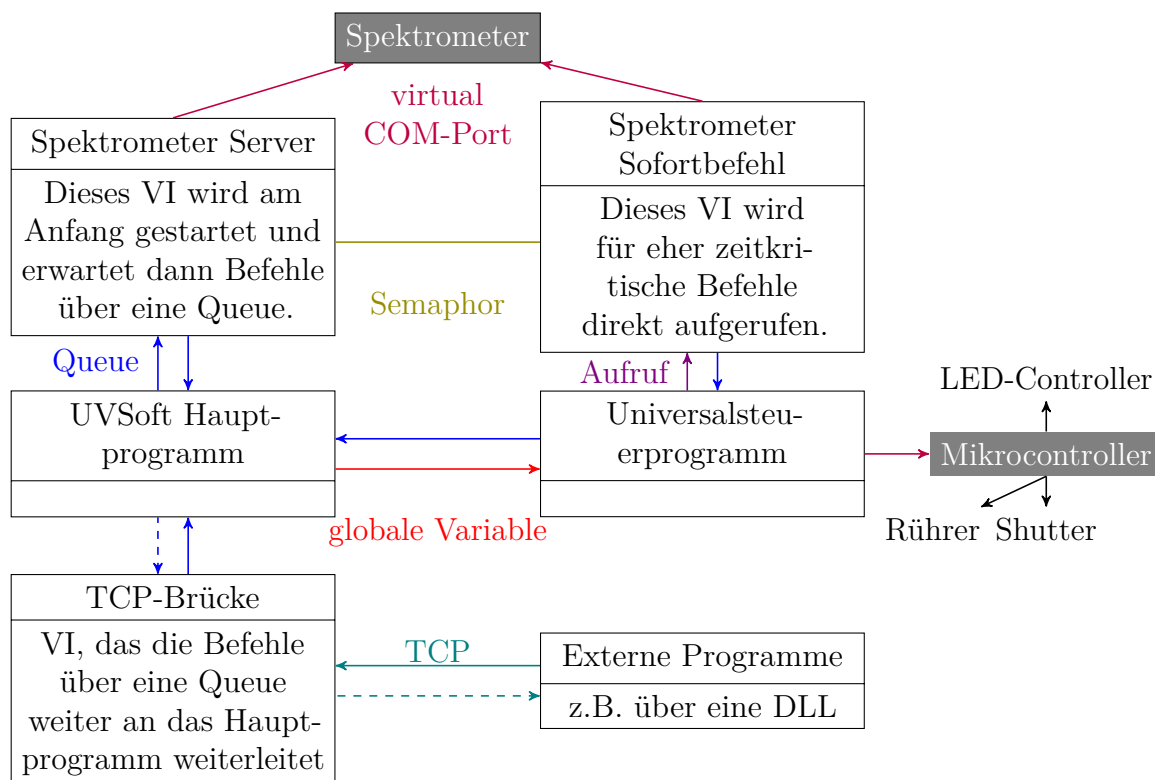


Abbildung 6.2.: Schematische Darstellung der einzelnen Programmteile (weiße Kästen) und der Kommunikation (Pfeile) untereinander und mit Peripherie (graue Kästen). Die gestrichelten Kommunikationswege sind (noch) nicht implementiert, lassen sich bei Bedarf aber hinzufügen. Das Hauptprogramm startet den Spektrometer-Server und kommuniziert mit diesem über Queues. Der Spektrometer-Server kommuniziert seinerseits über einen virtuellen COM-Port mit dem Spektrometer. Aus dem Hauptprogramm heraus lassen sich verschieden Hilfsprogramme, z.B. das Universalsteuerprogramm „timedrive_muliwavelength“, starten. Diese oder auch andere LabView-Programme können einerseits über Queues Befehle an das Hauptprogramm senden oder andererseits direkt über ein spezielles VI („Spektrometer Sofortbefehl“) Befehle an das Spektrometer senden. Ein Semaphor verhindert dabei, dass der Spektrometer-Server und ein anderes VI gleichzeitig auf das Spektrometer zugreifen. Über eine globale Variable, die durch das Hauptprogramm gesetzt wird, lässt sich ermitteln, ob im Hauptprogramm gerade ein Spektrum aufgenommen wird.

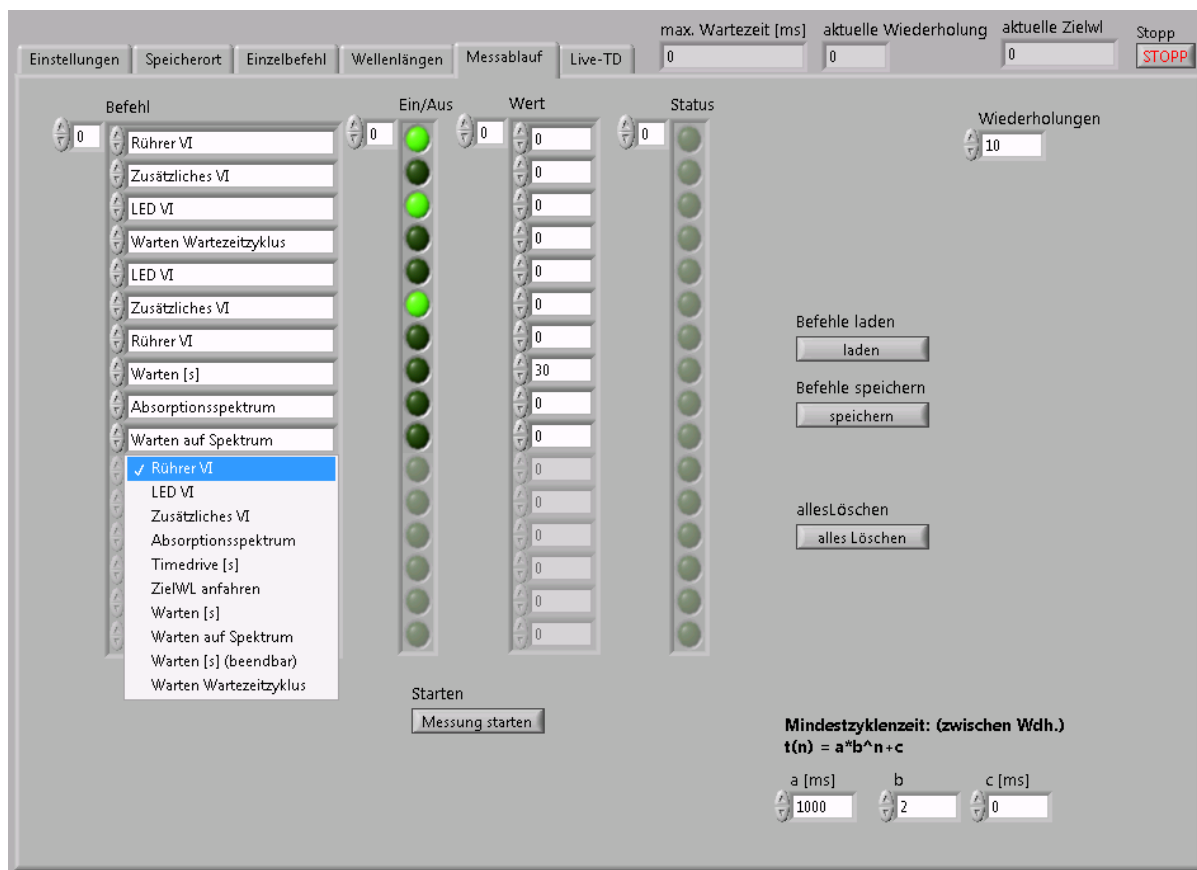


Abbildung 6.3.: Bildschirmfoto des LabVIEW-Programms „timedrive_multiwavelength“ zur Steuerung eines typischen Belichtungsexperiments. In dem dargestellten Beispiel würde zuerst der Rührer eingeschaltet, dann der Shutter geschlossen („Zusätzliches VI“), die LED angeschaltet, für $1\text{ s} \cdot 2^n$ gewartet (wobei n die Nummer des aktuellen Zyklus ist; Die Formel lässt sich rechts unten im Fenster unter Mindestzyklenzeit einstellen), LED ausgeschaltet, Rührer ausgeschaltet, für 30 s gewartet und ein Absorptionsspektrum aufgenommen werden. Das Ganze würde insgesamt zehnmal wiederholt werden.

ein LabVIEW-VI erstellt, dass mittels TCP-Sockets mit anderen Programmen kommunizieren kann und dann die Befehle an die Queue weiterleitet. Diese Möglichkeit kann z. B. für spektroelektrochemische Messungen genutzt werden. Die NOVA-Software (NOVA 2.0) der Firma Metrohm zur Steuerung des Potentiostaten ermöglicht es, eine externe engl. Dynamic Link Library (DLL) in die Messprozedur einzubinden. Für diesen Zweck wurde eine DLL erstellt, die u. a. den Befehl zum Messen eines Spektrums an das LabVIEW-Programm weiterleitet. Natürlich besteht auch andererseits die Möglichkeit zur Steuerung des Potentiostaten von LabVIEW aus.

Für verschiedene Beleuchtungsexperimente wurden jeweils kleine LabVIEW-Programme geschrieben, die dann den Befehl zum Messen eines Spektrums an das Hauptprogramm weiterleiten und Befehle zur Steuerung der restlichen Hardware wie Rührer, LED und Shutter an einen Mikrocontroller senden. Hier kann ein potentieller Benutzer mit Grundkenntnisse

in der Programmierung auch beliebige eigene Programmabläufe erstellen. Alternativ kann ein allgemeines Universalsteuerprogramm genutzt werden, in dem der Messablauf in einem gewissen Rahmen ohne Programmierkenntnisse frei gewählt werden kann (bezeichnet mit „timedrive_multiwavelength“). Ein Bildschirmphoto zur Verdeutlichung ist in Abbildung 6.3 dargestellt. Die gewählten Befehle werden nacheinander abgearbeitet und dann entsprechend der eingestellten Wiederholungen erneut ausgeführt. Natürlich lässt sich ein so erstellter Messablauf auch speichern und kann dann für folgende Experimente wieder geladen werden. Neben Langzeitbeleuchtungsexperimenten ermöglicht die Software z. B. auch die Messung der TA im Subsekunden-Bereich, indem in einem Wellenlängenbereich bei mehreren Wellenlängen jeweils automatisch die Kinetik gemessen wird und dabei eine LED kurz gepulst wird.

6.3. Vorteile und Grenzen der Automatisierung von spektroskopischen Messungen

Viele der erwähnten Beleuchtungsmessungen lassen sich auch direkt mit der originalen Software von Shimadzu ausführen. In diesem Fall muss der Experimentator viele Schritte wiederholt manuell ausführen. Für Langzeitbeleuchtungsexperimente muss der Benutzer zuerst ein Spektrum aufnehmen, das Spektrum dann ggf. in einem geeigneten Format speichern. Dann ggf. den Detektor abdecken und die Beleuchtung starten. Nach einer definierten Zeit die Beleuchtung stoppen und erneut ein Spektrum aufnehmen. Je nach Geschwindigkeit des zu beobachteten Prozesses, kann sich ein solches Experiment über viele Stunden erstrecken. In dieser Zeit muss der Experimentator immer wieder zum Messaufbau zurückkehren, sodass über Nacht in der Regel keine zusätzliche Datenpunkte generiert werden können. Die Automatisierung stellt eine Arbeitserleichterung für den Benutzer dar, gleichzeitig können Fehler, die bei der Durchführung entstehen können (z. B. Schwankungen in den Beleuchtungszeiten) minimiert werden. Auch die Durchführung von mehreren Experimenten parallel an verschiedenen Geräten durch einen einzigen Anwender wird erleichtert. Für Routinemessungen ist eine Automatisierung besonders geeignet [102]. Natürlich hat die Automatisierung in diesem Bereich der Forschung jedoch auch ihre Grenzen. Die Wahl eines geeigneten Experiments bzw. dessen Parameter liegen zum großen Teil beim Anwender. Da vor der Durchführung des Experiments oftmals viele Gesichtspunkte unbekannt sind, kann es notwendig sein, während des Experiments einzugreifen und die Parameter anzupassen. Eine unbeaufsichtigte, automatisierte Messung belegt hier unter Umständen das Gerät, ohne auswertbare Ergebnisse zu liefern. Ein weiterer Punkt, der die Automatisierbarkeit einschränkt, ist häufig die Vielzahl von Variationsmöglichkeiten eines Experiments. Hierfür die entsprechende Hardware und

Software für eine wenig genutzte oder neue Variante anzupassen, übertrifft im Aufwand und/oder Kosten häufig die manuelle Messung. Experimente dieser Art, die im Rahmen dieser Arbeit nicht automatisiert wurden, sind z. B. das Beleuchten von mehreren Proben parallel oder das Titrieren in einer Küvette.

6.4. Hardware für Beleuchtungsexperimente

Neben einer geeigneten Software, welche Beleuchtungsexperimente erleichtert, ist auch die entsprechende Hardware nötig. So muss die Probe mit geeigneten Lichtquellen beleuchtet und ggf. parallel gerührt werden können. Dies muss von einem geeigneten Mikrocontroller gesteuert werden und es sollte genügend Platz im Probenraum vorhanden sein.

6.4.1. LEDs

Das wichtigste Bauteil für Beleuchtungsexperimente ist eine geeignete Lichtquelle, die Licht in einem schmalen Spektralbereich zur Verfügung stellt und gepulst werden kann. Diese Anforderungen werden durch LEDs erfüllt, welche es mittlerweile in vielen verschiedenen Farben mit einer hohen Effizienz zu sehr günstigen Preisen gibt. So erreichen kommerziell erhältliche blaue LEDs externe Quanteneffizienzen von über 70 %¹. Neben der LED an sich ist einerseits ein geeigneter Kühlkörper notwendig, um die (Hochleistungs-)LED ausreichend zu kühlen und eine geeignete Optik, um das Licht möglichst homogen in die Probe zu leiten. Die Abstrahlcharakteristik eines LED-Chips ohne integrierte Linse lässt sich gut anhand des Lambertschen Kosinusetzes beschreiben [103]. Um trotz des großen Abstrahlwinkels einen möglichst großen Anteil des emittierten Lichts auf die Probe zu leiten, wurden meist Kollimationslinsen vor die LEDs montiert.

Zum Betreiben einer LED wird im Allgemeinen eine Konstantstromquelle benutzt. Hier wurde z. B. der Treiber LEDD1B von Thorlabs für Beleuchtungszeiten > 100 ms verwendet. Für kurze Pulsdauern im μ s-Bereich (vor allem für den getesteten Xe-TA-Aufbau) wurde die in Abbildung 6.4a dargestellte einfache Schaltung verwendet. Dabei wird die LED mit einem Metall-Oxid-Halbleiter-Feldeffekttransistor (MOSFET) gepulst. In Abbildung 6.4c ist das Photodiodensignal für drei Testpulse mit unterschiedlich langen Pulslängen dargestellt. Die zugehörigen Ansteuersignale sind in Abbildung 6.4b dargestellt.

Alle verwendeten LED-Treiber wurden vom steuernden Mikrocontroller geschaltet.

¹Die GD CS8PM1.14 aus der OSOLON SSL 80 Familie von Osram besitzt z. B. eine typische externe Quanteneffizienz von 72% laut Datenblatt (Version 1.6, 20.08.2021).

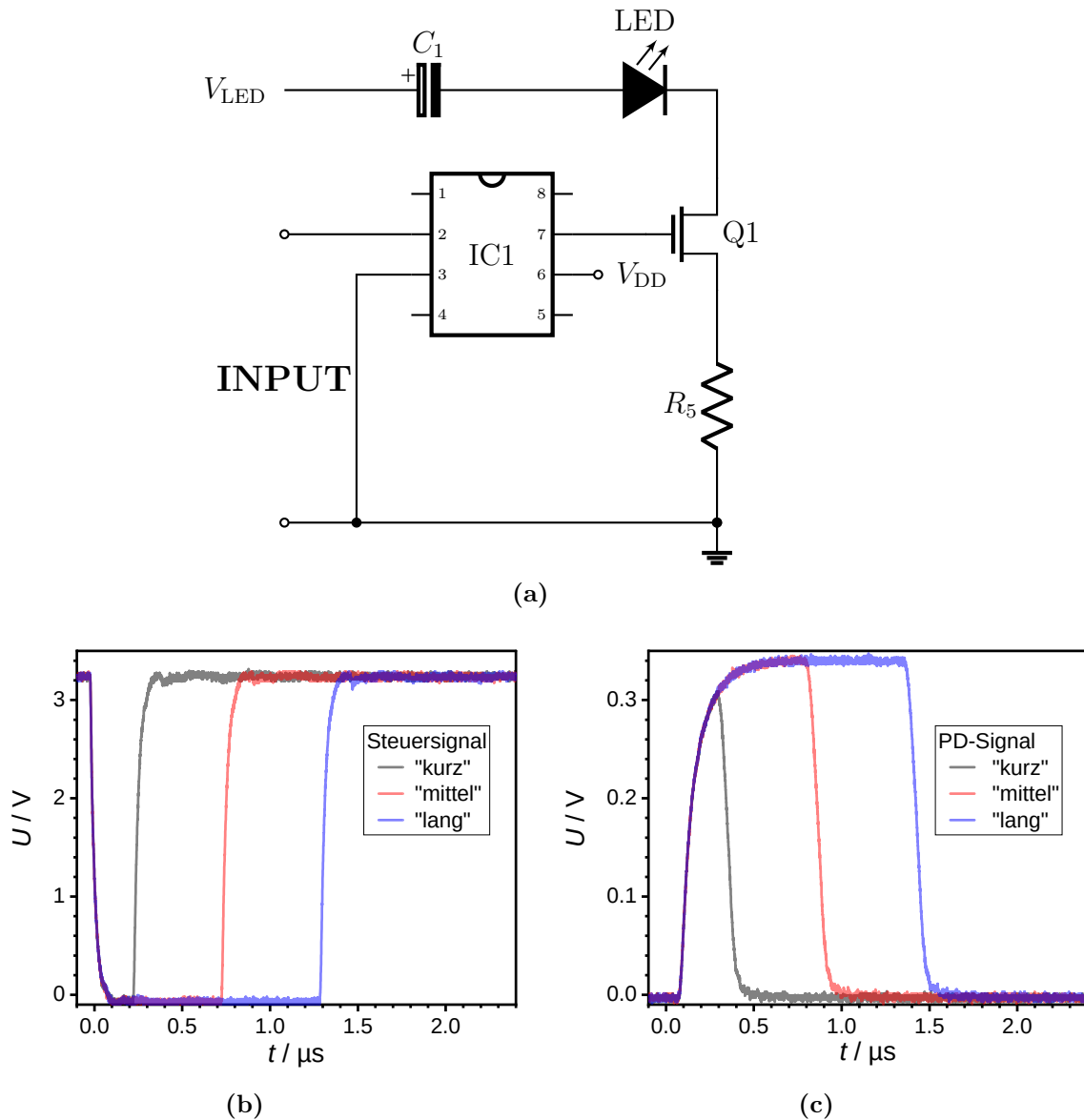


Abbildung 6.4.: (a) Schematisches Schaltbild einer Schaltung zum Pulsen einer LED im Zeitbereich von 1 μs . Als MOSFET-Treiber (IC1) wurde ein ICL 7667 CPA, als MOSFET (Q1) ein IRLB8721 verwendet. R_5 wurde variabel je nach Bedarf gewählt. Die Versorgungsspannung für die LED V_{LED} war 15 V, $C_1 = 1000 \mu F$. Für die Versorgungsspannung des IRLB8721 wurden 5 V verwendet. (b) und (c) Testpulse am Input und daraus resultierende Photodiodensignale, erzeugt durch eine blaue LED.

6.4.2. Shutter

Werden Proben im Spektrometer für längere Zeit mit einer Hochleistungs-LED beleuchtet, kann es von Vorteil sein, den Detektor während der Beleuchtung abzudecken, um mögliche Einflüsse des Streulichts zu verhindern. Um das Abdecken des Detektors ohne Kostenaufwand zu automatisieren, wurde ein Shutter aus Karton und einem alten CD-Laufwerk gebaut. Hier wurde bewusst auf Materialien gesetzt, die eigentlich entsorgt werden hätten sollen, um zu zeigen, dass sich schon mit einfachsten Materialien Messungen automatisieren lassen. Angesteuert wird der Shutter mit einem Motortreiber-Modul (z. B. mit L298N), das mittels Mikrocontroller vom PC aus angesteuert werden kann.

6.4.3. Rührer

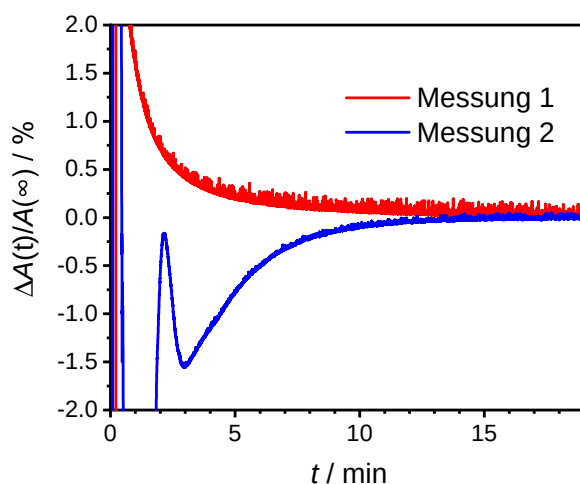


Abbildung 6.5.: Prozentuale Abweichung der normierten Absorbanz vom Gleichgewichtswert nach Zugabe von 0.4 mL Farbstofflösung zu 2 mL DMSO (rote Kurve, Messung 1) bzw. von 0.5 mL Farbstofflösung zu 3 mL DMSO (blaue Kurve, Messung 2) unter ständigem Rühren. (Maximale Abweichung = 100 %)

Wird die Probe in der Küvette nicht homogen durchleuchtet (z. B. weil die Absorbanz relativ hoch ist), so ist es für Langzeitbelichtungsexperimente sinnvoll, die Probe zu rühren. Ein anderer Fall, bei dem auch eine Durchmischung gewünscht ist, ergibt sich z. B. bei einer TA-Messung. Denn wenn die Lebensdauer der transienten Signale relativ lang ist, kann durch Rühren zwischen den Messungen erreicht werden, dass trotzdem für jede Wiederholung die Anfangsbedingungen nahezu identisch sind. Da im Allgemeinen die Platzverhältnisse innerhalb eines Spektrometers begrenzt sind, bietet es sich hier an, einen Mini-Magnetrührer (z. B. SPINETTE von Starna) zu benutzen. Die am Lehrstuhl vorhandenen Mini-Magnetrührer sind nicht für eine externe Steuerung ausgelegt. Sie werden mit Netzspannung versorgt und über einen Drehregler lässt sich die Geschwindigkeit einstellen. Um diese Rührer ohne Modifikation weiter benutzen zu können, wird der

Magnetrührer über eine Funksteckdose (hier wurde eine Funksteckdose des Set PFS-3 von Pollin Electronic verwendet) mit Spannung versorgt. mithilfe eines mit dem Mikrocontroller verbunden 433 MHz Funkmoduls kann diese gesteuert werden. Der Rührer lässt sich damit vom PC aus ein- und ausschalten. Bei weniger beengten Platzverhältnissen könnte auch ein an einem Motor montierter Magnet als Rührer dienen, der sich analog zum Shutter mit einem Motortreiber ansteuern lässt.

In diesem Zusammenhang soll auch betont werden, dass die vollständige Durchmischung der Küvettenlösung, vor allem für größere Volumina (> 2 mL), einige Zeit in Anspruch nimmt. Zur Verdeutlichung sind in Abbildung 6.5 beispielhaft zwei verschiedene normierte Messkurven der Absorbanz nach Zugabe von 0.4 mL Farbstofflösung zu 2 mL DMSO (rote Kurve, Messung 1) bzw. von 0.5 mL Farbstofflösung zu 3 mL DMSO, während die Lösung gerührt wird, dargestellt. Eine Abweichung von weniger als 1 % vom Gleichgewichtswert konnte bei diesen Experimenten erst sicher nach etwa 5 Minuten erreicht werden. Um die Zeit für eine vollständige Durchmischung der Probe zu verkürzen, sollten daher möglichst kleine Volumen eingesetzt werden. Auch kann es teilweise bei homogener Beleuchtung der Probe sinnvoll sein, auf ein Rühren der Lösung zu verzichten.

6.4.4. Steuernder Mikrocontroller

Die Anforderungen an den Mikrocontroller zur Steuerung des Ablaufes sind verhältnismäßig gering. Zur schnellen Entwicklung und Anpassung der Software hat es sich als praktisch erwiesen, wenn das System direkt über die USB-Schnittstelle, mit der auch die Steuerung erfolgt, programmiert werden kann. So kann eine Verbesserung der Steuerung direkt am Experiment vorgenommen werden, ohne dass eine externe Programmierung notwendig ist. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei verschiedene Plattformen verwendet. Einerseits Arduino-kompatible Boards, die sich sehr leicht, also auch ohne große Vorkenntnisse mit einer Vielzahl von Anleitungen und fertigen Paketen programmieren lassen. Auch sind diese Boards sehr günstig, sodass häufig auf Schutzschaltungen zum Schutz des Mikrocontrollerboards verzichtet wurde. Andererseits wurde das Entwicklungskit CY8CKIT-059 mit einem PSoC 5LP Prozessor von Cypress (mittlerweile Teil von Infineon) benutzt. In diesem Fall erfolgte die Programmierung mit der PSoC Creator Software. Vorteil der PSoC Plattform (PSoC = Programmable System on Chip) ist u. a. die Möglichkeit, direkt analoge und digitale Schaltungen als Peripherie zu programmieren. Das PSoC-Board lässt sich z. B. direkt ohne viel zusätzliche Hardware als einfacher Potentiostat für elektrochemische Messungen nutzen [104]. Für ein Arduino UNO Board ist hier hingegen eine zusätzliche externe Verstärkerschaltung nötig [105].

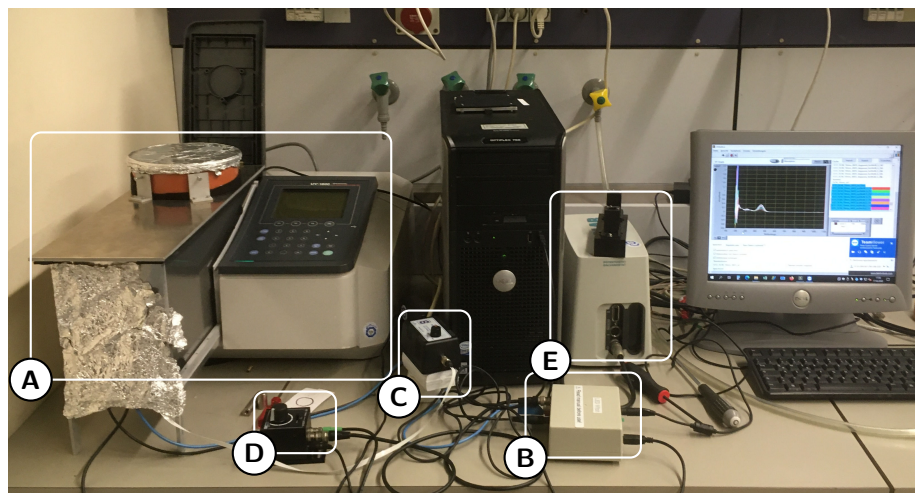


Abbildung 6.6.: Foto des UV-1800 Spektrometers mit erweitertem Probenraum (A) während einer Messung. Die Kabel z. B. für den Rührer und die LED werden von vorne in den Probenraum geführt. In diesem Fall wurde die Kabeldurchführung zusätzlich mit Alufolie lichtdicht abgedeckt. (B) Steuerbox mit Mikrocontroller, Funkmodul und Motortreiber, (C) Steuergerät des Magnetrührers inkl. Funksteckdose (D) Thorlabs LEDD1B Treiber und (E) Potentiostat

6.4.5. Probenraum

Um verschiedene Küvettenhalter und LEDs im Probenraum des UV-1800-Spektrometers unterzubringen, wurde in der Feinmechanik-Werkstatt ein Einsatz in Auftrag geben, der eine Bodenplatte mit M6-Bohrungen besitzt. Durch die Verlängerung in horizontaler Richtung und die zusätzlichen höheren Wände steht mehr Platz für eigene Aufbauten im Gerät zur Verfügung. Da dieses Spektrometer nur zuverlässige Werte liefert, wenn kein Licht von außen in den Probenraum gelangt, musste der Probenraum stets abgedeckt werden, falls sich der Deckel des Probenraum z. B. wegen einer zu langen Küvette nicht schließen ließ. Daher wurde für den neuen Probenraum, ein Loch im Deckel über dem Strahlengang eingeplant, das sich mit einem oben geschlossenen Rohr abdecken lässt, wodurch es auch möglich ist, Küvetten mit langem Hals zu benutzen. Durch die standardisierten Bohrungen in der Bodenplatte ist es möglich, den Messaufbau einfach anzupassen und verschiedene Küvettenhalter, z.B. auch einen Kryostaten für temperaturabhängige Messungen, zu nutzen. Ein Foto des Aufbaus während einer Messung ist in Abbildung 6.6 dargestellt. Ein weiteres Bild befindet sich im Anhang in Abbildung A.15.

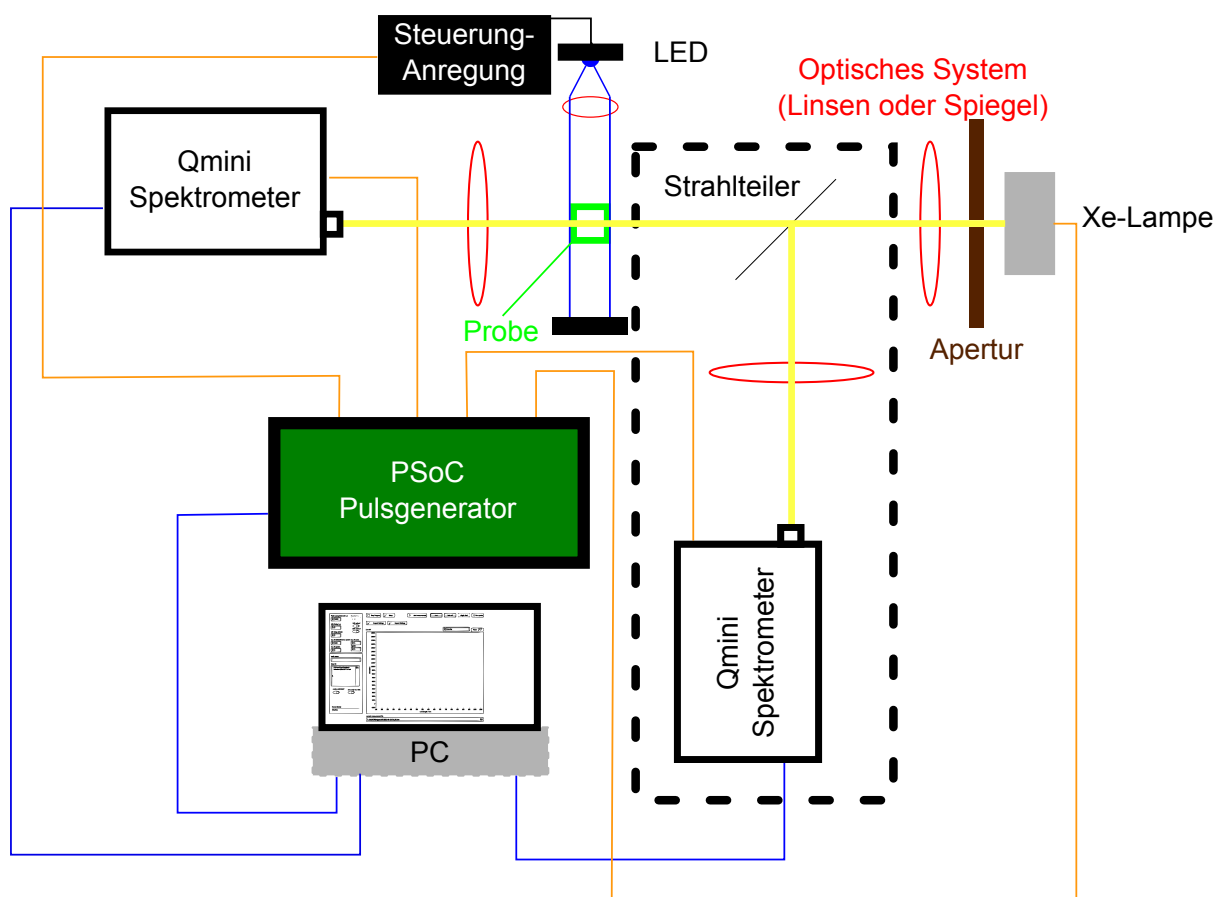


Abbildung 6.7.: Schematische Skizze eines Aufbaus zur Messung der transienten Absorption im μs -Bereich. Im gestrichelten Rechteck ist die Möglichkeit der Referenzierung durch ein zweites Spektrometer angedeutet. Alternativ besteht auch die Möglichkeit, eine Photodiode zur Referenzierung zu nutzen. Als Anregungslichtquelle kann entweder eine LED oder ein Laser benutzt werden.

6.5. Aufbau zur Messung der transienten Absorption im μs -Bereich

Bei der Entwicklung dieses Aufbaus zur Messung der transienten Absorption haben Karina Heilmeyer und Gabriel Mayer im Rahmen ihrer Forschungspraktika mitgewirkt. Die Vergleichsmessung von BP am Streackkamera-Setup [14] hat Marcel Fischer aufgenommen.

In diesem Teil soll diskutiert werden, ob sich ein preiswerter Aufbau mit einer gepulsten Xe-Lampe für TA-Messungen im μs -Bereich entwickeln lässt und es sollen wichtige Eigenschaften des entwickelten Aufbaus, wie die Belastung der Probe durch das Messlicht, die zeitliche Charakterisierung der Blitzlampe oder das Rauschen des Detektors bestimmt werden. Abschließend werden noch einige Testmessungen gezeigt.

Als Detektor wurde das preiswerte Qmini (AFBR-S20M2WU) CCD-Spektrometer von Broadcom gewählt (Kaufpreis je Stück: ca. 1500 €), das einen Spektralbereich von 225 bis

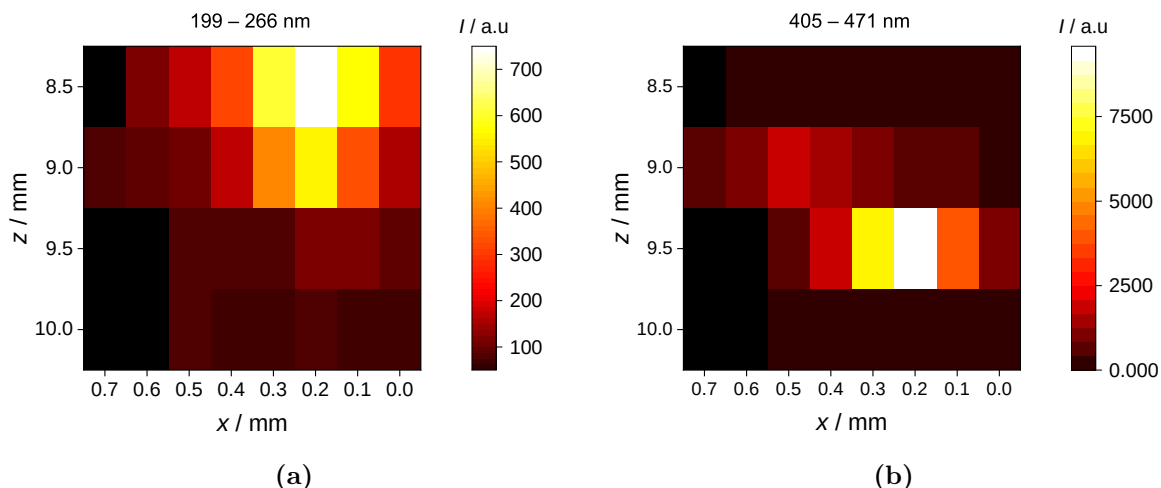


Abbildung 6.8.: Detektierte Intensität in Abhängigkeit der Position des Qmini-Spektrometers im Aufbau mit Linsen. Die x-Achse ist dabei in horizontaler Richtung senkrecht zur Strahlachse, die z-Achse in vertikaler Richtung. (a) integriert im Bereich von 199 - 266 nm und (b) integriert von 405 - 471 nm.

1000 nm bei einer Auflösung von 1.5 nm abdeckt. Als Weißlichtquelle für die Abfrage wurde die Xe-Blitzlampe L9456-01 von Hamamatsu mit einer typischen Pulsdauer (FWHM) von 0.5 μ s benutzt (Kaufpreis: ca. 100 €). Zur Anregung der Probe sollten ursprünglich die gleichen Leuchtdioden benutzt werden, wie sie auch für die oben erwähnten Aufbau mit dem abtastenden Spektrometer Anwendung finden. Die Synchronisation erfolgte mit einem PSoC5LP-Entwicklungsboard von Cypress.

Der prinzipielle Aufbau ist in Abbildung 6.7 dargestellt, inklusive der Möglichkeit, ein zweites Spektrometer zur Referenzierung zu nutzen. Statt eines zweiten Spektrometers als Referenz (gestricheltes Rechteck in Abb. 6.7), wurde auch eine Photodiode als weitere Möglichkeit der Referenzierung getestet. Für das optische System wurden sowohl Linsen als auch torische Spiegel getestet. Dabei stellte sich die Nutzung von Spiegeln im Vergleich zu Linsen als vorteilhafter dar. Um einen Lichtstrahl mit einer möglichst kleinen Ausdehnung an der Probe zu erhalten, der gleichzeitig auch noch möglichst parallel verläuft, also eine geringe Divergenz aufweist, ist für diese Lichtquelle eine Apertur nach der Lampe notwendig. Dadurch ist problemlos ein Lichtstrahl mit weniger als 2 mm Breite und 8 mm Höhe über einige Zentimeter Länge möglich, sodass z. B. auch die Nutzung von Mikroküvetten mit einer Innenbreite von 2 mm möglich ist.

Ist die Anordnung der Linsen nicht perfekt parallel und zentriert, so werden die verschiedenen Farben des Weißlichtes wegen der chromatischen Aberration normaler Linsen an unterschiedlichen Stellen in einer Ebene senkrecht zum Strahlenverlauf abgebildet. In Abbildung 6.8 wurde das Spektrometer zur Verdeutlichung des Effekts in der Ebene senkrecht zum Lichtstrahl bewegt und die integrierte Intensität für UV-Licht im Bereich

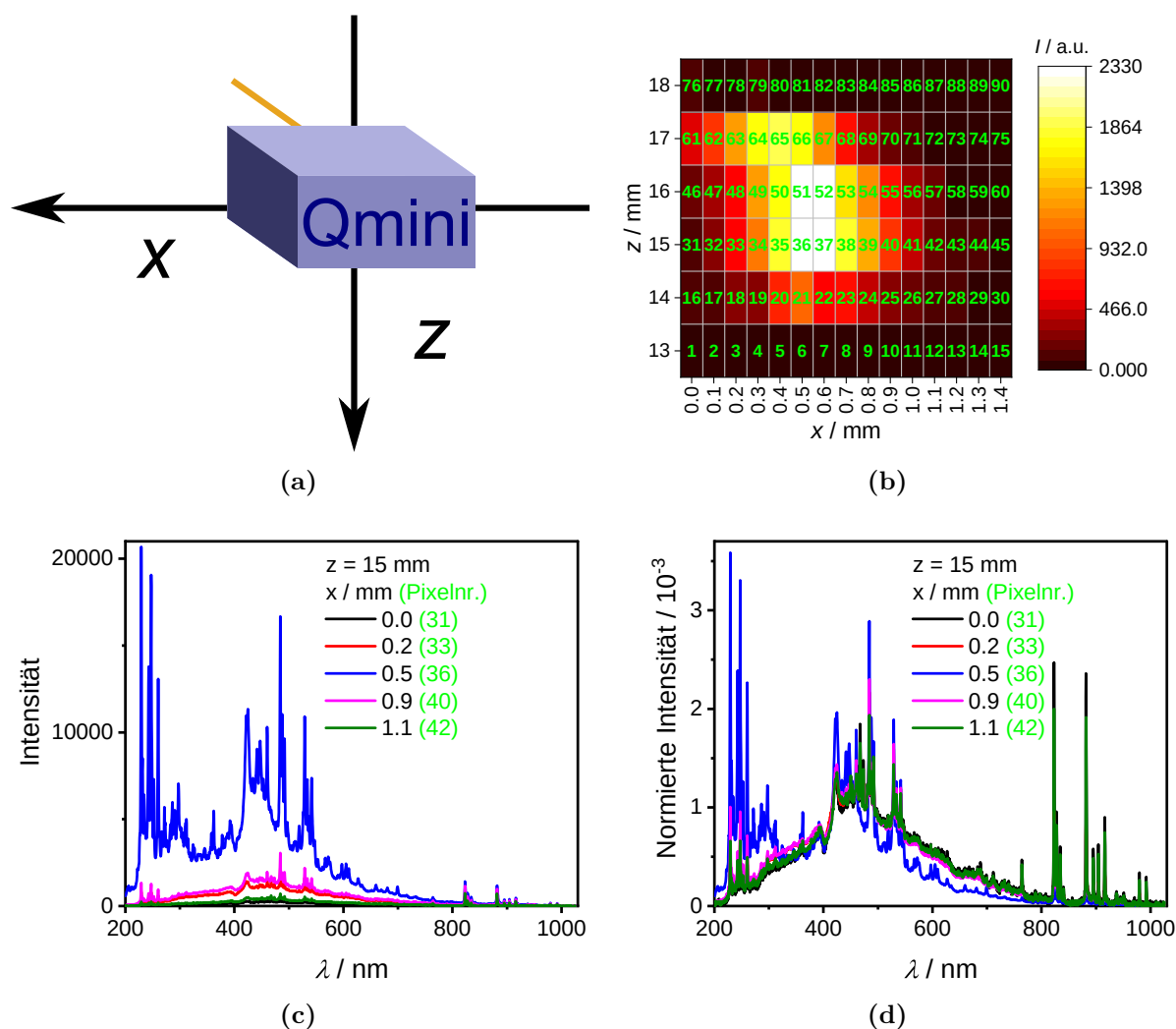


Abbildung 6.9.: Ein Qmini-Spektrometer wurde gemäß (a) in einer Ebene senkrecht zum Lichtstrahl der Xe-Lampe verschoben. Das Licht der Xe-Lampe wurden mittels torischen Spiegel auf den Eintrittspalt des Spektrometers abgebildet. Die gemittelten Intensitäten im Bereich 538 - 622 nm aufgetragen gegen die Position sind in (b) dargestellt. Die Pixel sind von 1 bis 76 durchnummeriert. Für einige ausgewählte Pixel ist in (c) das nicht normierte Spektrum und in (d) das auf die Fläche normierte Spektrum dargestellt.

199 bis 266 nm und blaues Licht im Bereich von 405 nm bis 471 nm in Form einer Heatmap dargestellt. Dabei ist deutlich zu erkennen, dass der Schwerpunkt für UV-Licht in diesem Aufbau bei niedrigeren z-Werten im Vergleich zu blauem Licht lag. Bei einem Aufbau mit gekrümmten Spiegeln kommt es hingegen nicht zu chromatischer Aberration, weshalb für den späteren Testaufbau auch Spiegel eingesetzt wurden. Analoge Heatmaps, bei denen das Licht über einen gekrümmten Spiegel auf den Spalt des Spektrometers gelenkt wurden, besitzen unabhängig vom Wellenlängenbereich das Maximum stets an derselben Position. Eine entsprechende Heatmap mit einigen ausgewählten Spektren ist in Abbildung 6.9 dargestellt. Dabei ist aber auffällig, dass sich die detektierten Spektren normiert in Abhängigkeit der Spektrometerposition unterscheiden. Während im Zentrum des Lichtflecks der UV-Anteil im Spektrum dominiert, wird an den Rändern überdurchschnittlich viel im Roten und nahen Infrarot-Bereich detektiert.

6.5.1. Probenbelastung durch Abfragelicht

Für empfindliche Proben ist die „Lichtbelastung“ von Bedeutung, also wie viel Licht für einen Messpunkt die Probe trifft und dadurch Photochemie in der Probe erzeugt. Hierbei ist besonders der energiereiche Ultraviolett (UV)-Anteil bedeutsam. Ist die Bestrahlung zu intensiv, so kann bereits das Abfragelicht einen Umsatz in der Probe generieren und dadurch möglicherweise die Probe zerstören. Zum Vergleich der UV-Lichtbelastung für verschiedene Spektrometer wurde eine Eisen(III)-oxalat-Lösung als Aktinometer genutzt [24]. Hierzu wurden Vergleichsmessungen mit der Raumbeleuchtung (Leuchtstoffröhren), dem, während meiner Masterarbeit zusammengebauten Aufbau mit einer Halogenlampe als Lichtquelle, und einem Shimadzu UV-1800 Spektrometer durchgeführt.

Durch den hohen UV-Anteil im Deckenlicht (Leuchtstoffröhren) war die Umsetzung durch das Umgebungslicht mit $0.19 \mu\text{mol/h}$ für eine frei stehende Küvette deutlich stärker als durch das Messlicht in den Spektrometern. Für die Halogenlampe im Aufbau aus meiner Masterarbeit ergab sich ein Umsatz von etwa $0.005 \mu\text{mol/h}$. Für den hier diskutierten Aufbau mit der Xe-Blitzlampe ergab sich bei einer Frequenz von 100 Hz ein Umsatz von $0.02 \mu\text{mol/h}$. Beim Shimadzu UV-1800 war der Umsatz, wenn kontinuierlich Spektren gemessen wurden, im Vergleich zu den anderen Spektrometern so gering, dass sich kein zuverlässiger Zahlenwert ermitteln ließ.

Es ist nicht verwunderlich, dass der Umsatz mit einer Halogenlampe im Vergleich zu einer Xe-Lampe deutlich geringer ist, selbst wenn diese nur gepulst wird. Der UV-Lichtanteil ist bei einer typischen Halogenlampe, selbst mit Quarzglas ohne Filter, sehr gering, wie auch in Abbildung 6.10 zu sehen ist. Für empfindliche Proben kann die Abfrage durch die Xe-Lampe ein Problem darstellen. Wenn aber auf die Abfrage im UV-Bereich verzichtet

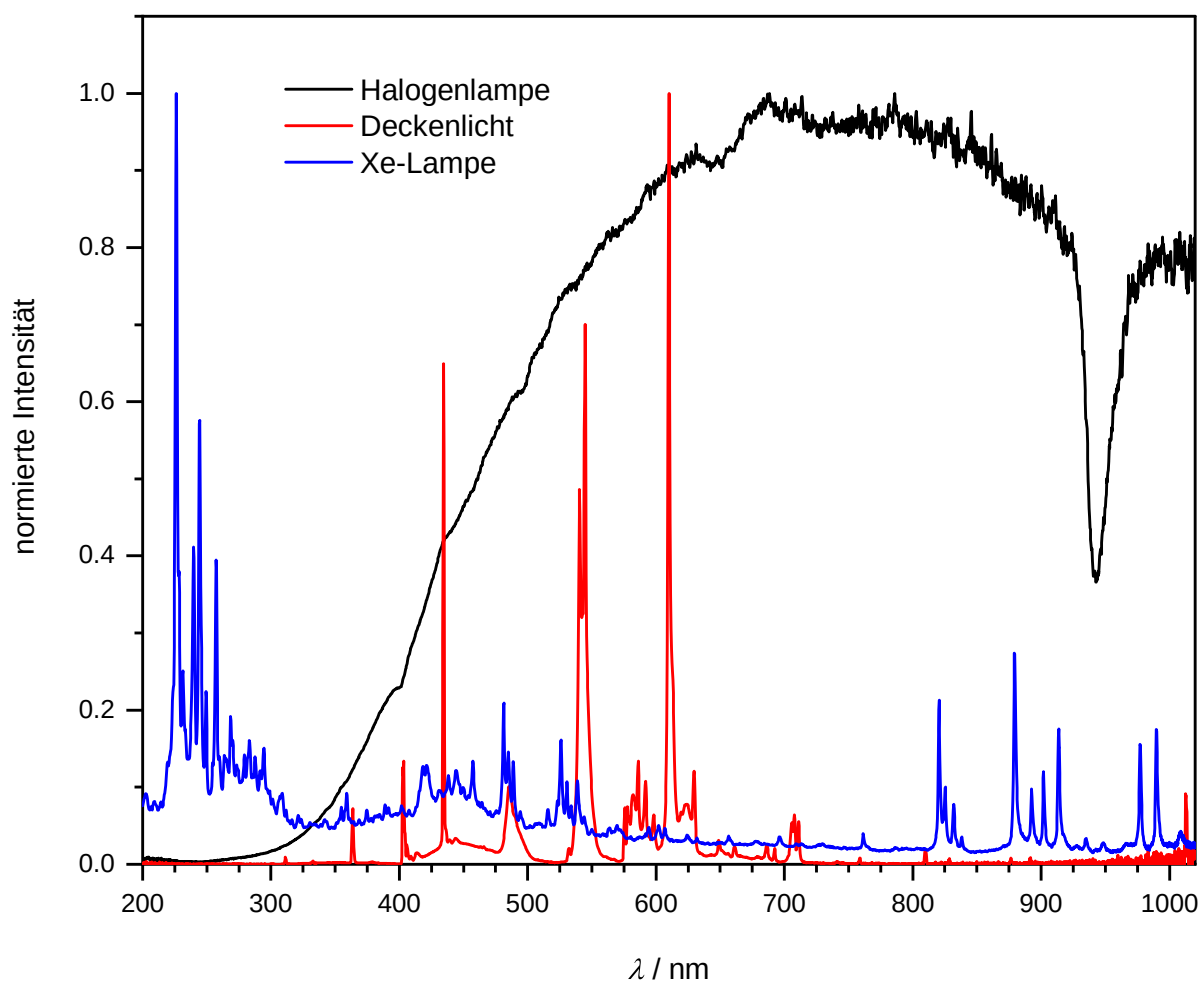


Abbildung 6.10.: Normierte Spektren der verwendeten Halogenlampe, des Deckenlichts im Labor und der Xe-Lampe. Die Spektren wurden mit einem Qmini-Spektrometer aufgenommen und bezüglich der spektralen Empfindlichkeit des Spektrometers korrigiert.

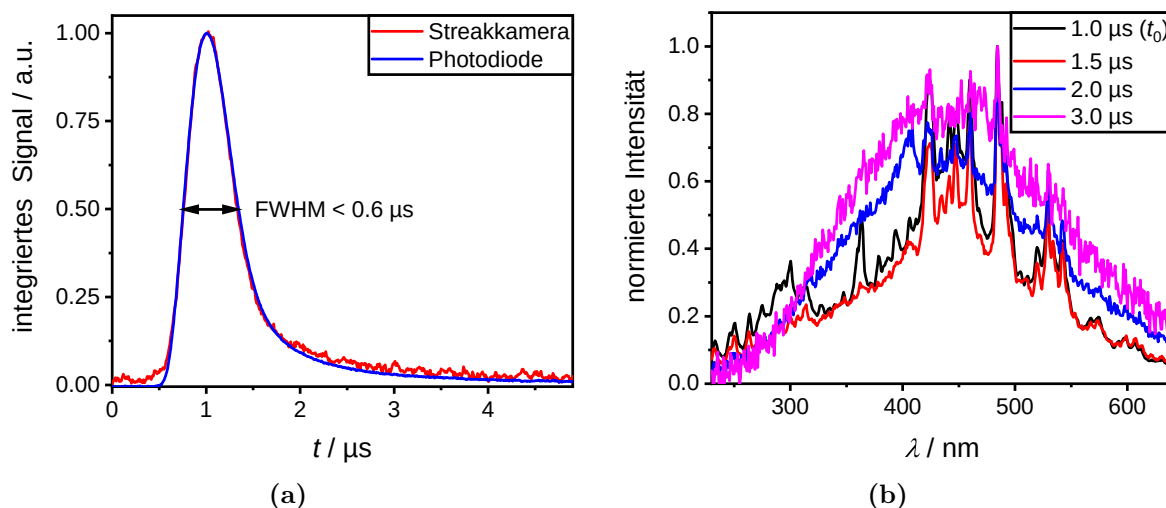


Abbildung 6.11.: (a) Integriertes Signal der Xe-Blitzlampe im zeitlichen Verlauf. Der Verlauf wurde sowohl mit dem Streak-Kamera-Aufbau, als auch mit einer Photodiode aufgenommen. (b) Bei verschiedenen Zeitpunkten mit dem Streak-Kamera-Aufbau aufgenommene, normierte Spektren.

werden kann, lässt sich durch den Einsatz eines Kantenfilters, die Beleuchtungsintensität deutlich reduzieren, da ein großer Teil der Lichtleistung im UV abgegeben wird. Diese hohe Leistung im UV ist auch für die Messung der Absorbanz in diesem Bereich notwendig, da die Sensitivität des verwendeten CCD-Spektrometers im UV-Bereich gering ist.

6.5.2. Zeitliche Charakterisierung der Xe-Lampe

Zeitlich ist die Pulsdauer der Xe-Blitzlampe mit einer Halbwertsbreite von weniger als 0.6 μs (vgl. Abb. 6.11a) kurz genug, um eine Auflösung von einigen wenigen Mikrosekunden zu erreichen. Das zeitliche Signal ist nicht vollständig gaußförmig, sondern besitzt einen Ausläufer in der fallenden Flanke. Doch nach weniger als 5 μs ist die detektierte Intensität unter 1 % des Maximums gefallen. Das Spektrum mit schmalen Banden am Zeitpunkt der maximalen Emission hat in diesem langen Ausläufer an Struktur verloren und entspricht zu späteren Zeiten hauptsächlich einem breiten, nahezu strukturlosem Spektrum. In Abbildung 6.11b sind die normierten Lampenspektren für verschiedene Zeitpunkte dargestellt. Der Jitter des Lampensignals in der Streak-Kamera-Messung hat 43 ns betragen. Für einen geplanten Aufbau zur Messung im μs -Bereich ist dieser Jitter nicht störend. Eine Verwendung als Weißlichtquelle am Streak-Kamera-Aufbau für kurze, z.B. 200 ns lange, Zeitfenster würde hingegen ein Jitter in dieser Größenordnung verhindern.

6.5.3. Rauschlevel des Aufbaus

Im Folgenden soll diskutiert werden, welches Level an Rauschen mit dem vorgeschlagenen Aufbau bei Messung der TA zu erwarten ist. Zur Simulation des Gesamtrauschens (= Standardabweichung) einer Messung mit diesem Aufbau, muss erst das Rauschen des Spektrometers charakterisiert werden. Das Gesamtrauschen des Spektrometers entsteht dabei aus zwei Beträgen, einerseits dem Dunkelrauschen $\sigma_{\text{dunkel}}(\lambda)$ und andererseits einem intensitätsabhängigen Rauschen $\sigma_{\text{hell}}(\lambda, I)$. Zusätzlich zu diesem Rauschen müssen auch noch die Schwankungen der Lampenintensität berücksichtigt werden.

Zur Bestimmung von $\sigma_{\text{hell}}(\lambda, I)$ wurden mit einer Integrationszeit von 20 ms 10000 Spektren einer Halogenlampe aufgenommen. Um etwaige Schwankungen der Lampe, die ein höheres Rauschlevel des Spektrometers vortäuschen würden, in der Analyse auszuschließen, wurden die einzelnen Spektren normiert. Anschließend wurde für jeden Pixel der Messung die Standardabweichung berechnet. In Bereichen mit großer Intensität, wo das Dunkelrauschen vernachlässigt werden kann, ergibt sich für die Standardabweichung $\sigma_{\text{hell}}(\lambda, I)$, der in Gleichung 6.1 notierte Zusammenhang, welcher als Faktor f anschließend in der Simulation eingesetzt wird.

$$\frac{\sigma_{\text{hell}}(\lambda, I_{\text{mittel}})}{\sqrt{I_{\text{mittel}}(\lambda)}} \approx 1.2 =: f \quad (6.1)$$

$I_{\text{mittel}}(\lambda)$ ist dabei das gemittelte Signal bei λ .

Das Dunkelrauschen lässt sich aus dem gleichen Datensatz abschätzen. Denn bei den Pixel mit minimaler Standardabweichung, die praktisch nicht beleuchtet werden, dominiert das Dunkelrauschen. Für den Pixel mit der geringsten Standardabweichung ergibt sich dabei ein Wert von $\sigma_{\text{dunkel}}(\lambda) = 34$ Counts. Alternativ kann der Wert auch aus reinen Dunkelspektren abgeschätzt werden. Für die Schwankungen der Lampe wurde ein Wert von $\sigma_{\text{Lampe}} = 0.34\%$ angenommen, wie er im Datenblatt der Hamamatsu Xenon-Blitzlampe L9456-01 angegeben ist [106]. Zur Simulation der Absorptionsmessung wurde das Lampenspektrum $S(\lambda)$ mithilfe mehrerer Gauß-Funktionen nachgebildet (vgl. Abb. 6.12). Die simulierte Lampenintensität $I_{\text{Lampe}}(\lambda)$ wurde mit Gleichung 6.2 generiert.

$$I_{\text{Lampe}}(\lambda) = S(\lambda) \cdot (1 + G(\sigma_{\text{Lampe}})) \quad (6.2)$$

Hierbei wird mit $G(\sigma)$ gaußsches Rauschen mit der Standardabweichung von σ bezeichnet.

Das Messsignal des Spektrometers wurde entsprechend mit der Formel 6.3 simuliert.

$$I_{\text{sim}}(\lambda) = I_{\text{Lampe}} + G(f \cdot \sqrt{I_{\text{Lampe}}}) + G(\sigma_{\text{dunkel}}(\lambda)) \quad (6.3)$$

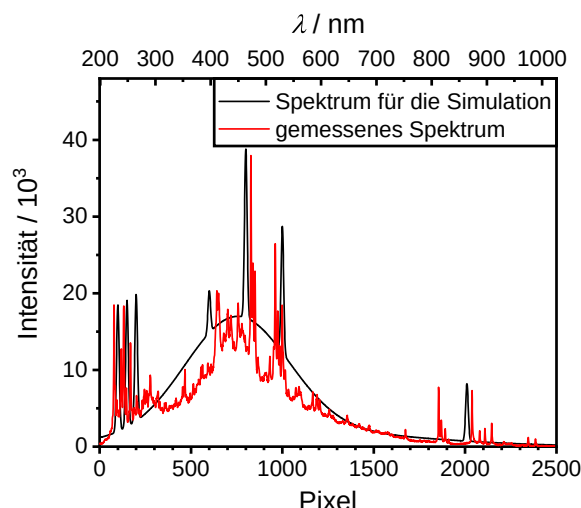


Abbildung 6.12.: Vergleich des zur Simulation verwendeten Spektrums aus Gaußfunktionen mit dem Xe-Lampenspektrum, aufgenommen mit einem Qmini-Spektrometer.

Für die Bestimmung der Standardabweichung von Absorptionsmessungen wurden 1000 Spektren gemäß Gleichung 6.3 generiert und dafür die Standardabweichung der optischen Dichte ($\sigma_{OD}(\lambda)$) für die Messung mit einem einzelnen Spektrometer ohne bzw. mit Referenzierung mittels Photodiode², sowie einer Zweistrahlmessung mit zwei Spektrometern berechnet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.13 dargestellt. In Abbildung 6.13b lässt sich die ausreichend gute Beschreibung einer tatsächlichen Testmessung durch die Simulation erkennen.

Aus den simulierten Daten kann geschlussfolgert werden, dass durch das starke Rauschen des Spektrometers eine Referenzierung mit einem zweiten Spektrometer keinen Vorteil bringt. Die Referenzierung erhöht sogar die Standardabweichung der berechneten Absorption deutlich, wenn sich die relative Intensität der Lampe von Blitz zu Blitz nur geringfügig ändert, also das normierte Lampenspektrum nahezu konstant bleibt. Eine Referenzierung mit einer Photodiode könnte wegen des geringeren Rauschens hingegen die Standardabweichung etwas erniedrigen. Insgesamt ist die zu erwartende Standardabweichung mit mindesten 3 mOD relativ groß. Durch Binning, also das Mitteln mehrerer Pixel, lässt sich die Standardabweichung noch etwas reduzieren (vgl. Abb. 6.13e). Für die meist sehr breiten Absorptionsbanden in Lösung, wäre das Binnieren von 9 Pixel, was etwa einer Bin-Weite von etwa 3 nm entspricht, durchaus eine praktikable Möglichkeit, um das Rauschen zu reduzieren.

Zum Vergleich wurde auch eine Simulation für ein anderes, teureres Spektrometer durchgeführt, nämlich einem Ocean Optics QEPro Spektrometer (Preis etwa das 10-fache des Qmini-Spektrometers). Dieses Spektrometer besitzt den CCD-Chip S7031-1006S von

²Dabei wurde eine relative Standardabweichung von 0.1 % für das Photodiodensignal angenommen.

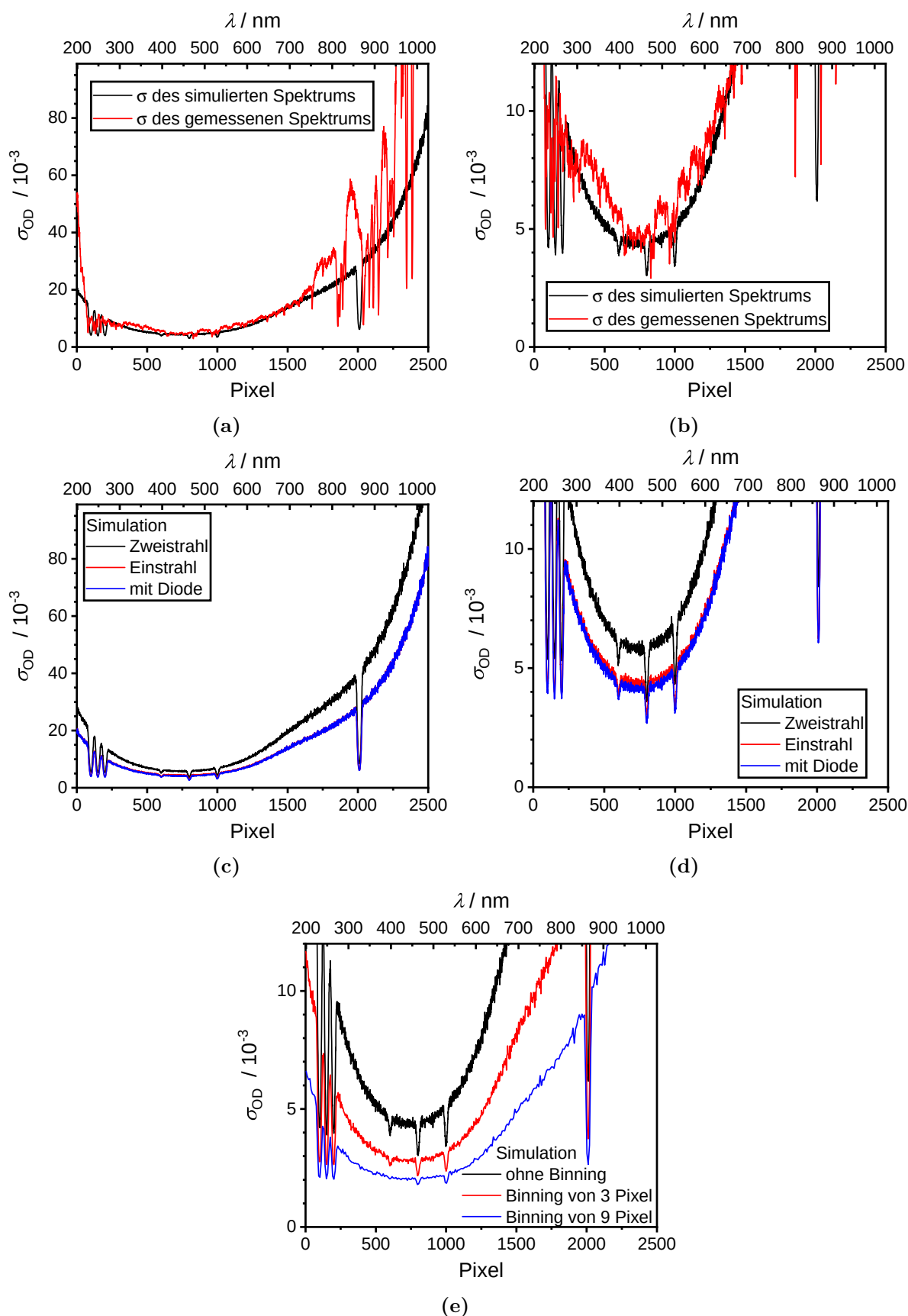


Abbildung 6.13.: (a) und (b) Vergleich der simulierten Standardabweichung $\sigma_{OD}(\lambda)$ mit einer Absorptionsmessung. Dabei wurde eine Messung der Absorption ohne Probe simuliert, also die Abweichung der Basislinie. In der linken und rechten Spalte sind dieselben Daten, nur anders skaliert, dargestellt. (c) und (d) Vergleich der verschiedenen Messarten in der Simulation: Ohne Referenzierung (= Einstrahl), Referenzierung mit Diode oder mit einem zweiten Spektrometer (= Zweistrahl). (e) Simulation mit verschiedenen Binning-Größen (3 Pixel entsprechen etwa 1 nm).

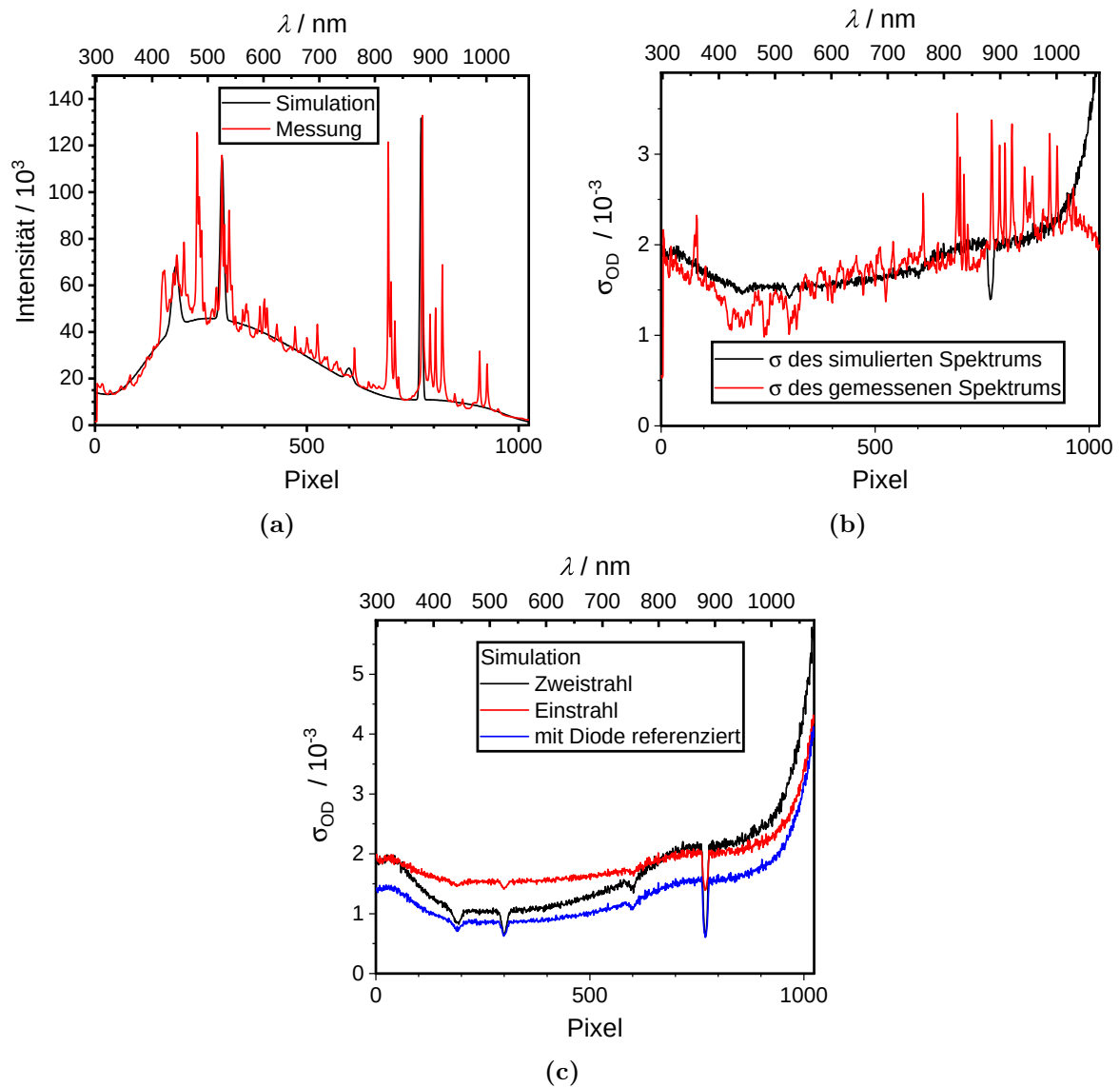


Abbildung 6.14.: (a) Vergleich des zur Simulation verwendeten Spektrums aus Gaußfunktionen mit dem Xe-Lampenspektrum, aufgenommen mit einem QEPro Spektrometer. (b) Vergleich der simulierten Standardabweichung $\sigma_{OD}(\lambda)$ mit einer Absorptionsmessung. (c) Vergleich der verschiedenen Messarten in der Simulation: Ohne Referenzierung (= Einstrahl), Referenzierung mit Photodiode oder mit einem zweiten Spektrometer (= Zweistrahl).

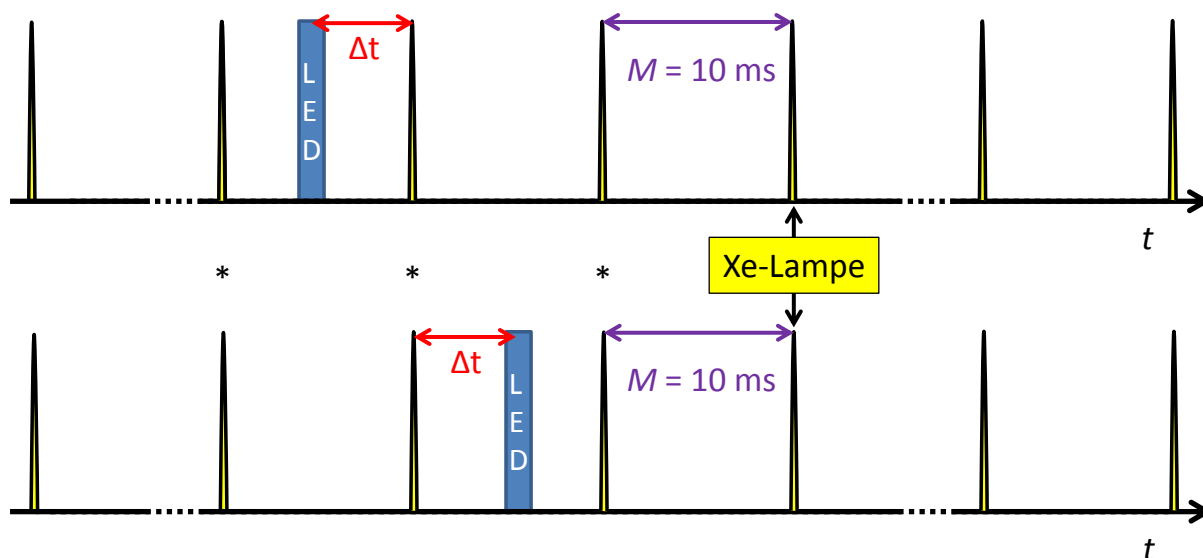


Abbildung 6.15.: Skizze des Messablaufs: Die Xe-Lampe blitzt alle 10 ms, wodurch das Messintervall M definiert wird. Das Anregungslicht (LED) setzt den Zeitpunkt Null fest. Durch Variation des zeitlichen Abstands Δt zwischen Anregungslicht und Abfragelicht können die Spektren für verschiedene Zeiten erzeugt werden. Während für die obere Messung Δt einen positiven Wert annimmt, wäre in der unteren Messung $\Delta t < 0$. Die mit Stern (*) markierten Lampenpulse werden nicht mit dem Spektrometer synchronisiert, sondern werden vom Mikrocontroller mit definierten Abständen zum Anregungslicht (LED) erzeugt.

Hamamatsu (1024×58 Pixel; gekühlt; Dynamikbereich 850000:1). Sowohl das Dunkelrauschen ist mit < 2.5 Counts geringer, als auch der signalabhängige Teil des Rauschens ist mit $f = 0.36$ deutlich niedriger. Die resultierende Simulation der Standardabweichung ist in Abbildung 6.14 dargestellt. Für ein solches Spektrometer wäre σ im Vergleich zu den Qmini-Spektrometern deutlich geringer. Bereits ohne zusätzliche Referenzierung wären damit Standardabweichungen von weniger als 2 mOD in einem großen Wellenlängenbereich möglich. Aufgrund des geringen Rauschens des Spektrometers wäre auch die Referenzierung mit einem zweiten Spektrometer eine Option, wenn gleich auch die Referenzierung mit einer Photodiode wahrscheinlich auch gute Ergebnisse liefert, solange sich die Form des Lampenspektrums nicht stark ändert.

6.5.4. Messablauf und Synchronisation

Nachdem im vorherigen Teil das Rauschen der Messung und das zeitliche Verhalten der Lampe charakterisiert wurden, soll im Folgenden darauf eingegangen werden, wie der eigentliche Messablauf ist und wie sich der Messablauf mit einem Qmini-Spektrometer verwirklichen lässt.

Für die Messung der transienten Absorption ist es wichtig, den zeitlichen Abstand zwischen Anregungspuls (z. B. LED) und Abfragepuls (Xe-Lampe) genau festzulegen. Der zeitliche Ablauf einer TA-Messung ist in Abbildung 6.15 skizziert. Innerhalb des gewünschten Messfensters wird die Xe-Lampe mit einer Frequenz von 100 Hz gepulst. Die feine zeitliche Auflösung im μs -Bereich ergibt sich durch Variation des Zeitabstands zwischen Anregungspuls und dem Abfragelichtkamm.

Während des Xe-Blitzes muss das Spektrometer dessen Spektrum nach dem Durchstrahlen der Probe aufnehmen. Dabei sollte das Integrationsfenster des Spektrometers den gesamten Lichtblitz enthalten. Es ist leider nicht möglich, das Qmini-Spektrometer direkt ohne Jitter zu triggern³, sondern das Spektrometer läuft mit einem internen Takt und nimmt ständig Spektren auf. Diese werden aber nur bei Bedarf ausgelesen. Sobald es ein Triggersignal erhält, wird entweder das Spektrum des aktuellen Integrationszyklus („Trigger on end of exposure“) oder falls anders eingestellt, das Spektrum des folgenden Integrationszyklus ausgelesen („Trigger on start of exposure“). Beide Modi verursachen eine zufällige Verzögerung zwischen Null und der Integrationszeit. Dadurch kann es vorkommen, dass der Lichtblitz nur teilweise im Integrationsbereich liegt. In Abbildung 6.16 ist der interne Takt des Spektrometers zur Veranschaulichung jeweils durch die grauen Rechtecke in der ersten Zeile dargestellt. Um dennoch den gewünschten Ablauf zu erreichen, muss daher der umgekehrte Weg gegangen werden, also dass der Takt durch das Spektrometer vorgeben wird. Im Modus „Trigger on start of exposure“ lässt sich einstellen, dass das Spektrometer während der Integration ein high-Signal ausgibt. Der steuernde Mikrocontroller muss also die Triggerimpulse synchronisiert zum letzten Integrationsfenster ausgeben.

Um ein bestimmtes Messintervall M zu erreichen, muss daher die Integrationszeit I und somit der interne Takt des Spektrometers so gewählt werden, dass M ein ganzzahliges Vielfaches der Integrationszeit ist (Gleichung 6.4). Ein Sonderfall ergibt sich für I kleiner als die Auslesezeit $c = 2.55 \text{ ms}$. Hier muss Gleichung 6.5 gelten, da während des Auslesens nicht mehrere Messungen stattfinden können.

$$M = n \cdot I; n \in \mathbb{N} \quad (6.4)$$

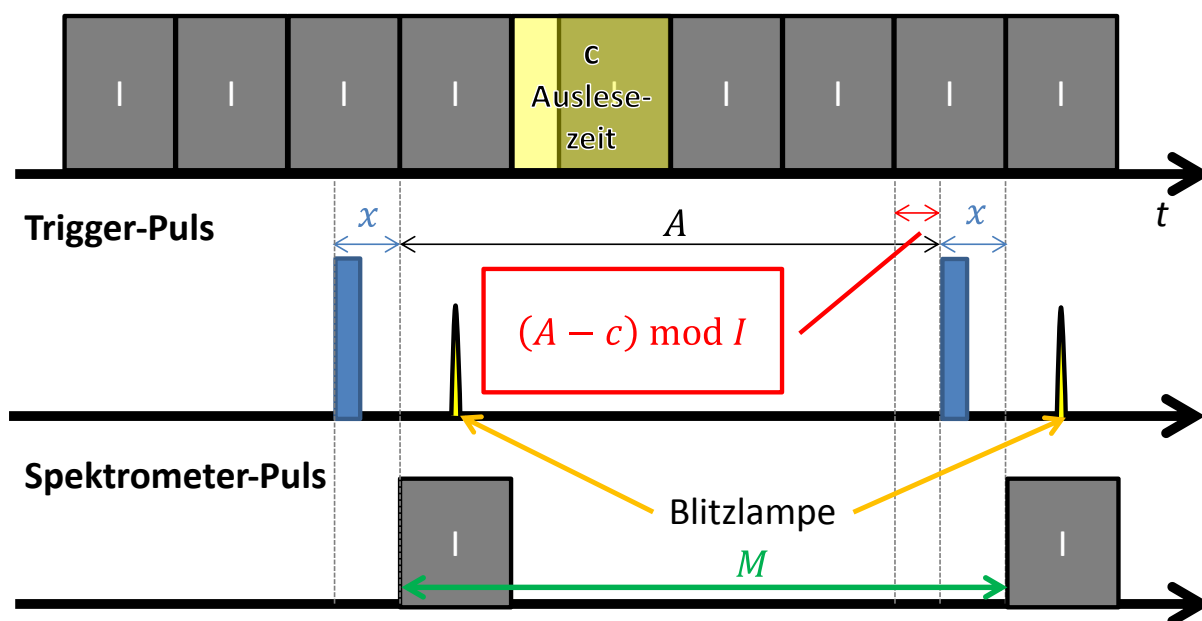
$$M = n \cdot I + c; n \in \mathbb{N} \quad (6.5)$$

M entspricht auch der Summe $x + A$, wobei x der zeitliche Abstand zwischen Triggerimpuls und Start der Integration und A die Zeit nach Integrationsbeginn, nach welcher der Mikrocontroller den nächsten Triggerimpuls an das Spektrometer senden muss, ist. In

³Laut Kundendienst war es in einer früheren Version des Qmini-Spektrometers noch möglich, hatte aber Nichtlinearitäten im Signal zur Folge.

Freilaufende Messung

$$x = I - (A - c) \bmod I$$

(a) $I < c$

Freilaufende Messung

$$x = I - A \bmod I$$

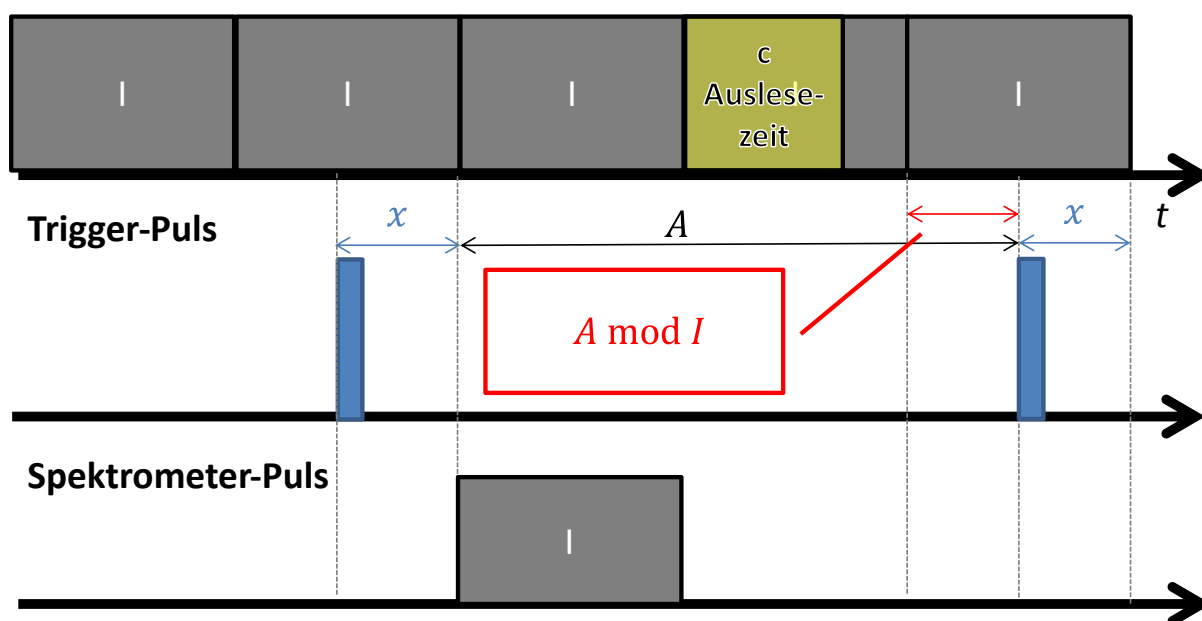
(b) $I > c$

Abbildung 6.16.: Veranschaulichung der Synchronisation vom Spektrometer mit dem Experiment. I ist dabei die gewählte Integrationszeit, A der zeitliche Abstand zwischen Integrationsbeginn und dem nächsten Trigger-Puls und x der Abstand zwischen Trigger-Puls und Integrationsbeginn. Der Spektrometer-Puls signalisiert das Integrationszeitfenster für das nächste aufgenommene Spektrum. (a) zeigt den Fall, dass die Integrationszeit I kürzer als die Auslesezeit c ist und (b) den Fall, dass I größer ist als c . In (a) wurde zur Veranschaulichung auch das Blitzlampensignal angedeutet. Während der Auslesezeit c (gelber Kasten) kann maximal ein Integrationszeitfenster beginnen. Daher verschiebt sich der Takt der freilaufenden Messung für den in (a) dargestellten Fall um die Zeit $c - I$.

Abbildung 6.16 sind diese beiden Zeiten entsprechend eingezeichnet. Für längere Integrationszeiten $I > c = 2.55 \text{ ms}$ ergibt sich damit aus Gleichung 6.4 der Zusammenhang in Gleichung 6.6.

$$x = I - A \bmod I \quad (6.6)$$

Für eine Integrationszeit I , die kürzer ist als die Auslesezeit $c = 2.55 \text{ ms}$, ergibt sich hingegen aus Gleichung 6.5 die notwendige Beziehung in Gleichung 6.7.

$$x = I - (A - c) \bmod I \quad (6.7)$$

Die Umformung von Gleichung 6.4 und 6.5 nach Gleichung 6.6 bzw. 6.5 ist im Abschnitt A.8.3.1 des Anhangs erklärt. In Abbildung 6.16 ist die Folge der Triggerimpulse mit den notwendigen Zeiten skizziert.

Da der Takt des Spektrometers und des Mikrocontrollers nicht perfekt synchron laufen, muss die Synchronisation regelmäßig erfolgen. Konkret wurde dies implementiert, indem der Mikrocontroller immer nach der Zeit A ausgehend vom Integrationsbeginn den Triggerimpuls für die nächste Messung an das Spektrometer sendet und mit einer eingestellten Verzögerung dann den Triggerimpuls für die Xe-Blitzlampe erzeugt, sodass der Lampenblitz innerhalb des Integrationsfensters liegt. Nur für drei Triggerimpulse und die zugehörigen Impulse für die Blitzlampe im Zeitbereich des Anregungspulses (mit Stern in Abb. 6.15 gekennzeichnet) erfolgt keine Synchronisation mit dem Spektrometer. Stattdessen wird hier die zeitliche Koordinierung allein vom steuernden Mikrocontroller übernommen. Es wird dadurch sichergestellt, dass der zeitliche Abstand zwischen dem Anregungslichtpuls und dem ersten Abfragelichtpuls genau dem gewünschten Messablauf entspricht. Andererseits kommt es dafür zu einer geringen zeitlichen Verschiebung von maximal wenigen Mikrosekunden zwischen Integrationsbeginn und Lampenpuls, weshalb die Integrationszeit entsprechend groß gewählt wird (z. B. 1.49 ms), sodass dies keinen Einfluss auf die Messung hat. Spätere Abfragetriggerimpulse, die synchronisiert mit dem Takt des Spektrometers erzeugt werden, können hingegen zu minimal abweichenden Zeiten aufgenommen werden. Bei einer Periode von 10 ms hat aber eine solche Abweichung von wenigen Mikrosekunden praktisch keinen Einfluss auf die Messung ($< 0.1 \%$).

6.5.5. Testmessungen

Zum Testen sollte die transiente Absorption einer entgasten Benzophenon-Lösung nach Anregung mit UV-Licht gemessen werden. Benzophenon hat eine Triplett-Ausbeute von

nahezu 100 % [107] und ist damit gut als Testverbindung zur Messung von transienten Zuständen im μs -Bereich geeignet. Als Anregungslichtquelle wurde zuerst eine 365-nm-LED (CUN66A1B von Seoul Viosys) mit einem Strom von bis zu 3 A bei verschiedenen Pulsbreiten getestet. Doch es konnte mit diesem Testaufbau kein signifikantes transientes Signal beobachtet werden. Anscheinend war die transiente Absorption des Triplett-Zustands im Vergleich zum Rauschen zu gering. Bei sehr langen Pulsdauern, die auch für die eigentliche zeitaufgelöste Messung zu lange wären, machte sich ein weiteres Problem des Aufbaus bemerkbar. Ändert sich nämlich die Temperatur der Lösung, z. B. durch Beleuchten, kann sich auch der Strahlenverlauf ändern, wodurch ein Teil des Lichts nicht detektiert wird und fälschlicherweise eine transiente Absorption suggeriert wird.

Um die Anregungsleistung zu erhöhen, wurde statt einer LED, die dritte Harmonische eines Nd:YAG-Lasers (355 nm) verwendet. Die für das Experiment ausgekoppelte Pulsenergie wurde dabei über das Q-Switch-Delay von 0.1 mJ bis 2 mJ variiert. Mit der verwendeten LED lassen sich hingegen mit einem Strom von 3 A und einer Pulsbreite von 1 μs nur Anregungsenergien, die um mindestens eine Größenordnung geringer sind erzeugen⁴. Längere Pulsdauern sind für schnelle Prozesse unpraktikabel und auch ein um eine Größenordnung höherer Strom durch die LED lässt sich nicht für einen dauerhaften Betrieb umsetzen.

In Abbildung 6.17a sind einzelne transienten Spektren jeweils nach dem Laserschuss für die verschiedenen Anregungsenergien dargestellt. Hier wird verdeutlicht, wie klein das Signal-Rausch-Verhältnis ohne Mittlung ist. Erst wenn mehrere Spektren beim gleichen Zeitpunkt aufgenommen und gemittelt werden, nimmt das Rauschen so weit ab, dass sich die Daten global fitten lassen. Neben dem Grundrauschen des Spektrometers, waren in dieser Messreihe auch die Fluktuationen im detektierten Weißlicht, hauptsächlich bedingt durch den Aufbau, etwas höher als die Schwankungen der integrierten Lampenintensität laut Datenblatt. Abbildung 6.17b zeigt zum Vergleich einen Schnitt durch eine einzelne Messung ohne Mittelung mit dem Streak-Kamera-Setup⁵. Die angegebenen Anregungsenergien der beiden Messaufbauten sind nicht direkt vergleichbar, da bei dem in dieser Arbeit beschriebenen Aufbau, die Energien vor dem letzten Spiegel und der Linse gemessen wurden und der Strahl deutlich größer als die Küvette aufgeweitet wurde und somit ein Teil des Lichtes nicht die Probe traf. Im Vergleich ist das Rauschen eines einzelnen Streak-Kamera-Bildes im 10- μs -Zeitfenster mit den gewählten Einstellungen in einem ähnlichen Bereich (vgl. Abb 6.17b). Die Standardabweichung des Rauschens der einzelnen Pixel eines Spektrums untereinander ist für die Messungen mit dem Qmini-Spektrometer etwa 3 mOD im Bereich von 400 bis 650 nm, im gleichen Bereich ist die Standardabweichung

⁴Die LED liefert ca. 1 W optische Leistung bei 0.5 A. Extrapoliert auf 3 A ergibt sich eine maximale Leistung von 6 W. Für eine Pulsdauer von 1 μs , ergibt sich daraus eine Pulsenergie von 6 μJ .

⁵aufgenommen von Marcel Fischer

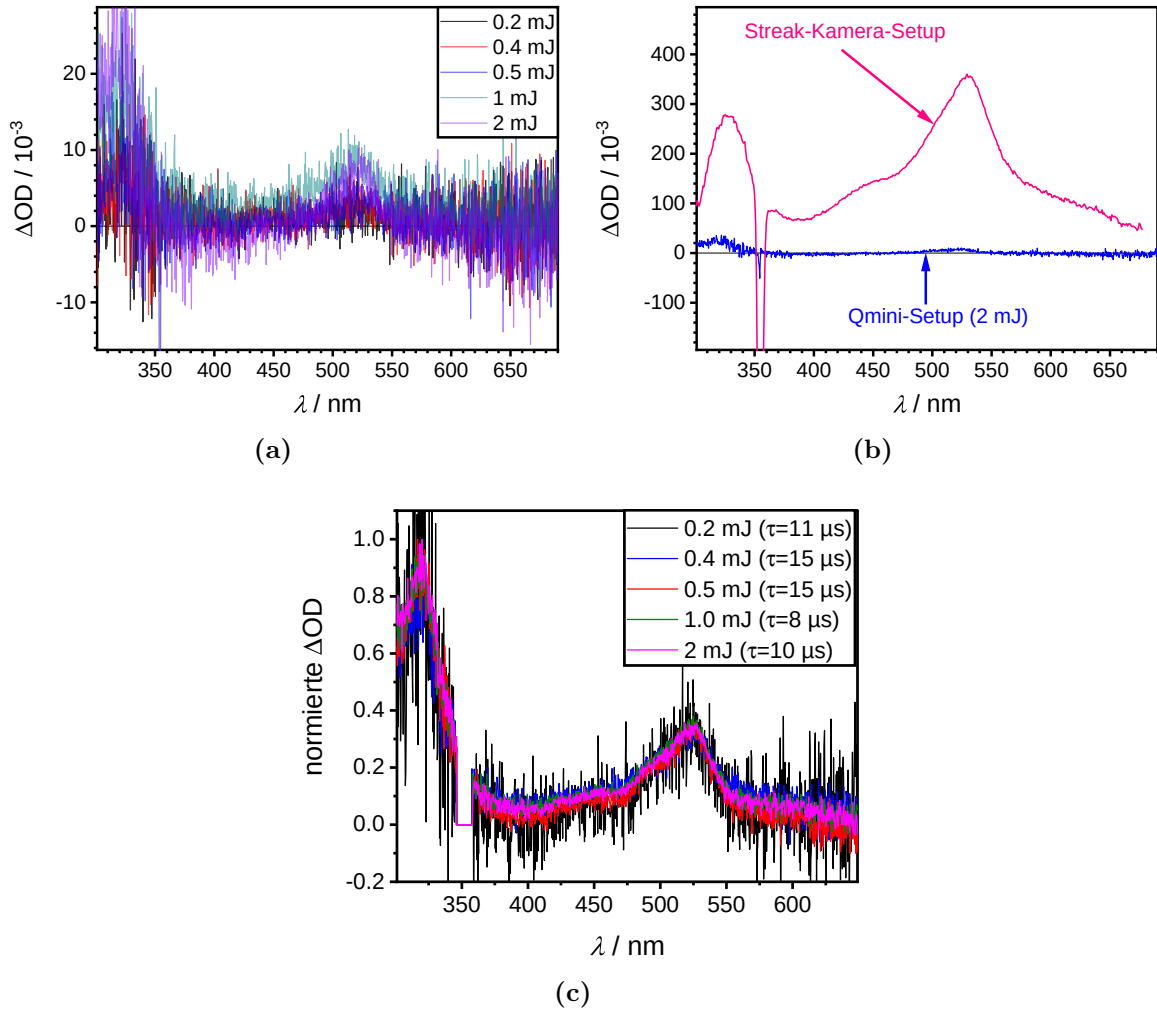


Abbildung 6.17.: Einzelne transiente Spektren von BP ($c = 3 \text{ mM}$) in entgastem ACN bei $t = 0$ (= max. TA-Signal). (a) aufgenommen mit dem in dieser Arbeit vorgestellten Testaufbau mit Qmini-Spektrometer bei verschiedenen Laserpulsenergien. (b) Vergleich mit einer Messung am Streak-Kamera-Setup [14] im 10- μs -Zeitfenster mit einer Anregungsenergie von 9.6 mJ. Die angegebenen Anregungsenergien sind nicht vergleichbar, da im Qmini-Aufbau der Anregungslichtstrahl deutlich größer als die Küvette war. (c) normierte DADS zu den Messungen am Qmini-Aufbau.

des Rauschens für das gezeigte Streak-Kamera-Spektrum ungefähr 2 mOD. Gleichzeitig bietet aber der Streak-Kamera-Aufbau den Vorteil, dass für einen Laserschuss nicht nur ein einzelnes Spektrum, sondern 512 Spektren aufgenommen werden. Um 512 Spektren bei einer Laser-Repetitionsrate von 10 Hz mit dem getesteten Qmini-Aufbau aufzunehmen, vergehen 51.2 s. Bei einer Mittelung von 100 Messreihen würde das einer Messdauer von über 85 Minuten entsprechen.

Für die Testmessungen wurden zwischen 10 (2 mJ) und 40 (0.2 mJ) Messungen gemittelt. In Anhang sind in Abbildung A.17 die zugehörigen Daten abgebildet. In Abbildung 6.17 sind die normierten DADS inkl. der zugehörigen Zeitkonstanten aus den monoexponentiellen globalen Fits dargestellt. Die Form der DADS sind für alle Messungen gleich, wobei erwartungsgemäß das Signal-Rausch-Verhältnis mit zunehmender Anregungsenergie steigt. Je höher die Anregungsenergie, desto wahrscheinlicher wird TTA und ein Fit mit einer einfachen Exponentialfunktion ist nicht mehr gerechtfertigt. Die erhaltenen Lebensdauern des monoexponentiellen Fits variieren von 8 μ s bis 15 μ s. Im Allgemeinen waren die mittels TA bestimmten Lebensdauern des Triplett-Zustands von BP wahrscheinlich wegen der höheren Anregungsenergien und den damit verbundenen zusätzlichen Prozessen deutlich kürzer als in der Emission (vgl. Abschnitt A.5 im Anhang).

6.6. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine neue Messsoftware für das Shimadzu UV-1800 UV/Vis-Spektralphotometer entwickelt und der Probenraum so modifiziert, dass sich verschiedene Messaufbauten für z. B. Beleuchtungsexperimente, temperaturkontrollierte Messungen oder spektroelektrochemische Messungen darin aufbauen lassen. Die Software ermöglicht es, zusammen mit der benutzten Hardware Messungen zu automatisieren. Dieser Aufbau wird bereits in anderen Projekten (z.B. [108, 109]) genutzt und lässt sich für verschiedene Anforderungen erweitern.

Außerdem konnten durch die Untersuchungen in dieser Arbeit mögliche Grenzen eines günstigen TA-Aufbaus (<3000 € für die Variante mit LEDs) zur Messung der transienten Absorption im μ s-Bereich aufgezeigt werden. So ist, um in annehmbarer Zeit zeitaufgelöste Spektren mit einem niedrigen Rauschlevel zu erhalten, neben einem mechanisch stabilen Aufbau, der mögliche Schwingungen entkoppelt, auch ein Spektrometer, das ein möglichst geringes Rauschen aufweist, notwendig. Solche Spektrometer sind zwar kommerziell erhältlich, aber deutlich kostenintensiver als die getesteten Qmini-Spektrometer von Broadcom. Für kurzlebige Spezies ist außerdem eine genügend hohe Anregungsenergie notwendig, die sich auch nur mit entsprechenden (Kosten)aufwand erreichen lässt. Günstige

1 - 5 W LEDs werden in vielen Fällen, im Gegensatz zur Fluoreszenzspektroskopie, dazu nicht ausreichen. Beim Einsatz z. B. eines Nd:YAG-Lasers sind die Pulsenergien in der Regel problemlos zu erreichen.

Durch den Einsatz eines rauschärmeren Spektrometers lässt sich aber der Aufbau in Kombination mit einem Laser zu einem flexiblen Experiment für die zeitaufgelöste Absorptionsmessung im Mikrosekunden- bis Stundenbereich weiterentwickeln. Für langsamere Prozesse im Millisekunden-Bereich ist dabei auch die Anregung durch eine LED in vielen Fällen ausreichend.

A. Anhang

A.1. Spektroelektrochemische Messungen von R6G^+

In Abbildung A.1 ist eine Spektroelektrochemie-Messung von R6G^+ in DMSO in einer Optically Transparent Thin-Layer Electrochemical (OTTLE)-Zelle dargestellt. Dabei wurde das Potential so gewählt, dass sich das Radikal bildet. Beim parallelen Beleuchten mit grünem Licht (grün hinterlegt in Abb. A.1) wird der Strom weniger negativ.

In der Literatur wurde bei Beleuchtung des hergestellten Radikals in ACN und DCM, in DMSO weniger stark beim Beleuchten mit blauem Licht oder Weißlicht, ein positiver Photostrom beobachtet, was als lichtinduzierter Strom durch Elektronenabgabe interpretiert wurde.[37]

In der gezeigten Messung ist auch zu erkennen, dass sich auch nach einiger Zeit bei angelegter Spannung (etwa 20 min) die deprotonierten Formen von R6G^+ bilden.

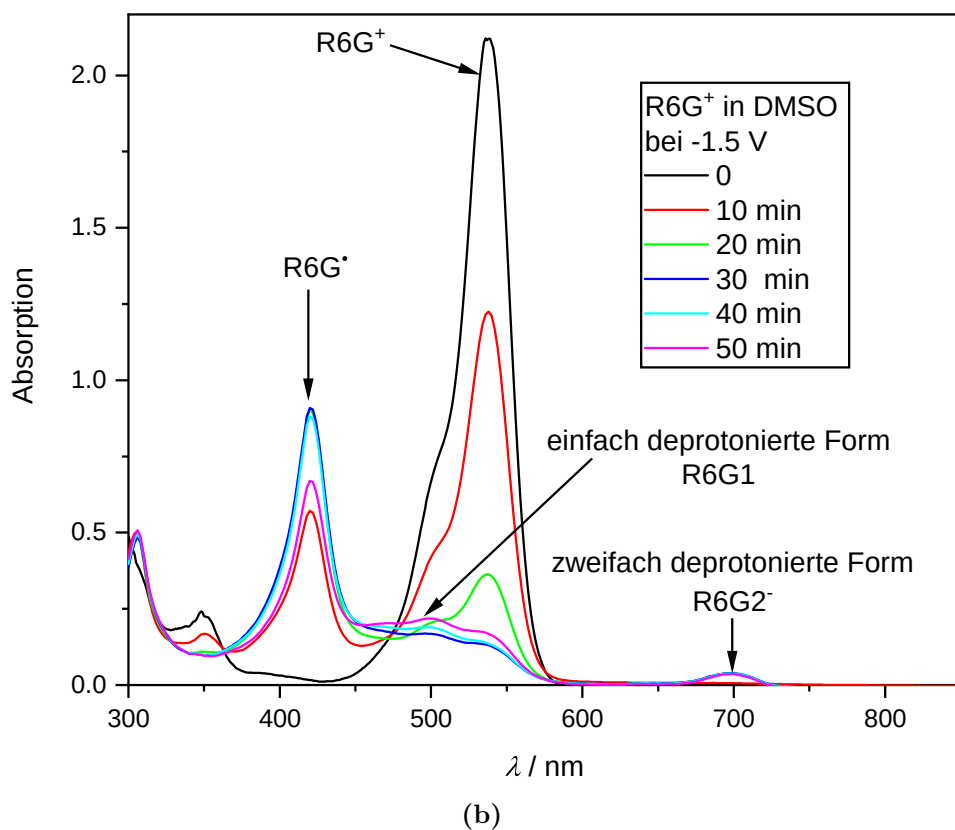
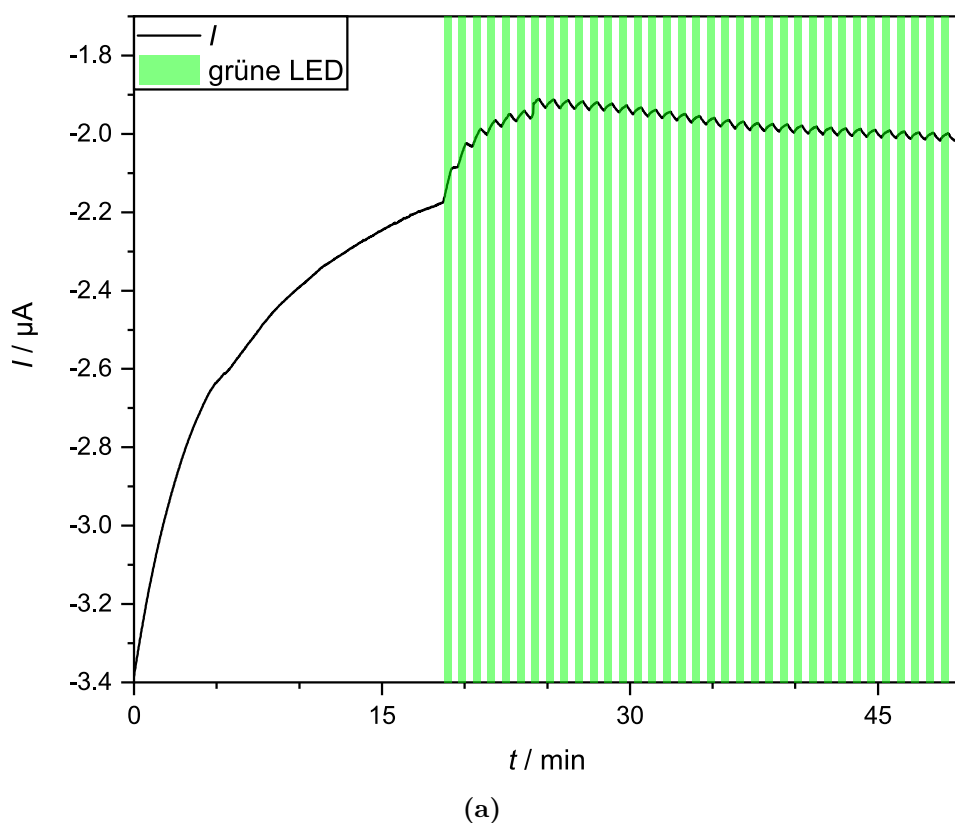


Abbildung A.1.: Spektroelektrochemie-Messung von R6G^+ in DMSO ohne zusätzliches Leitsalz mit einer OTTLE-Zelle (a) Stromverlauf: In den grün hinterlegten Zeiten wurde die Lösung mit einer grünen LED beleuchtet, wobei der Strom weniger negativ wurde. (b) Spektren, in denen neben der Radikalbildung bei späteren Zeiten auch die Entstehung der deprotonierten Formen zu erkennen ist.

A.2. Herleitung einer Gleichung für die Radikalbildungsrate in Abhängigkeit von der DIPEA-Konzentration

Im Folgenden soll eine Gleichung für die Radikalbildungsrate von $R6G^+$ in Abhängigkeit der DIPEA-Konzentration hergeleitet werden. In Abbildung A.2 sind die für die Herleitung wichtigsten Prozesse mit den zugehörigen Ratenkonstanten noch einmal schematisch skizziert.

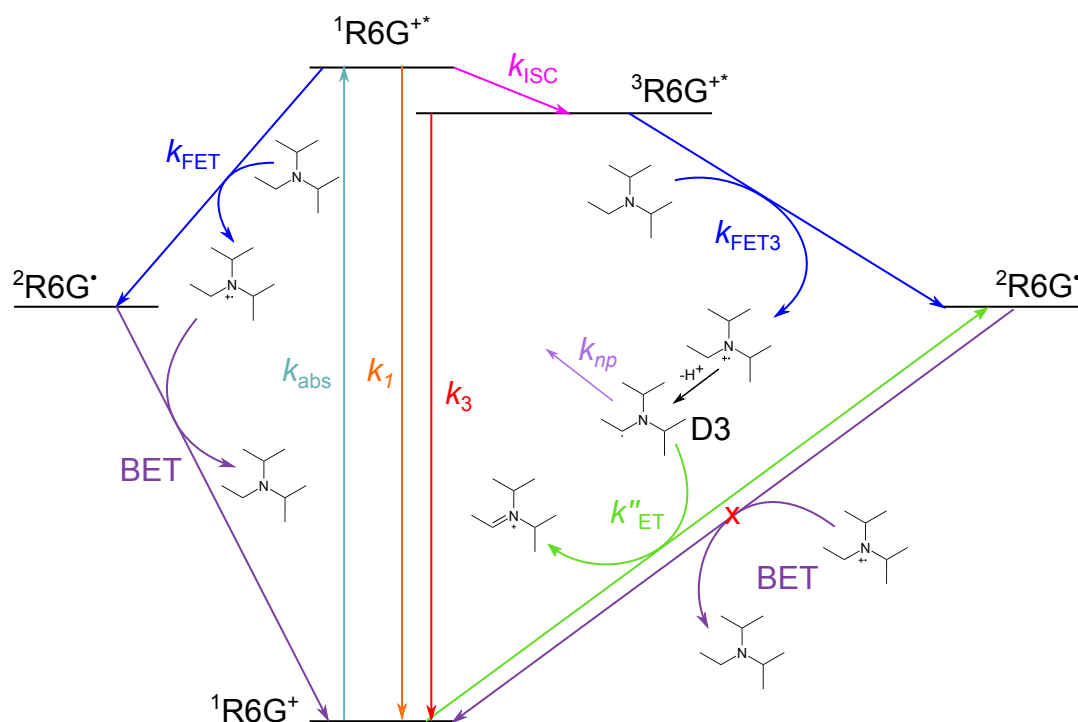


Abbildung A.2.: Schema der photochemischen Radikalerzeugung von $R6G^+$ mit DIPEA als Elektronendonator mit Bezeichnung der Ratenkonstanten. Dabei ist k_1 die Summe aus der radiativen Rate k_f , der nicht-radiativen Rate k_{nr} und der ISC-Rate k_{ISC} . Der dazu gezeichnete orange Pfeil entspricht der Fluoreszenz und der strahlungslosen Relaxation in den Grundzustand. k_3 bezeichnet die Summe aus der radiativen und nicht-radiativen Rate vom Triplett-Zustand in den Singulett-Zustand.

Die Konzentration im angeregten Singulett-Zustand $[1R6G^{+*}]$ wird einerseits durch die Anregung aus dem Grundzustand ($k_{abs}[1R6G^+]$), andererseits durch die Relaxierungsprozesse, wie Fluoreszenz (k_f), nicht-radiative Relaxation (k_{nr}), ISC (k_{ISC}) und den Elektronentransfer vom ED (k'_{FET}) bestimmt:

$$\frac{d[1R6G^{+*}]}{dt} = k_{abs}[1R6G^+] - (k_f + k'_{FET} + k_{nr} + k_{ISC})[1R6G^{+*}] \quad (A.1)$$

Dabei entspricht k'_{FET} dem Produkt $k_{\text{FET}}[\text{D1}]$, wobei $[\text{D1}]$ der Konzentration an DIPEA als ED entspricht, da es sich bei dem FET um einen bimolekularen Prozess handelt.

Im stationären Zustand, also unter konstanter Beleuchtung, ist die Konzentration im angeregten Zustand $[^1\text{R6G}^{+*}]$ konstant (Gleichung A.2).

$$\frac{d[^1\text{R6G}^{+*}]}{dt} = 0 \quad (\text{A.2})$$

Damit ergibt sich Gleichung A.3. Umgeformt auf $[^1\text{R6G}^{+*}]$ ergibt sich dann der Ausdruck in A.4.

$$k_{\text{abs}}[^1\text{R6G}^+] = (k_{\text{fl}} + k'_{\text{FET}} + k_{\text{nr}} + k_{\text{ISC}})[^1\text{R6G}^{+*}] \quad (\text{A.3})$$

$$[^1\text{R6G}^{+*}] = \frac{k_{\text{abs}}[^1\text{R6G}^+]}{k_{\text{fl}} + k'_{\text{FET}} + k_{\text{nr}} + k_{\text{ISC}}} \quad (\text{A.4})$$

Unter der Annahme, dass nur der Kanal über den Triplett-Zustand zur Radikalbildung beiträgt¹ und dass der FET auf $[^3\text{R6G}^{+*}]$ mit der effektiven Ratenkonstante k'_{FET3} abläuft, erhält man:

$$\frac{d[^2\text{R6G}^\bullet]_3}{dt} = k'_{\text{FET3}}[^3\text{R6G}^{+*}] + k''_{\text{ET}}[^1\text{R6G}^+][\text{D3}] \quad (\text{A.5})$$

Der zweite Summand berücksichtigt dabei die Bildung des Radikals durch Reduktion von R6G^+ im Grundzustand durch ein gebildetes neutrales DIPEA-Radikal (D3a und D3b in Schema 3.2) mit der Ratenkonstante k''_{ET} .

Für die Bildungsrate des reaktiven neutralen DIPEA-Radikals (D3) lässt sich die Gleichung A.6 aufstellen. Die Rate k_{np} berücksichtigt dabei, dass nicht jedes DIPEA-Radikal ein R6G^+ reduziert, sondern teilweise auch andere nicht produktive Nebenreaktionen ablaufen. Unter der vereinfachten Annahme, dass jedes DIPEA-Radikal auch ein R6G^+ im Grundzustand reduziert, k_{np} also vernachlässigbar klein ist, lässt sich A.5 im stationären Zustand zu A.7 vereinfachen.

$$\frac{d[\text{D3}]}{dt} = k'_{\text{FET3}}[^3\text{R6G}^{+*}] - k''_{\text{ET}}[^1\text{R6G}^+][\text{D3}] - k_{\text{np}}[\text{D3}] \quad (\text{A.6})$$

$$\frac{d[^2\text{R6G}^\bullet]_3}{dt} = 2 \cdot k'_{\text{FET3}}[^3\text{R6G}^{+*}] \quad (\text{A.7})$$

¹In $[^2\text{R6G}^\bullet]_3$ bezeichnet die tiefgestellte 3, dass nur die Radikalbildung über den Triplett-Zustand berücksichtigt wurde.

Aus der Differentialgleichung A.8 ergibt sich für den stationären Zustand Gleichung A.9. Dabei bezeichnet k_3 die Summe der radiativen und nicht radiativen Rate von $^3\text{R6G}^{+*}$ in den Grundzustand.

$$\frac{d[^3\text{R6G}^{+*}]}{dt} = k_{\text{ISC}}[^1\text{R6G}^{+*}] - (k'_{\text{FET3}} + k_3)[^3\text{R6G}^{+*}] \quad (\text{A.8})$$

$$\begin{aligned} \frac{d[^3\text{R6G}^{+*}]}{dt} &= 0 \\ k_{\text{ISC}}[^1\text{R6G}^{+*}] &= (k'_{\text{FET3}} + k_3)[^3\text{R6G}^{+*}] \\ [^3\text{R6G}^{+*}] &= \frac{k_{\text{ISC}}}{k'_{\text{FET3}} + k_3}[^1\text{R6G}^{+*}] \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

Wenn man die Konzentration (Gleichung A.4) des angeregten Singulett-Zustands in Gleichung A.9 einsetzt, ergibt sich ein Ausdruck für $[^3\text{R6G}^{+*}]$ (Gleichung A.10).

$$[^3\text{R6G}^{+*}] = \frac{k_{\text{ISC}}}{k'_{\text{FET3}} + k_3} \cdot \frac{k_{\text{abs}}[^1\text{R6G}^+]}{k_{\text{fl}} + k'_{\text{FET}} + k_{\text{nr}} + k_{\text{ISC}}} \quad (\text{A.10})$$

Wird dieser Ausdruck nun in Gleichung A.7 eingesetzt, ergibt sich, wie in Gleichung A.11 bis A.13 ausgeführt, der in Gleichung A.14 notierte Zusammenhang zwischen der Radikalbildungsgeschwindigkeit und der Konzentration an DIPEA [D1]. Dabei wurde auch der Reaktionspfad über den Singulett-Zustand mit der Effizienz α_{FET1} berücksichtigt. Die Effizienz der Bildung über den Triplett-Kanal wird mit α_{FET3} bezeichnet. Die Effizienz für diese beiden Kanäle ist dabei jeweils das Verhältnis aus der Menge an gebildetem langlebigem Rhodamin-Radikal und der Menge an insgesamt gebildetem Radikal, von dem auch ein Teil durch BET wieder sehr schnell rekombiniert. Mit k_1 wird dabei in der letzten Umformung die effektive Ratenkonstante der detektierbaren Fluoreszenz ($k_{\text{fl}} + k_{\text{nr}} + k_{\text{ISC}}$) bezeichnet.

$$\frac{d[^2\text{R6G}^\bullet]_3}{dt} = 2 \cdot k'_{\text{FET3}} \cdot \frac{k_{\text{ISC}}}{k'_{\text{FET3}} + k_3} \cdot \frac{k_{\text{abs}}[^1\text{R6G}^+]}{k_{\text{fl}} + k'_{\text{FET}} + k_{\text{nr}} + k_{\text{ISC}}} \quad (\text{A.11})$$

$$k'_{\text{FET}} = k_{\text{FET}}[\text{D1}] \text{ und } k'_{\text{FET3}} = k_{\text{FET3}}[\text{D1}] \quad (\text{A.12})$$

$$\frac{d[^2\text{R6G}^\bullet]_3}{dt} = 2 \cdot \frac{k_{\text{ISC}}}{1 + \frac{k_3}{k_{\text{FET3}}[\text{D1}]}} \cdot \frac{k_{\text{abs}}[^1\text{R6G}^+]}{k_{\text{fl}} + k_{\text{FET}}[\text{D1}] + k_{\text{nr}} + k_{\text{ISC}}} \quad (\text{A.13})$$

$$\begin{aligned}
\frac{d[{}^2\text{R6G}^\bullet]}{dt} &= 2 \cdot \alpha_{\text{FET3}} \cdot \frac{k_{\text{ISC}}}{1 + \frac{k_3}{k_{\text{FET3}}[\text{D1}]}} \cdot \frac{k_{\text{abs}}[{}^1\text{R6G}^+]}{k_{\text{fl}} + k_{\text{FET}}[\text{D1}] + k_{\text{nr}} + k_{\text{ISC}}} \\
&\quad + 2 \cdot \alpha_{\text{FET1}} \cdot \frac{k_{\text{abs}}[{}^1\text{R6G}^+]}{1 + \frac{k_{\text{fl}} + k_{\text{nr}} + k_{\text{ISC}}}{k_{\text{FET}}[\text{D1}]}} \\
&= 2 \cdot k_{\text{abs}}[{}^1\text{R6G}^+] \cdot \left(\frac{\alpha_{\text{FET3}} \cdot k_{\text{ISC}}}{1 + \frac{k_3}{k_{\text{FET3}}[\text{D1}]}} \cdot \frac{1}{k_{\text{FET}}[\text{D1}] + k_1} + \frac{\alpha_{\text{FET1}}}{1 + \frac{k_1}{k_{\text{FET}}[\text{D1}]}} \right)
\end{aligned} \tag{A.14}$$

Gleichung A.14 lässt sich auch mit den Quantenausbeuten des ISC Φ_{ISC} und des FET über den Singulett-Zustand Φ_{FET1} und den Triplett-Zustand Φ_{FET3} ausdrücken. Noch kompakter lässt sich die Formel mit den effektiven Quantenausbeuten $\Phi_{\text{ET1,eff}}$ und $\Phi_{\text{ET3,eff}}$ ausdrücken. Die effektiven Quantenausbeuten geben dabei an, welcher Anteil an Molekülen im S_1 - bzw. T_1 -Zustand langlebige Radikale bildet. Φ_{FET1} sowie Φ_{FET3} und somit auch $\Phi_{\text{ET1,eff}}$ und $\Phi_{\text{ET3,eff}}$ sind dabei von der DIPEA-Konzentration abhängig.

$$\begin{aligned}
\frac{d[{}^2\text{R6G}^\bullet]}{dt} &= 2 \cdot k_{\text{abs}}[{}^1\text{R6G}^+] \cdot \left(\frac{k_{\text{ISC}}}{k_{\text{FET}}[\text{D1}] + k_1} \cdot \frac{\alpha_{\text{FET3}} \cdot k_{\text{FET3}}[\text{D1}]}{k_{\text{FET3}}[\text{D1}] + k_3} + \frac{\alpha_{\text{FET1}} \cdot k_{\text{FET}}[\text{D1}]}{k_{\text{FET}}[\text{D1}] + k_1} \right) \\
&= 2 \cdot k_{\text{abs}}[{}^1\text{R6G}^+] \cdot (\Phi_{\text{ISC}} \cdot \alpha_{\text{FET3}} \cdot \Phi_{\text{FET3}} + \alpha_{\text{FET1}} \cdot \Phi_{\text{FET1}}) \\
&= 2 \cdot k_{\text{abs}}[{}^1\text{R6G}^+] \cdot (\Phi_{\text{ISC}} \cdot \Phi_{\text{ET3,eff}} + \Phi_{\text{ET1,eff}})
\end{aligned} \tag{A.15}$$

Für viele der Parameter von denen der Ausdruck für die Radikalbildung in Gleichung A.14 abhängt, sind gute Schätzungen mit Werten aus der Literatur bzw. Messwerten möglich. Dabei entspricht k_{FET} der Fluoreszenzlöschungskonstante von R6G^+ mit DIPEA. k_1 lässt sich aus der bestimmten Fluoreszenzlebensdauer berechnen. Für α_{FET1} wird ein sehr kleiner Wert erwartet, da in der fs-TA keine Radikalbildung aus dem Singulett-Zustand beobachtet werden konnte. In Tabelle A.1 sind zu den Konstanten Literaturwerte bzw. aus experimentellen Daten abgeleitete Werte dargestellt.

Im Folgenden soll zusammen mit den Parametern aus Tabelle A.1 die Gleichung A.14 an die Messwerte aus Abbildung 3.6a angepasst werden, da insbesondere α_{FET1} , k_{FET3} und der Proportionalitätsfaktor $k_{\text{abs}}[{}^1\text{R6G}^+]$ nicht genau bekannt sind. Bei den Messkurven wurde jeweils eine entgaste Lösung von R6G^+ in DMSO für eine Sekunde mit einer grünen LED beleuchtet. Zur Analyse wurden die Datenpunkte für die ersten sechs Sekunden nach Anregung gemittelt und auf die Absorbanz der Lösung vor dem Beleuchten normiert, um geringe Konzentrationsunterschiede an R6G^+ auszugleichen. Durch das Entgasen mittels

Tabelle A.1.: Werte für die aus der Fluoreszenzlebensdauer $\tau = 5$ ns berechnete Ratenkonstante k_1 , die Fluoreszenzlöschungskonstante k_{FET} , die Triplett-Ausbeute α_{ISC} ohne ET und die daraus berechnete ISC-Rate k_{ISC} , die aus der Triplett-Lebensdauer berechnete Rate k_3 , sowie eine grobe Abschätzung für den Term $k_{\text{abs}}[{}^1\text{R6G}^+]$, welcher der Anregungsrate des Rhodamin 6G durch Beleuchten entspricht.

Parameter	Wert	Quelle
k_1	0.2 (ns)^{-1}	(a)
k_{FET}	$2.6 \text{ (ns)}^{-1} \text{ M}^{-1}$	[37]
Φ_{ISC}	0.002	[38]
k_{ISC}	$0.4 \cdot 10^{-3} \text{ (ns)}^{-1}$	(b)
k_3	$0.5 \cdot 10^{-3} \text{ (ns)}^{-1}$	(c)
k_3	$1 \cdot 10^{-3} \text{ (ns)}^{-1}$	(d)
$k_{\text{abs}}[{}^1\text{R6G}^+]$	$\approx 0.1 \cdot 10^{-3} \text{ M s}^{-1}$	(e)

(a) berechnet aus der Fluoreszenzlebensdauer $k_1 = \tau^{-1}$, (b) $k_{\text{ISC}} = k_1 \cdot \Phi_{\text{ISC}}$, (c) [110] (wässrige Lösung), (d) [38] (ethanolische Lösung), (e) grob abgeschätzt aus der LED-Leistung und der Absorbanz der Lösung für die Messungen in Abbildung 3.6a.

freeze-pump-thaw Technik, mit dem in dieser Arbeit angewandten Vorgehen, werden jeweils auch geringe Mengen an Lösungsmittel und DIPEA, die an den Wänden der Küvette haften und dort nicht eingefroren werden, durch das Vakuum entfernt. Dadurch entstehen zusätzliche Konzentrationsschwankungen zwischen verschiedenen Lösungen. Für die Anpassungen wurde α_{FET3} auf 1 festgesetzt. Der Proportionalitätsfaktor $k_{\text{abs}}[{}^1\text{R6G}^+]$, sowie α_{FET1} und k_3/k_{FET3} wurden im Fit variiert. Die restlichen Parameter aus Tabelle A.1 wurden konstant gehalten. Die Messpunkte, sowie der berechnete Verlauf sind in Abbildung A.3 dargestellt. Für eine möglichst guten Fit an die Messdaten ergibt sich für den Proportionalitätsfaktor $2k_{\text{abs}}[{}^1\text{R6G}^+] = 9.4 \cdot 10^{-5} \text{ M s}^{-1}$, $\alpha_{\text{FET1}} = 0.059 \%$ und $k_3/k_{\text{FET3}} = 6.3 \cdot 10^{-4} \text{ M}$. Für eine zufriedenstellende Beschreibung der Messdaten durch die hergeleitete Gleichung muss auch zu einem Teil eine produktive Radikalbildung über den Singulett-Zustand berücksichtigt werden ($\alpha_{\text{FET1}} > 0$). Denn wird der gleiche Fit durchgeführt, wie zuvor diskutiert, aber mit dem Unterschied, dass α_{FET1} auf Null festgesetzt wird, ergibt sich die blau gepunktete Kurve in Abbildung A.3 (Fit-Ergebnis: $2k_{\text{abs}}[{}^1\text{R6G}^+] = 1.2 \cdot 10^{-4} \text{ M s}^{-1}$ und $k_3/k_{\text{FET3}} = 1.7 \cdot 10^{-3} \text{ M}$). In Abbildung A.3 ist als blaue Fläche der Anteil, welcher gemäß des berechneten Verlaufs über den Triplett-Zustand gebildet wird, und als grüne Fläche der Anteil, der über den Singulett-Zustand gebildet wird, dargestellt. Die maximale Radikalbildung ist für die abgeschätzten Parameter bei einer DIPEA-Konzentration von etwa 9 mM zu erwarten.

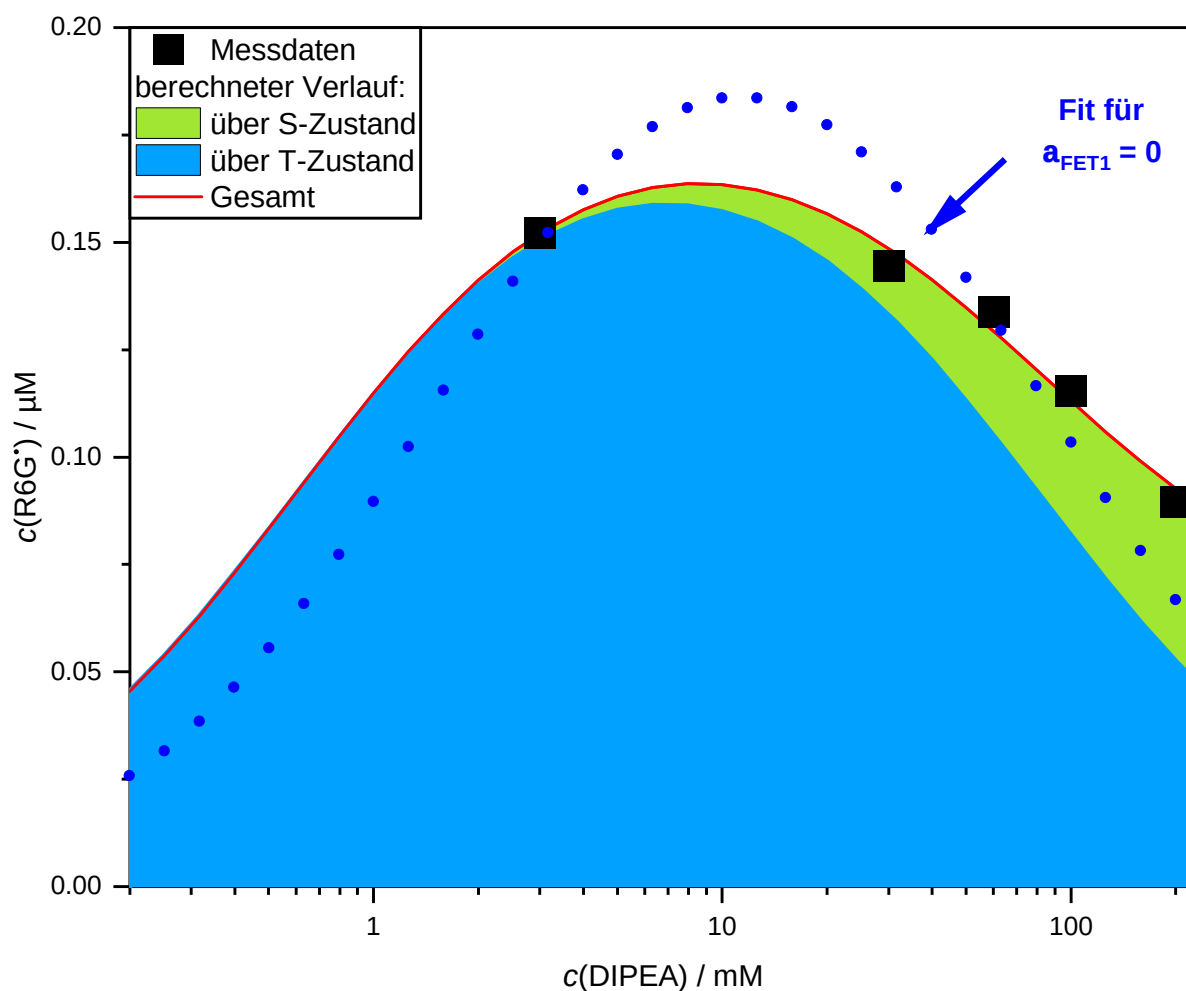


Abbildung A.3.: Radikalbildung in entgasteten R6G^+ -Lösungen in DMSO nach einer Sekunde Beleuchtung mit verschiedenen DIPEA-Konzentrationen. In Rot ist zusätzlich eine nach Gleichung A.14 angepasste Kurve dargestellt. Die grünen und blauen Bereiche verdeutlichen den Anteil des berechneten Verlaufs, welcher über den Singulett- bzw. den Triplett-Zustand gebildet wird. Die blau gepunktete Kurve entspricht einer Anpassung nach Gleichung A.14, bei der eine Bildung aus dem Singulett-Zustand nicht berücksichtigt wurde ($\alpha_{\text{FET1}} = 0$).

A.3. Multiexponentieller globaler Fit einer spektralen Verschiebung

Bei einem multiexponentiellen globalen Fit, wie er in dieser Arbeit für die Auswertung der Daten verwendet wurde, wird jeder Kinetikfunktion genau ein Spektrum zugeordnet. Der Fit beschreibt also die Änderung der Amplitude der einzelnen Spektren mit der Zeit. Ändert sich die Form des Spektrums kontinuierlich mit der Zeit, wie man es z.B. für Vibrationsabkühlung erwartet, so kann das nicht direkt durch den Fit beschrieben werden. Wird ein multiexponentieller globaler Fit auf eine solche spektrale Verschiebung angewandt, so wird die Verschiebung durch mindestens ein Spektrum beschrieben, dessen Form der Ableitung nach der Wellenlänge entspricht. Zur Veranschaulichung betrachten wir das zeitabhängige Spektrum $S(\lambda, t)$. $S(\lambda)$ soll ein zugehöriges stationäres Spektrum sein, das sich gemäß der Funktion $v(t)$ mit der Zeit verschiebt:

$$S(\lambda, t) = S(\lambda + v(t)) \quad (\text{A.16})$$

Da für den Fit das Spektrum unabhängig von der Zeit ist, werden im Folgenden die ersten beiden Terme der Taylor-Expansion von $T_S(\lambda_i)$ bei den einzelnen Wellenlängen λ_i betrachtet:

$$\begin{aligned} T_{S(\lambda_i)} &= S(\lambda_i) + \left. \frac{dS}{d\lambda} \right|_{\lambda_i} (\lambda - \lambda_i) + \dots \\ &= S(\lambda_i) + S'(\lambda_i)(\lambda - \lambda_i) + \dots \end{aligned} \quad (\text{A.17})$$

Daraus ergibt sich für $S(\lambda_i, t)$:

$$\begin{aligned} S(\lambda_i, t) &= S(\lambda_i + v(t)) = S(\lambda_i) + S'(\lambda_i)(\lambda_i + v(t) - \lambda_i) + \dots \\ &= S(\lambda_i) + S'(\lambda_i)v(t) + \dots \end{aligned} \quad (\text{A.18})$$

Ist $v(t)$ eine Exponentialfunktion $\Delta\lambda \exp(-kt)$, ergibt sich daraus für $S(\lambda_i, t)$:

$$S(\lambda_i, t) = S(\lambda_i) + S'(\lambda_i)\Delta\lambda \exp(-kt) + \dots \quad (\text{A.19})$$

In einem exponentiellen globalen Fit, würde sich also in erster Näherung $S'(\lambda_i)$ für das Spektrum mit der Zeitkonstante k ergeben. In dieser Notation würde $S(\lambda_i)$ dem Spektrum bei $t = \infty$ entsprechen. Je größer die Verschiebung ($\Delta\lambda$), desto größer ist auch die Amplitude.

Für eine negative Verschiebung also eine Verschiebung zu kürzeren Wellenlängen ergibt sich entsprechend ein Spektrum, das der negativen ersten Ableitung ähnelt.

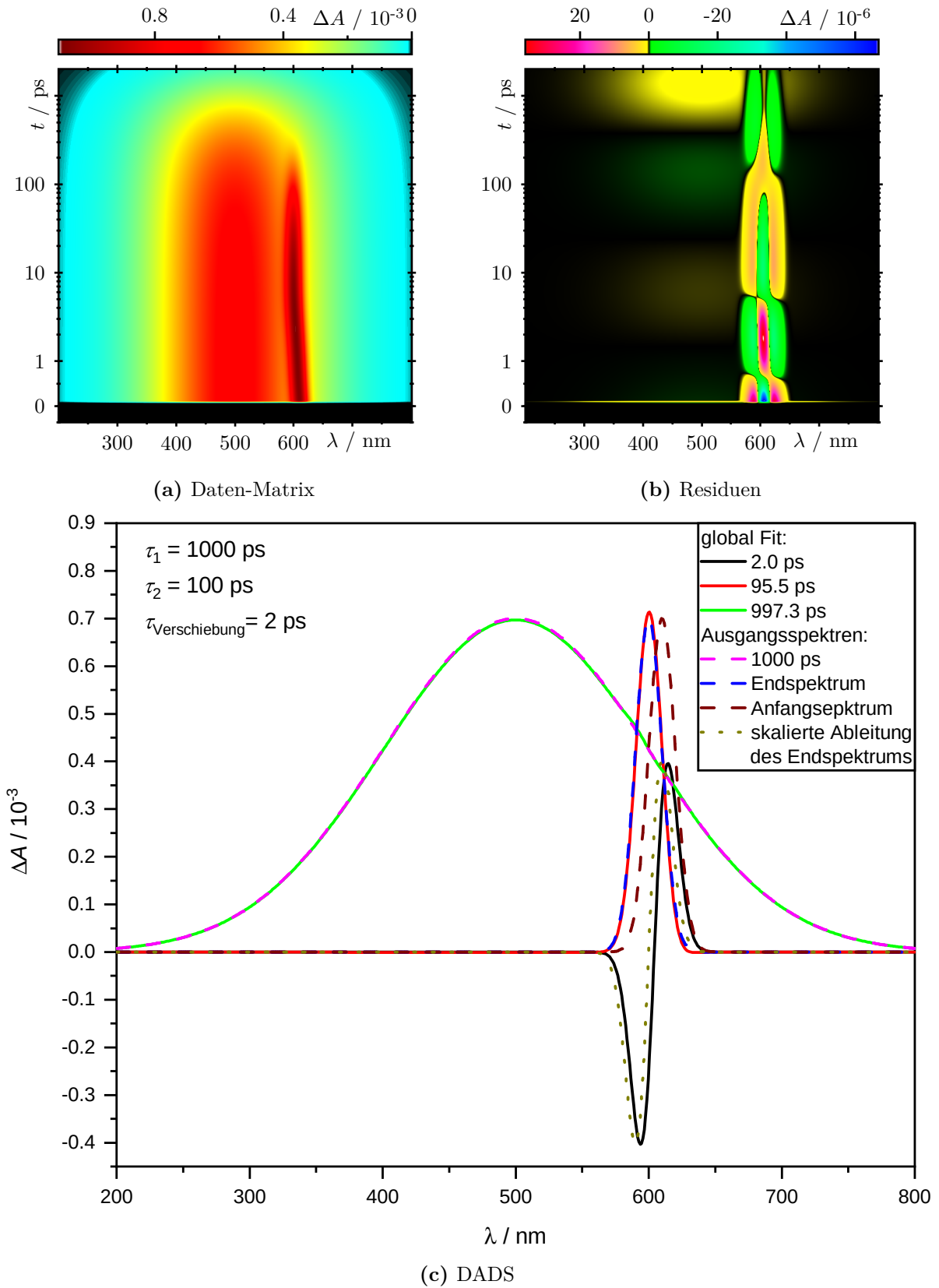


Abbildung A.4.: Simulierte exponentielle Verschiebung mit einer Zeitkonstante der Verschiebung von 2 ps. Die Lebensdauer der zwei Spektren beträgt 1000 ps für das breite Spektrum mit Maximum bei 500 nm und 100 ps für das schmale Spektrum, dessen Maximum sich von 610 nm auf 600 nm verschiebt. (a) simulierte Daten (b) Residuen (c) DADS aus multiexponentiellem globalem Fit, sowie gestrichelt die eigentlichen Spektren und die skalierte Ableitung.

Eine kontinuierliche Verschiebung des Spektrums ist ein künstlicher Extremfall, aber auch schon für einen Übergang von einem Spektrum $S_1(\lambda)$ in ein sehr ähnliches aber verschobenes Spektrum $S_2(\lambda) = S_1(\lambda - \Delta\lambda)$ mit monoexponentieller Kinetik $c(t) \propto \exp(-kt)$ (der andere „Extremfall“), ergibt sich ein DADS, dass der ersten Ableitung von $S_1(\lambda)$ ähnelt:

$$\begin{aligned} S(\lambda, t) &= S_1(\lambda) \exp(-kt) + S_2(\lambda)(1 - \exp(-kt)) \\ &= S_1(\lambda) \exp(-kt) + S_1(\lambda - \Delta\lambda)(1 - \exp(-kt)) \\ &= (S_1(\lambda) - S_1(\lambda - \Delta\lambda)) \exp(-kt) + S_1(\lambda + \Delta\lambda) \end{aligned} \tag{A.20}$$

Auch hier ergibt sich für eine negative Verschiebung entsprechend ein Spektrum, das der negativen Ableitung ähnelt.

Es gilt also allgemein, dass wenn ein Spektrum (ggf. über mehrere Zwischenschritte) in ein minimal verschobenes, aber ansonsten gleiches Spektrum mit exponentieller Kinetik übergeht, das DADS der Ableitung gleicht. In Abbildung A.4 wurde zur Veranschaulichung ein Datensatz mit einer Verschiebung erzeugt und anschließend ein multiexponentieller globaler Fit darauf angewandt. Das breite Spektrum mit Maximum bei 500 nm klingt ohne Verschiebung mit einer Lebensdauer von 1000 ps ab. Das schmale Spektrum mit einer Lebensdauer von 100 ps verschiebt sich während des Abklingens gemäß einer Exponentialfunktion mit einer Zeitkonstante von 2 ps um 10 nm ins Blaue.

A.4. Verzerrung der Datenmatrix beim Messen einer Kinetik mit einem scannenden Spektrometer

Wird eine zeitliche Änderung des Spektrums nicht einzeln bei einer Wellenlänge verfolgt, sondern soll für jeden Zeitpunkt das komplette Spektrum aufgenommen werden, bieten sich CCD- oder Diodenzeilenspektrometer an. Wird hingegen ein scannendes Spektrometer benutzt, kommt es zu einer Verzerrung der Datenmatrix, die bei der Interpretation der Daten berücksichtigt werden soll. Im Folgenden wird beispielhaft das Absorptionsspektrum $\epsilon(\lambda)$ einer einzelnen Komponente mit der Kinetik $c(t)$ betrachtet.

Wird das Spektrum für jeden Zeitpunkt komplett für alle Zeiten aufgenommen, ergibt sich eine unverzerrte Datenmatrix für die Absorption:

$$A(\lambda, t) = \epsilon(\lambda)c(t) \quad (\text{A.21})$$

Wenn aber ein scannendes Absorptionsspektrometer benutzt wird, das bei der Wellenlänge λ mit einer Verzögerung von $\Delta t(\lambda)$ im Bezug zu den einzelnen Zeitpunkt t_i misst, ergibt sich die Datenmatrix:

$$A^S(\lambda, t) = \epsilon(\lambda)c(t + \Delta t(\lambda)) \quad (\text{A.22})$$

Wenn die Scangeschwindigkeit bekannt ist, kann diese Verschiebung herausgerechnet werden oder ein spezieller Fit angewandt werden, der diese Verzerrung berücksichtigt. Ohne Korrektur berechnet sich der Unterschied zwischen gemessener Datenmatrix $A^S(\lambda, t)$ und der tatsächlichen Datenmatrix $A(\lambda, t)$ wie folgt:

$$A^S(\lambda, t) - A(\lambda, t) = \epsilon(\lambda)c(t + \Delta t(\lambda)) - \epsilon(\lambda)c(t) \quad (\text{A.23})$$

Wird für $c(t)$ eine Taylor-Expansion angewandt, ergibt sich daraus in erster Näherung:

$$\begin{aligned} \epsilon(\lambda)[c(t + \Delta t(\lambda)) - c(t)] &\approx \\ \epsilon(\lambda)\left[c(t) + \frac{\partial}{\partial t}c(t)(\Delta t(\lambda)) - c(t)\right] &= \\ \epsilon(\lambda)\left[\frac{\partial}{\partial t}c(t)(\Delta t(\lambda))\right] &= \\ \epsilon(\lambda)(\Delta t(\lambda))\frac{\partial}{\partial t}c(t) \end{aligned} \quad (\text{A.24})$$

Die Datenmatrix enthält also eine „zweite Komponente“ mit einem Zeitprofil, das näherungsweise der ersten Ableitung von $c(t)$ entspricht. Das zugehörige Spektrum ist $\epsilon(\lambda) \cdot \Delta t(\lambda)$.

In der SWZ sind alle Zeilen und Spalten von U bzw. V jeweils orthogonal zueinander. Daher erhält man aus der SWZ eine orthogonale Linearkombination der einzelnen Komponenten.

Ein Sonderfall sind exponentielle Kinetiken, z. B. $c(t) = c_0 \exp(-kt)$. In diesem Fall ergibt die Ableitung von $c(t)$ wieder eine Exponentialfunktion mit derselben Ratenkonstante k :

$$\frac{\partial}{\partial t} c(t) = -kc_0 \exp(-kt) \quad (\text{A.25})$$

Wird eine SWZ auf die Daten angewandt (oder auch ein monoexponentieller Fit), ergibt sich daher nur eine Kinetik, aber mit einem verzerrten Spektrum:

$$\epsilon(\lambda)(1 - k\Delta t(\lambda)) \quad (\text{A.26})$$

Ist die Änderung der Konzentration deutlich langsamer, als die Scanrate des Spektrometers, kann diese Abweichung ignoriert werden. Ist hingegen die Scanrate langsamer als die Konzentrationsänderung, sind die hier gemachten Näherungen nicht mehr gerechtfertigt.

A.5. Zeitaufgelöste Emissionsspektren von Benzophenon in Acetonitril

In Abbildung A.5 sind die DADS einer Messung der zeitaufgelösten Emission von BP ($c = 3$ mM) in entgastem ACN dargestellt. Die Lebensdauer war für diese Lösung mit $44.6 \mu\text{s}$ deutlich länger als für die Messungen der transienten Absorption mit ähnlich konzentrierten und entgasten Lösungen. Ein Grund für die verkürzten Lebensdauern bei höheren Anregungsenergien ist TTA. Während für die Emissionsmessung Anregungsenergien im Pikojoule-Bereich ausreichen, sind für Messung der transienten Absorption in der Regel Energien im Mikro- bis Millijoule-Bereich notwendig.

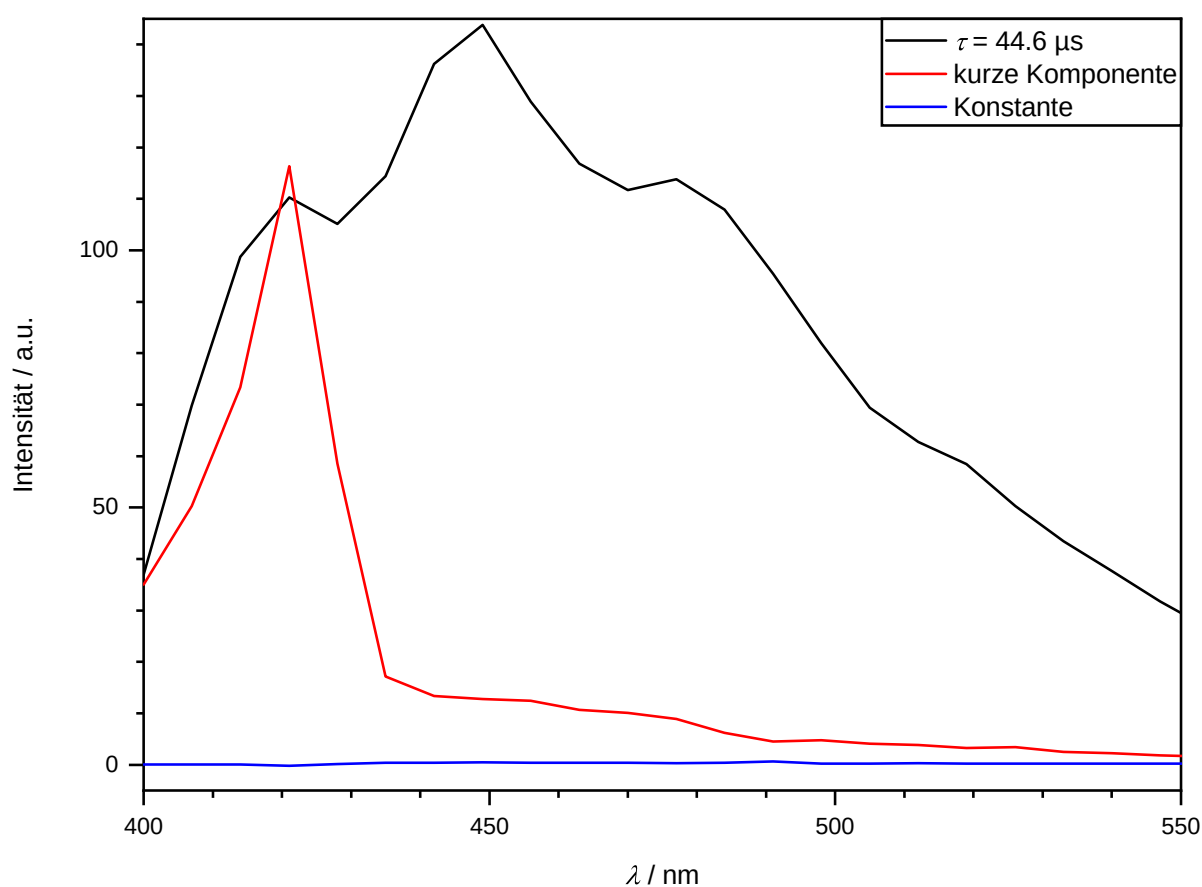


Abbildung A.5.: DADS von BP ($c = 3$ mM) in entgastem ACN. Das schwarze Spektrum entspricht der abklingenden Emission von BP. Die rote Kurve beschreibt u. a. das Ramansignal von ACN. Die blaue Kurve kompensiert Umgebungsstreu-licht und Dunkelsignal. ($\lambda_{\text{exc}} = 378$ nm)

A.6. Anhang Helicene

(Dieser Abschnitt bezieht sich auf Kapitel 4.)

Für die fs-TA-Messung wurden mithilfe des abgeschätzten Anteils an Grundzustandsspektrum in den DADS (vgl. Abb. 4.4) in Abbildung A.6 die SAS des S_1 und T_1 -Zustandes abgeschätzt. Dabei wurde für die Faktoren x und y aus Abbildung 4.4 die Werte $x = 47$ und $y = 55$ für NBBTP und $x = 35$ bzw. $y = 40$ für 6INBBTP angenommen, was jeweils einer Triplet-Ausbeute $\Phi_T = x/y$ von etwa 0.9 entspricht. In Abbildung A.7 sind zwei Abklingkurven bei 550 nm für eine Lösung von NBBTP in entgastem ACN dargestellt. Die erste Abklingkurve wurde mit der frisch angesetzten Lösung gemessen, die zweite Abklingkurve nach der Messung mehrerer Emissionsspektren. Dabei nahm die Phosphoreszenzlebensdauer von etwa 0.7 ms auf 0.8 ms zu. Ein Grund könnte sein, dass eine Verunreinigung in der Lösung durch das Beleuchten verbraucht wird. Zur Abschätzung des Verhältnisses von Fluoreszenz zu Phosphoreszenz-Intensität wurden in Abbildung A.8 die Flächen unter den Kurven bestimmt. Dabei ergibt sich etwa ein Verhältnis von 2 zu 1 für Fluoreszenz- zu Phosphoreszenz-Intensität. Die stationären Absorptionsspektren vor und nach der Messung der TA, deren Daten in Abbildung 4.10 gezeigt werden, sind in Abbildung A.9 dargestellt. Die Schnitte aus der TA-Messung einer entgasten NBBTP-Lösung in ACN auf einem 100- μ s-Zeitfenster mit verschiedenen Anregungsenergien sind in Abbildung A.10 dargestellt. Abbildung A.11 zeigt die resultierenden Energien eines relaxierten Gemetrie-Scan für NBBTP im T_1 -Zustand, bei dem der in Abbildung A.11b rot markierte C-C-Abstand variiert wurde. Beim Beleuchten von 6INBBTP mit UV-Licht bildet sich NBBTP und das abgespaltene Iod. Zum Vergleich ist in Abbildung A.12 das Absorptionsspektrum von molekularem Iod, gelöst in n-Heptan dargestellt. Die NMR-Spektren von 6INBBTP und NBBTP, das daraus hergestellt wurde, sind in Abb. A.13 dargestellt.

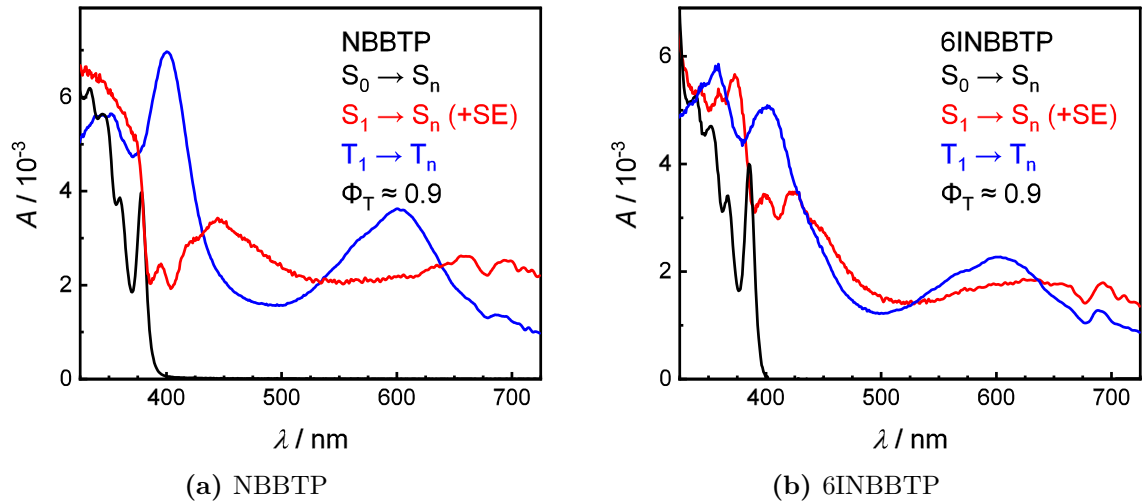


Abbildung A.6.: Aus der fs-TA-Messung von (a) NBBTP und (b) 6INBBTP in ACN abgeschätzte SAS: Grundzustandsspektrum aus der stationären Absorption (schwarz), Spektrum des S_1 -Zustands mit Anteil an SE (rot), Spektrum des T_1 -Zustands (blau). Die Spektren wurden für eine Triplett-Ausbeute von etwa 0.9 abgeschätzt.

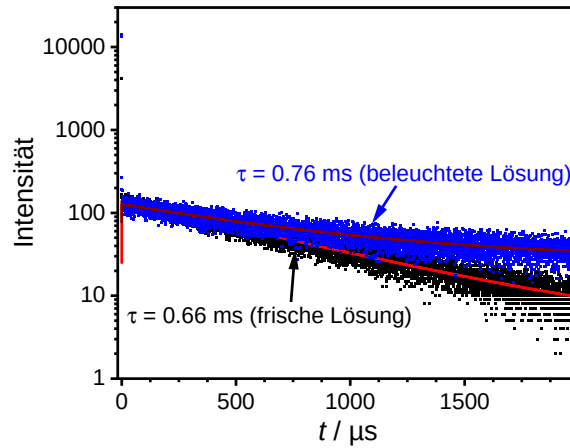


Abbildung A.7.: Phosphoreszenzabklingkurve ($\lambda_{\text{exc}} = 378 \text{ nm}$) bei 550 nm von NBBTP in ACN von einer frisch angesetzten Lösung (schwarz) und nach der Messung mehrerer Emissionsspektren (blau). Die durchgezogenen Linien (rot bzw. braun) entsprechen den gefitteten Abklingkurven. Bei der blauen Kurve erreichte etwas mehr Umgebungslicht den Detektor, wodurch die Nulllinie angehoben wurde.

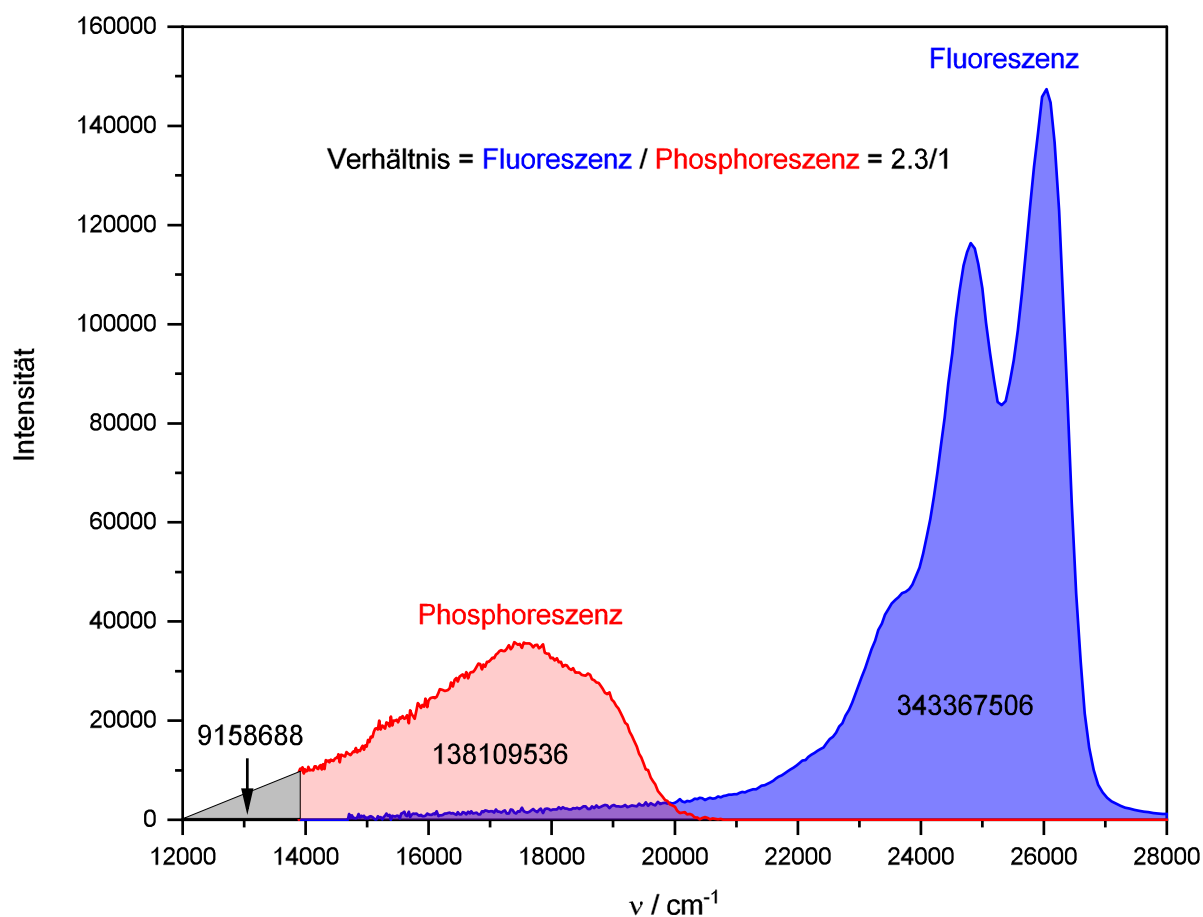


Abbildung A.8.: Das Verhältnis zwischen Phosphoreszenz (rot) und Fluoreszenz (blau) lässt sich aus den Flächen unter den Emissionsspektren abschätzen. Dazu wurden die Spektren durch Multiplikation mit λ^2 auf eine Wellenzahlenachse skaliert [10]. Das Phosphoreszenzspektrum wurde im roten Spektralbereich linear extrapoliert (graues Dreieck). Die bestimmten Flächen sind jeweils angegeben. Es ergibt sich ein Verhältnis von 2.3 zu 1 für Fluoreszenz- zu Phosphoreszenz-Intensität. Die zugehörigen Phosphoreszenzabklingkurven sind in Abbildung A.7 dargestellt.

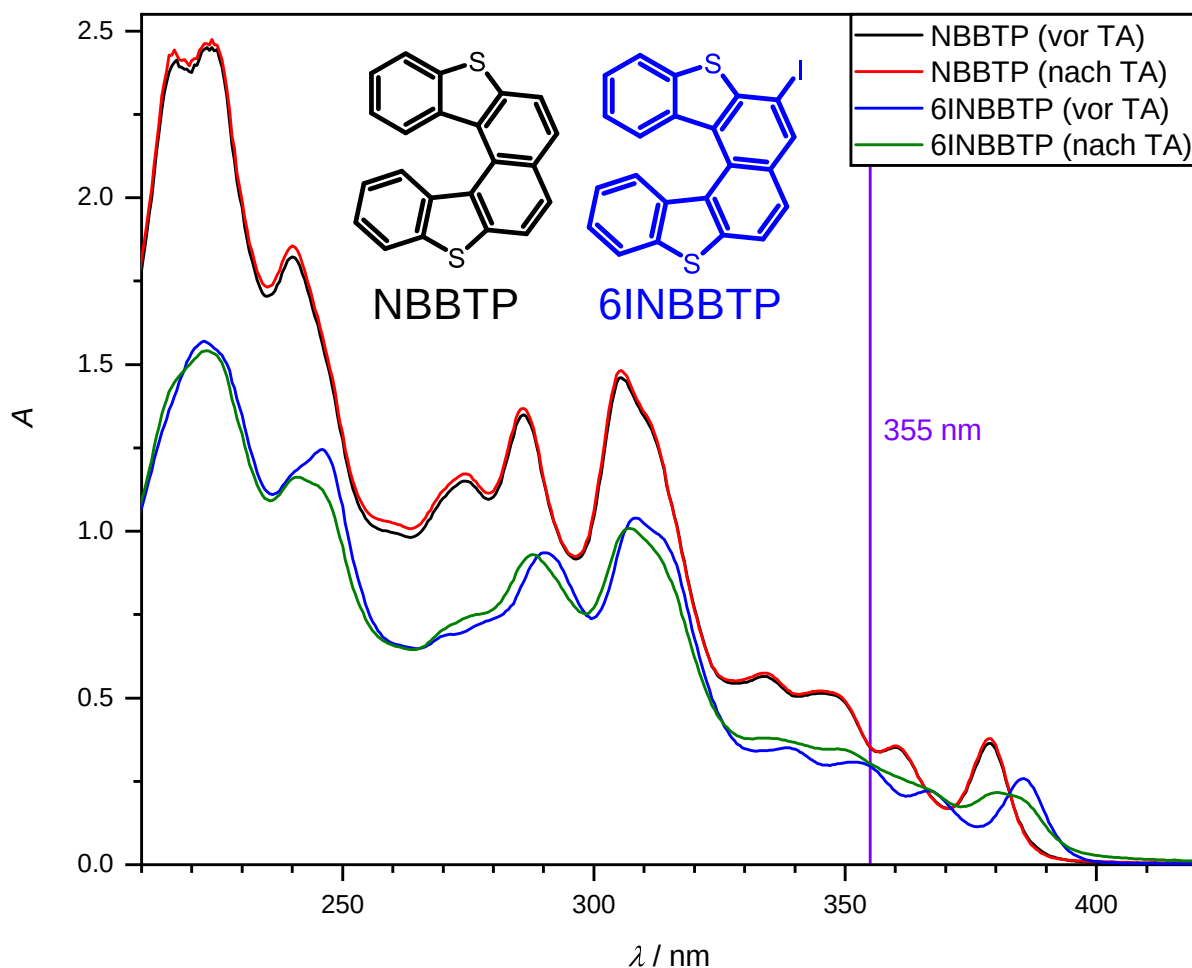


Abbildung A.9.: Absorptionsspektren von NBBTP (schwarz bzw. rot) und 6INBBTP (blau bzw. grün) in entgastem ACN vor und nach einer TA-Messung am Streak-Kamera-Setup. Die zugehörigen TA-Daten sind in Abbildung 4.10 dargestellt. Für die Probe mit 6INBBTP ist dabei auch eine Umsetzung zu NBBTP erkennbar. Zusätzlich ist die Anregungswellenlänge von 355 nm (dritte Harmonische des Nd:YAG-Lasers) eingezeichnet.

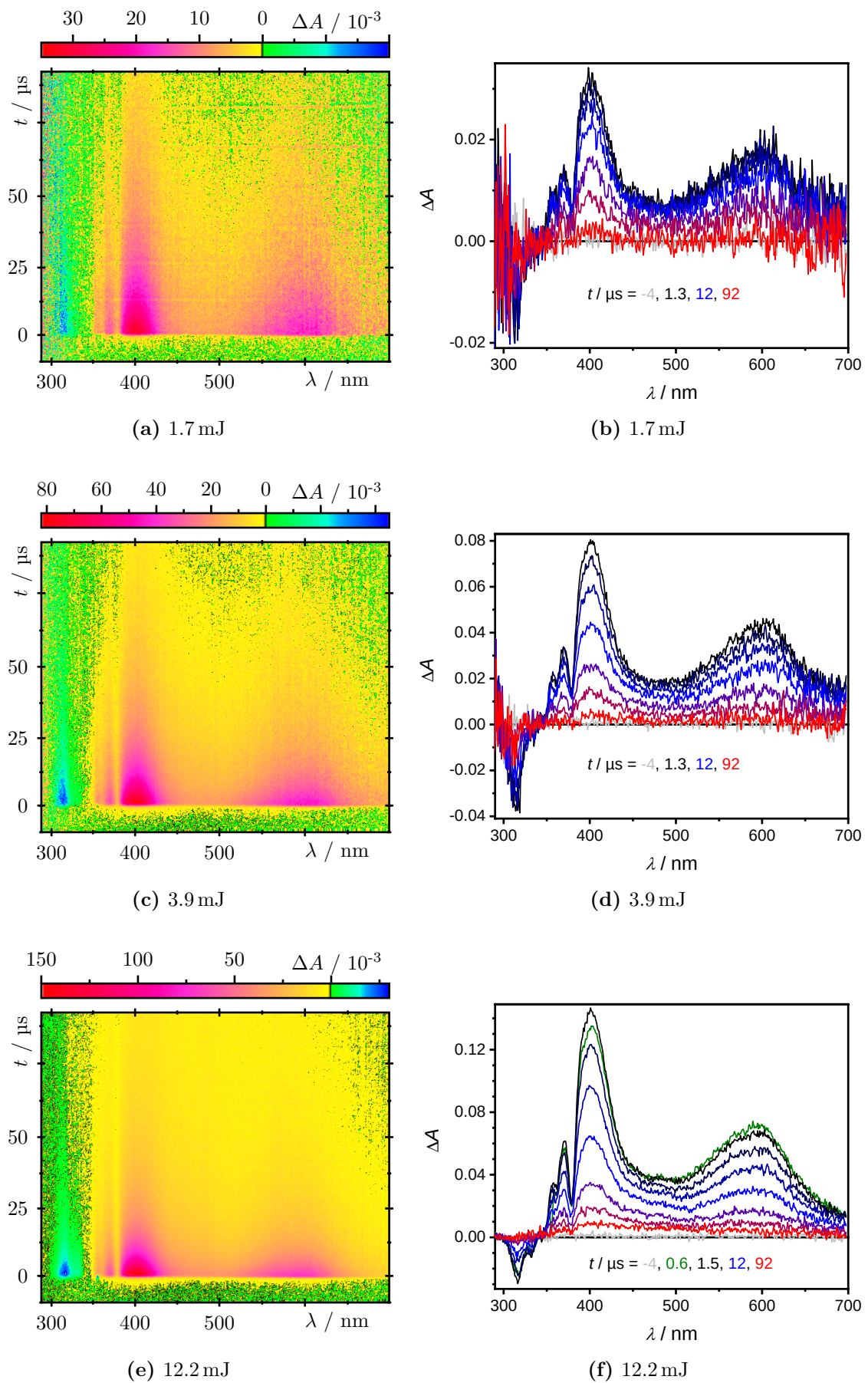


Abbildung A.10.: Schnitte der transienten Absorptions-Messungen von NBBTP in entgastem ACN bei verschiedenen Anregungsenergien (jeweils angegeben). ($\lambda_{\text{exc}} = 355 \text{ nm}$)

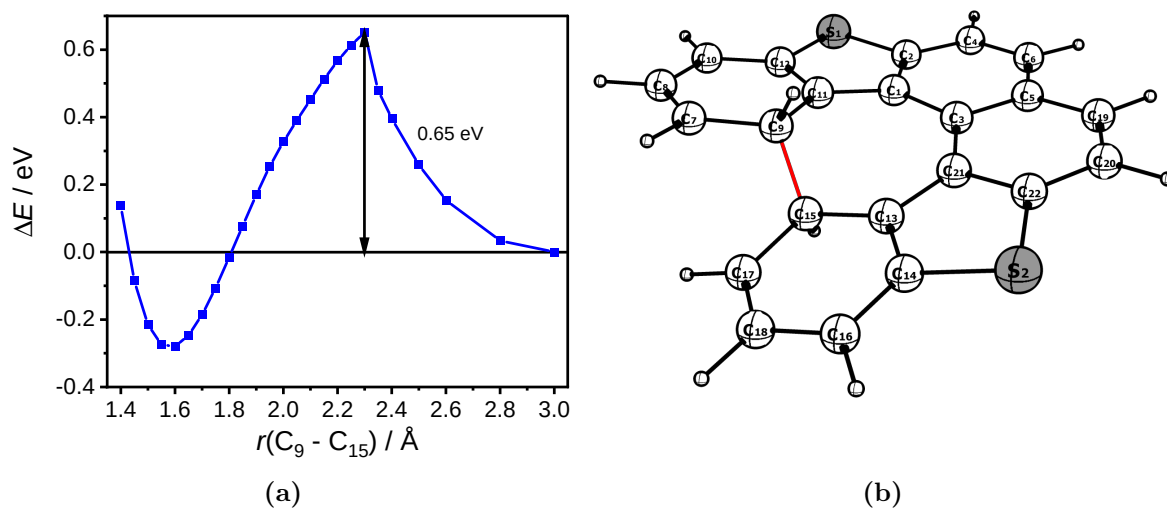


Abbildung A.11.: Für den T_1 -Zustand von NBBTP wurde ein relaxierter Geometrie-Scan (DFT/B3LYP/def2-TZVP(-f)) unter Variation des in (b) rot markierten C-C-Abstands durchgeführt. Hier sind die resultierenden Energien bezüglich der Energie bei $r(\text{C}_9 - \text{C}_{15}) = 3 \text{ \AA}$ in (a) dargestellt. (b) zeigt die optimierte Geometrie im T_1 -Zustand für das Minimum mit dem verringerten C-C-Abstand $r(\text{C}_9 - \text{C}_{15}) = 1.58 \text{ \AA}$.

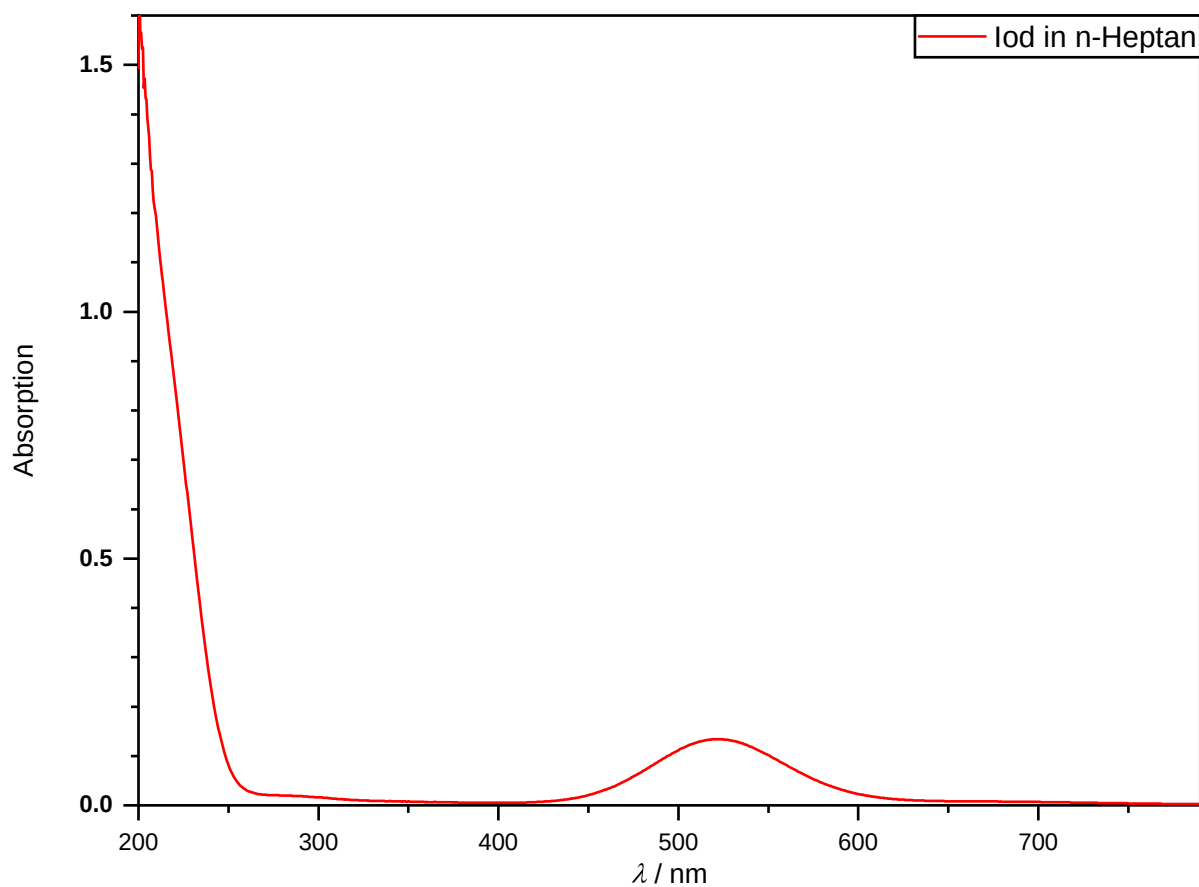
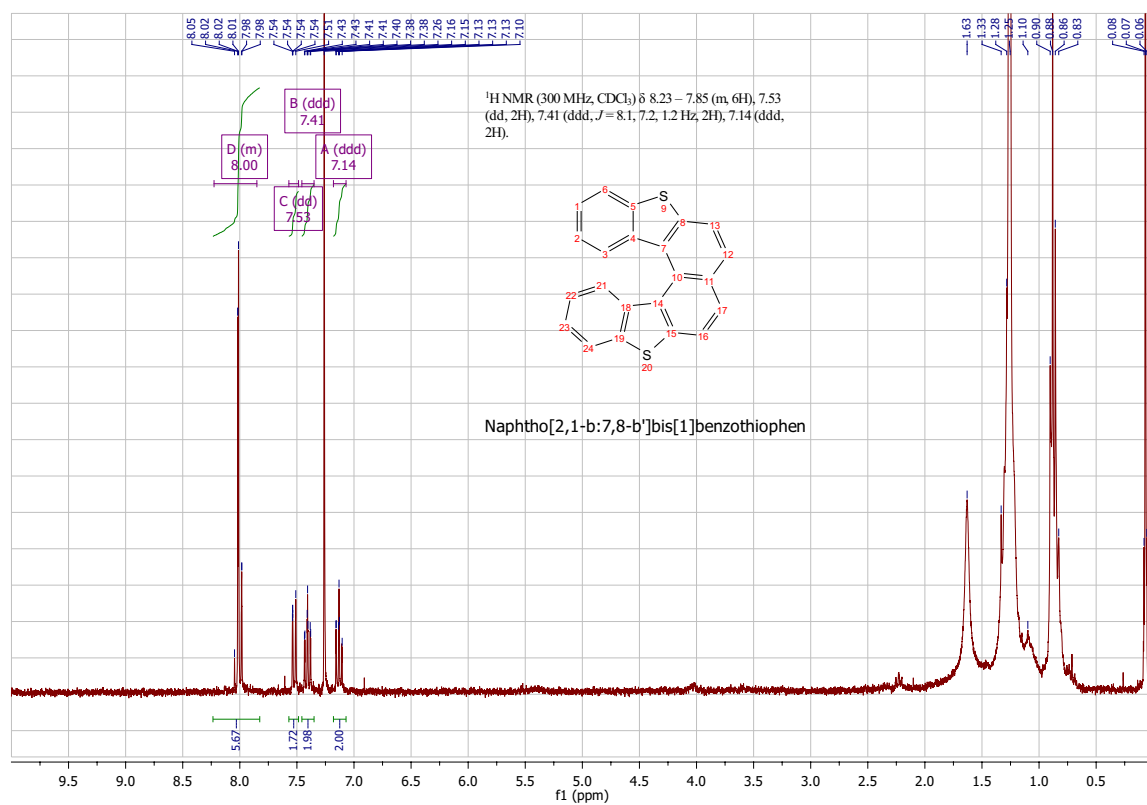
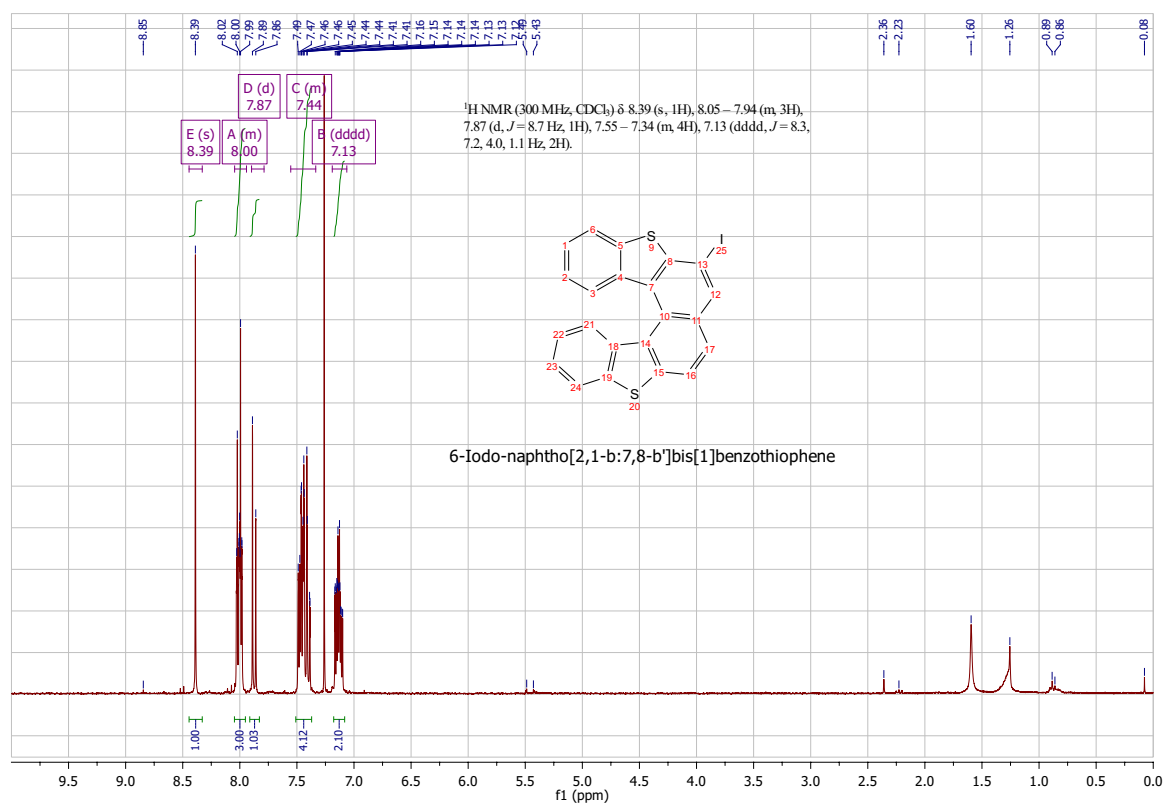


Abbildung A.12.: Absorptionsspektrum von Iod in n-Heptan.



(a)



(b)

Abbildung A.13.: ¹H-NMR Spektren von (a) NBBTP und (b) 6INBBTP in deuteriertem Chloroform.

A.7. Anhang Sensibilisierte Photolyse von Mo(CO)_6

(Dieser Abschnitt bezieht sich auf das Kapitel 5.)

Zusätzlich zu den im Haupttext in Abbildung 5.7 gezeigten Daten der schrittweisen Beleuchtung einer Mo(CO)_6 -Lösung mit 2,2'-bipy und BP in ACN sind in Abbildung A.14 die Messdaten einer weiteren Beleuchtungsreihe dargestellt.

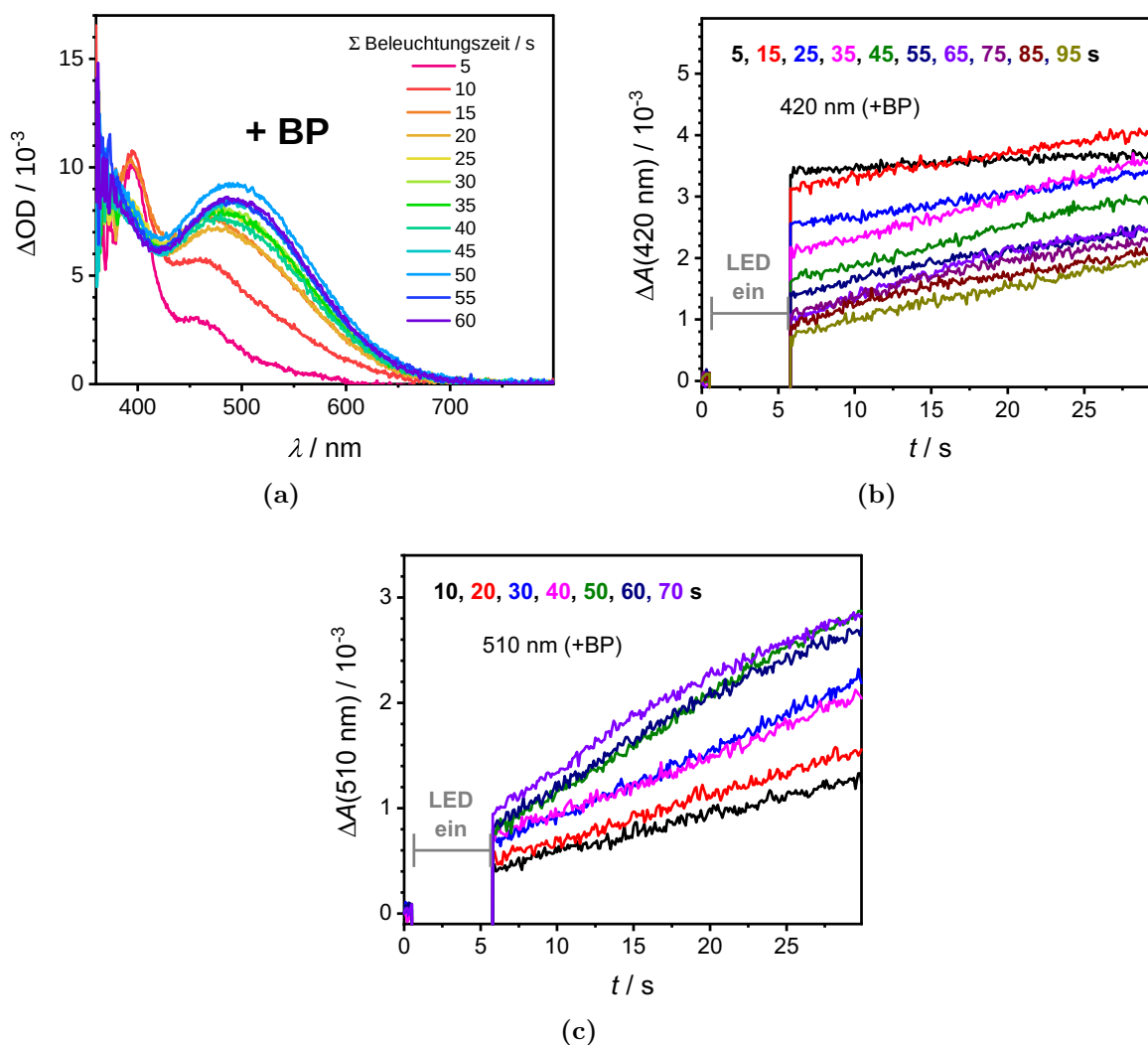


Abbildung A.14.: Schrittweise Beleuchtung (5 s; 385 nm) einer Mo(CO)_6 -Lösung mit 2,2'-bipy ($c(\text{Mo(CO)}_6) = c(\text{bipy}) = 2 \text{ mM}$) und BP ($c = 10 \text{ mM}$) in ACN. (a) Differenzspektren (Differenz zwischen vorherigen Spektrum und Spektrum nach der aktuellen Beleuchtung). (b) und (c) zugehörige zeitliche Änderung der Absorption nach der Beleuchtung abwechselnd bei 420 nm und 510 nm.

A.8. Shimadzu UV-1800 und Aufbau zur Messung der transienten Absorption im μ s-Bereich

A.8.1. Weiteres Bild des umgebauten Spektrometers

Abbildung A.15 zeigt ein Foto des Spektrometers Shimadzu UV1800 mit umgebauten Probenraum.

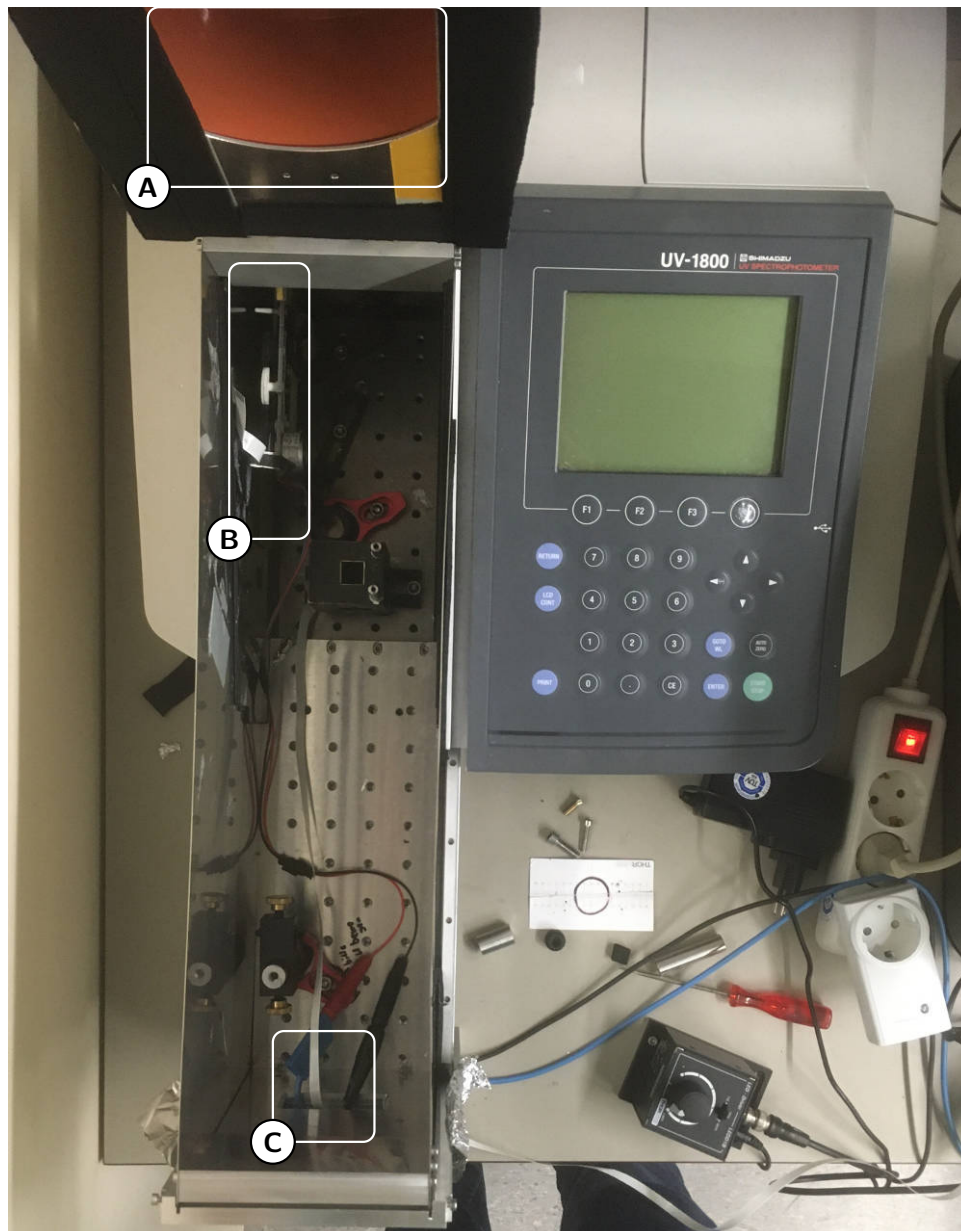


Abbildung A.15.: Shimadzu UV1800 Spektrometer mit umgebauten Messraum. (A) Zusätzliche Öffnung im Deckel für z. B. lange Küvette (B) eingesetzter Shutter (C) Kabeldurchführung.

A.8.2. Steuerung eines Shimadzu UV-1800 mit eigener Software

Das Shimadzu UV-1800 Spektrometer lässt sich mittels Computer steuern. Dazu muss das Gerät über USB mit dem Computer verbunden sein und sich im „PC Control“-Modus befinden. Ein Treiber von Shimadzu stellt einen virtuellen COM-Port bereit. (vgl. Handbuch [101])

A.8.2.1. Protokoll

Die Grundlagen des Protokolls sind im Handbuch [101] beschrieben, sollen aber der Vollständigkeit halber auch hier wiedergegeben werden. Die Kommunikation erfolgt als ASCII-Text. Der PC (Personal Computer) und das Spektrometer können zwischenzeitlich jeweils die Rolle des Masters (M) einnehmen, also derjenige sein, der die Daten oder Befehle sendet. Der jeweils andere ist dann Slave (S). Die zusätzlich zu den Befehlen notwendigen Steuerzeichen sind in Tabelle A.2 zusammengefasst.

Es gibt zwei verschiedene Arten von Befehlen:

- A Schreibbefehle: Ändern die Einstellungen des Spektrometers. (Protokoll A)
- B Lesebefehle: Fragen Daten vom Spektrometer ab bzw. lösen Messungen aus. (Protokoll B, wenn nur ein einzelner Wert empfangen wird und B' wenn mehrere Werte empfangen werden.)

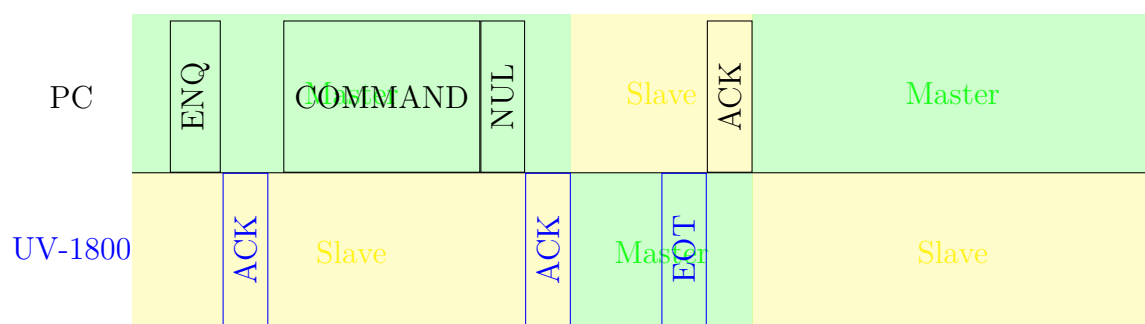
Der zeitliche Ablauf der Befehle ist in Abbildung A.16 dargestellt: Der PC beginnt jeweils die Kommunikation mit ENQ, worauf das Spektrometer mit ACK antwortet. Der PC ist dabei zuerst Master (grün hinterlegt in Abb. A.16) und das Spektrometer UV1800 Slave. Dann folgt der eigentliche Befehl, der mit NUL abgeschlossen wird. Daraufhin bestätigt das Spektrometer mit ACK und führt den Befehl aus. Fragt der Befehl keine Daten vom Spektrometer ab (=Protokoll A), so meldet das Spektrometer nur EOT, nachdem der Befehl durchgeführt wurde. Verlangt der Befehl jedoch eine Antwort (=Protokoll B für einen Datenwert bzw. B' für mehrere Daten), so sendet das Spektrometer ENQ und wird zum Master. Der PC muss das wieder mit ACK quittieren. Dann wird vom Spektrometer ein Datenpunkt übertragen. NUL dient dabei wieder als Abschlusszeichen. Den Empfang jedes Datenwerts hat der PC mit ACK zu bestätigen. Wurden alle Daten übertragen, übermittelt das Spektrometer EOT, was wieder durch ein ACK vom PC zu bestätigen ist.

Die Befehle, wie sie die UVProbe-Software nutzt, sind etwas verschieden von denen im Handbuch angegeben. Für die Befehle der UVProbe-Software ist auch jeweils eine Prüfsumme zu übermitteln. Konkret sind die Befehle wie folgt aufgebaut:

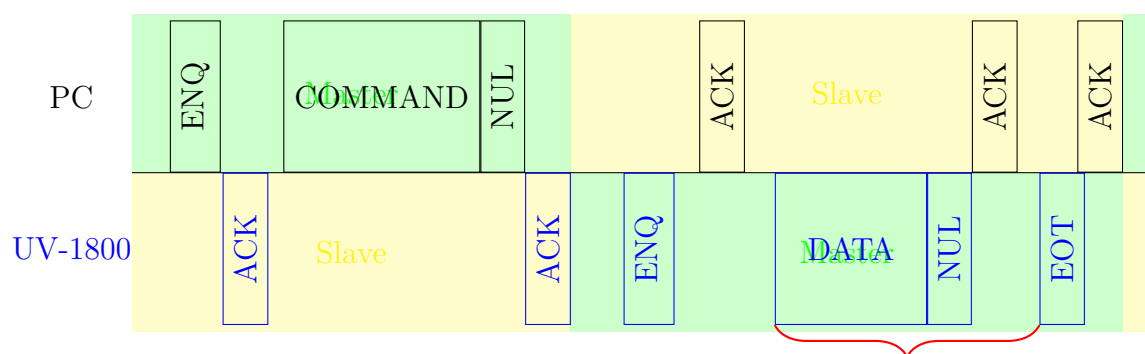
Am Anfang steht ein Zeichen, das für jeden Befehl eindeutig ist (z. B. „W“ mit Argument

um eine bestimmte Wellenlänge anzufahren). Falls für den Befehl noch zusätzliche Argumente übermittelt werden müssen (z. B. Wellenlänge), werden diese der Reihe nach angehängt. Dabei ist zu beachten, dass das Spektrometer Wellenlängenangaben als Ångström in Hexadezimalschreibweise (immer noch in ASCII kodiert) erwartet. Für die Wellenlänge 420 nm müsste also die Zeichenkette „1068“ übertragen werden. Am Ende wird dann noch die Prüfsumme als einzelnes Zeichen angehängt. Zur Berechnung der Prüfsumme werden die einzelnen Bytes des Befehls aufsummiert und dann mit 0x7F UND-verknüpft und anschließend mit 0x40 ODER-verknüpft. In dieser Arbeit werden Zahlenwerte in Hexadezimalschreibweise mit dem Präfix 0x dargestellt. In Tabelle A.3 sind die wichtigsten Befehle aufgelistet.

Die Datenantwort beginnt mit dem zum Befehl gehörigen Zeichen (z. B. „W“, um die aktuelle Wellenlänge abzufragen), gefolgt vom Datenwert und der Prüfsumme. Wellenlängen sind wieder in Ångström und hexadezimal kodiert. Signalwerte werden als sechsstellige Hexadezimalzahlen übertragen und müssen durch 0x10000 geteilt werden, um den Messwert zu erhalten.



(a) Protokoll A



Kann sich für Protokoll B'
mehrmals wiederholen

(b) Protokoll B

Abbildung A.16.: Graphische Darstellung der beiden Kommunikationsprotokolle des UV-1800. Angepasst nach [101].

Tabelle A.2.: Steuerzeichen für die Kommunikation mit dem Shimadzu UV-1800.[101]

Steuerzeichen (Hexadezimal)	Richtung	Funktion
ENQ (0x05) (Enquiry)	M $\rightarrow$ S	Das Senden eines Befehls oder von Daten wird damit eingeleitet.
EOT (0x04) (End Of Transmission)	M $\rightarrow$ S	Gibt das Ende der aktuellen Kommunikation an, wenn keine weiteren Daten mehr gesendet werden.
ESC (0x1B) (Escape)	Bi-direktional	Unterbricht die aktuelle Kommunikation
ACK (0x06) (Acknowledgement)	S $\rightarrow$ M	Bestätigung der empfangenden Seite
NAK (0x15) (Negative Acknowledgement)	S $\rightarrow$ M	Negative Antwort auf empfangene Daten oder Befehle
NUL (0x00)	M $\rightarrow$ S	Trennzeichen zwischen verschiedenen Daten oder Befehlen

Tabelle A.3.: (Unvollständige) Befehlsliste für das Spektrometer UV1800 von Shimadzu nach dem Protokoll, wie es die UVProbe-Software benutzt. Die Befehle werden jeweils mit NUL abgeschlossen.

Befehl	Protokoll	Bezeichnung	Beschreibung
Jn	A	Abtastgeschwindigkeit	Abtastgeschwindigkeit festlegen. Der Parameter n gibt die Geschwindigkeit an: n = 1: Schnell n = 2: Mittel n = 3: Langsam n = 4: Sehr langsam Beispiel: J1{
Vn	A	Messmodus	Legt den Messmodus fest. Mögliche Werte für den Parameter n: n = 1: %T (Transmission) n = 2: Abs (Absorption) n = 3: Energy (Energie) Beispiel: V2H
Hn	A	Lichtquelle-umschaltwellenlänge	Legt die Wellenlänge fest, bei der von der Halogenlampe zur Deuteriumlampe umgeschaltet wird. Beispiel: H0d48H
(n	A	S/R-Austausch	Legt fest welcher Strahlengang als Signal bzw. Referenz verrechnet wird. Mögliche Werte für den Parameter n: n = 0: (normal) (Signal vorne; Referenz hinten) n = 1: inverse Beispiel: (0X
X	A	Auto Zero	Setzt die Absorbanz unter den aktuellen Bedingungen auf 0 (bzw. die aktuelle Transmission auf 100 %) Beispiel: XX

Wn	A	Wellenlängenänderung	Ändert die Wellenlänge des Monochromators. Der Parameter n muss dabei innerhalb folgender Grenzen liegen: $76C \leq n \leq 1068$ ($190 \leq \lambda \leq 1100 \text{ nm}$) example: W1068f
W	B	Wellenlängenabfrage	Gibt die aktuelle Wellenlänge zurück. Beispiel: WW Antwort W1068f
R	B	Aktueller Messwert	Gibt den aktuellen Messwert zurück (T, Abs oder Energy). Beispiel: RR Antwort: R000006x
Ln1n2n3	B'	Messung starten	n1, n2 : 4-stellige Werte für die Start und Stop-Wellenlänge n3: Index des Messintervall: (1: 0.05 nm; 2: 0.1 nm; 3: 0.2 nm; 4: 0.5 nm; 5: 1 nm; 6: 2 nm) Gibt für jeden Datenpunkt den Messwert zurück. Beispiel: L1f400fa04b Antwort: LFFFFFFB1
Mn1n2n3	B'	Baseline aufnehmen	n1, n2 : 4-stellige Werte für die Start und Stop-Wellenlänge Gibt für jeden Datenpunkt die Wellenlänge zurück. Beispiel: M1f400fa0o Antwort: M0F64m
Y	B	Halogenlampenstatus (WI)	0: aus; 1: ein
Z	B	Deuteriumlampenstatus (D2)	0: aus; 1: ein
Yn	A	Schaltet die Halogenlampe (WI)	n: 0: aus; 1: ein Beispiel: Y0I

Zn	A	Schaltet die Deuteriumlampe (D2)	n: 0: aus; 1: ein
=n	B	Betriebsstunden der Lampen	n: 0: WI; 1: D2 Betriebsstunden = Antwort (hex) / 8 Beispiel: =0m Antwort: =0CE4i
*	B'	Kinetikmessung starten	Gibt für jeden Zeitpunkt (0.1 s Intervall) den Messwert zurück Beispiel: *j Antwort: *0F64J

A.8.2.2. Beispiel für die Prüfsummenberechnung

Im Folgenden soll als Beispiel der Befehl, der den Monochromator auf 420.0 nm bewegt, konstruiert werden. Der Befehl um den Monochromator auf eine bestimmte Wellenlänge zu fahren lautet „W“ (vgl. Tab. A.3). Der Hexadezimalwert für 4200 Å ist 0x1068.

Es ergibt sich also folgender Befehl ohne Prüfsumme:

ASCII	W	1	0	6	8
HEX	57	31	30	36	38

Für die Prüfsumme werden die einzelnen Zeichen aufsummiert:

$$0x57 + 0x31 + 0x30 + 0x36 + 0x38 = 0x126 \quad (\text{A.27})$$

Dieser Wert wird nun mit 0x7F UND-verknüpft und mit 0x40 ODER-verknüpft.

$$0x126 \& 0x07F = 0x26 \quad (\text{A.28})$$

$$0x26 | 0x40 = 0x66 (= \text{ASCII-Zeichen 'f'}) \quad (\text{A.29})$$

Für die Prüfsumme ergibt sich somit der Wert 0x66, was dem Zeichen „f“ entspricht. Der komplette Befehl lautet also W1068f (+ NUL als Abschlusszeichen).

A.8.3. Aufbau zur Messung der transienten Absorption im μ s-Bereich

A.8.3.1. Umformung der Gleichung für den zeitlichen Abstand der Triggerpulse

Um ein gewünschtes Messintervall M einzustellen, muss die Integrationszeit I entsprechend gewählt werden (vgl. Abschnitt 6.5.4). Da die Synchronisation mit dem Spektrometer erfolgt, ist für die eigentliche Ansteuerung auch das Zeitintervall A zwischen tatsächlichem Integrationsbeginn und dem nächsten Triggerimpuls an das Spektrometer von Bedeutung. M lässt sich also in A und x aufteilen (Gleichung A.31).

Gleichung 6.4 entspricht Gleichung 6.5 für $c = 0$. Daher soll hier nur die Umformung von Gleichung 6.5, die hier mit A.30 bezeichnet ist, notiert werden.

$$M = n \cdot I + c; n \in \mathbb{N} \quad (\text{A.30})$$

$$M = x + A \quad (\text{A.31})$$

Gleichung A.31 eingesetzt in Gleichung A.30 ergibt den Zusammenhang in Gleichung A.32.

$$\begin{aligned} x + A &= n \cdot I + c \\ x &= n \cdot I + c - A \\ x &= n \cdot I - (A - c) \end{aligned} \quad (\text{A.32})$$

$A - c$ lässt sich auch als ein ganzzahliges Vielfaches von I addiert mit dem Rest der Division $(A - c)/I$ ausdrücken (Gleichung A.33).

$$(A - c) = m \cdot I + (A - c) \bmod I; m \in \mathbb{N} \quad (\text{A.33})$$

Durch Einsetzen von Gleichung A.33 in Gleichung A.32 ergibt sich Gleichung A.34. Der Rest wird dabei mit der Modulo-Funktion berechnet.

$$\begin{aligned} x &= n \cdot I - m \cdot I - (A - c) \bmod I \\ x &= (n - m) \cdot I - (A - c) \bmod I \end{aligned} \quad (\text{A.34})$$

Da allgemein gilt, dass $(A - c) \bmod I < I$ und außerdem auch die Beziehung $0 \leq x \leq I$ erfüllt ist, muss sich für die Differenz $n - m$ ein Wert von eins ergeben. Dadurch ergibt sich die Gleichung A.35, die der Gleichung 6.7 entspricht.

$$x = I - (A - c) \bmod I \quad (\text{A.35})$$

A.8.3.2. Testmessungen

Abbildung A.17 zeigt Messdaten von entgasten BP-Lösungen in ACN, die mit dem in dieser Arbeit entwickelten Aufbau zur Messung der transienten Absorption im μs -Zeitbereich aufgenommen wurden.

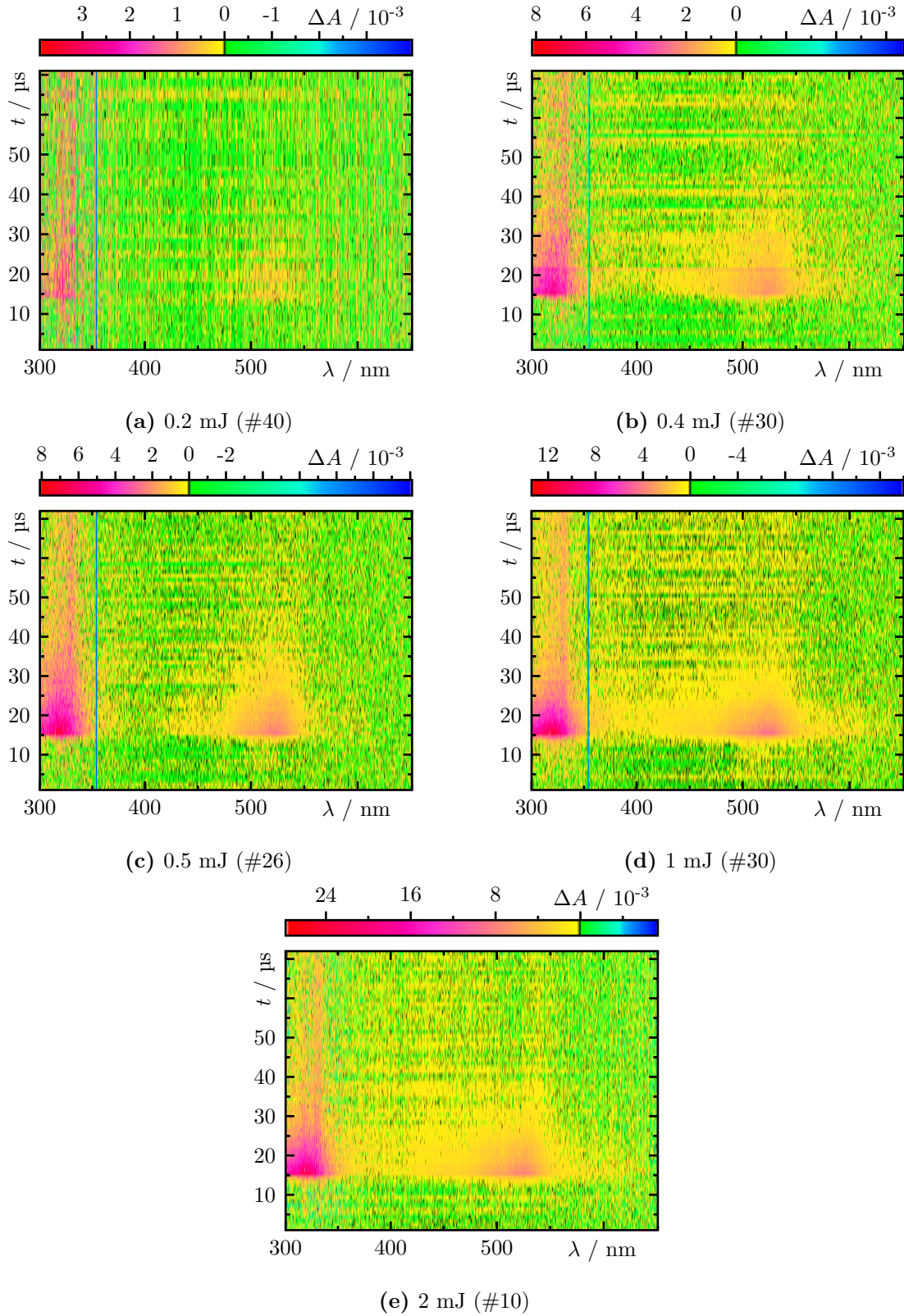


Abbildung A.17.: Transiente Absorption gemessen mit dem getesteten μ s-TA-Aufbau mit Qmini-Spektrometer und Xe-Blitzlampe. Es wurden entgaste Lösungen von BP in ACN mit verschiedenen Anregungsenergien durch die dritte Harmonische eines Nd:YAG-Laser (355 nm) gemessen. Für jede Messung ist die Anregungsenergie und in Klammern die Anzahl der gemittelten Messungen angegeben. Für die Messung bei 2 mJ wurde das Laserstreulicht abgezogen.

Abbildungsverzeichnis

2.1. Schematischer Aufbau des Spektrometers mit Halogenlampe und OceanOptics USB4000 Spektrometer.	8
2.2. Ablauf eines Mess- und Beleuchtungszyklus mit MoCO ₆	12
2.3. Skizze der iterativen Anpassung mit dem SelfModel-Programm.	16
2.4. LED Spektren	18
3.1. Skizze des Photokatalysezyklus der reduktiven Photoredoxkatalyse mit R6G ⁺	22
3.2. Absorptionsspektren von R6G ⁺ und R6G [•] in DMSO	23
3.3. Schema der photochemischen Radikalerzeugung von R6G ⁺ mit DIPEA als Elektronendonator	24
3.4. Abnahme der Radikalabsorption bei 660 nm einer Lösung mit DIPEA in DMSO während des Beleuchtens mit einer 740-nm-LED	26
3.5. DADS einer transienten Absorptionsmessung von einer R6G ⁺ -Lösung mit 0.5 M DIPEA in ACN.	27
3.6. Änderung der Absorption bei 420 nm während der photochemische Bildung des Radikals von R6G ⁺	28
3.7. Fotos von Küvetten mit Rhodamin 6G mit und ohne Base	32
3.8. Absorptionsspektren einer Lösung von R6G ⁺ in DMSO mit verschiedenen Konzentrationen an KtBuO, sowie die Spektren der deprotonierten Formen von R6G ⁺	34
3.9. Rhodamin 6G in Methanol mit Kaliumhydroxid	36
3.10. Rhodamin 6G in Methanol mit Kalium- <i>tert</i> -butanolat	37
3.11. Temperaturabhängige Deprotonierung von Rhodamin 6G in DMSO.	38
3.12. Transiente Absorption im Sekundenbereich der einfach-deprotonierten Form des Rhodamin 6G	41
3.13. Transiente Absorption im Femtosekundenbereich der einfach-deprotonierten Form des Rhodamin 6G	42
3.14. Normierte Anregungs- und Emissionsspektren der einfach-deprotonierten Form des Rhodamin 6G	43
3.15. Emission- und Absorptionsspektren der zweifach-deprotonierten Form von Rhodamin 6G	44
3.16. Rhodamin 6G-Radikal mit Säure in DMSO	45
3.17. Rhodamin 6G-Radikal mit Base in DMSO	47
3.18. Strukturformeln von Rhodamin 3B, B und 700	48

3.19. Absorptionsspektren von Rhodamin B und 3B, sowie der Lactonform von RB in DMSO	49
3.20. Spektrum des Methanoladdukts von R700 ⁺ in DMSO und des farblosen Produkts (= Hydroxidaddukt), das aus R700 ⁺ in DMSO mit Base entsteht.	51
3.21. Reaktion des Adduktprodukts von Rhodamin 700 mit Kalium- <i>tert</i> -butanolat in DMSO	52
3.22. Strukturformel und Absorptionsspektrum von Pyronin G	53
3.23. Transiente Absorption im fs-Bereich von photochemisch mit DIPEA erzeugten R6G [•] in verschiedenen Lösungsmitteln	55
3.24. Transiente Absorption im fs-Bereich von R6G [•] in DMSO mit 2-Bromobenzonitril und DIPEA sowie dem durch Reduktion mit Zink erzeugten Radikal	57
3.25. Absorptionsspektrum von solvatisierten Elektronen	60
3.26. Zusammenfassende schematische Darstellung des conPET-Katalysezyklus	61
4.1. Struktur von NBBTP.	63
4.2. Strukturformeln und Absorptionsspektren von NBBTP und 6INBBTP	64
4.3. DADS der fs-TA-Messung von NBBTP und 6INBBTP	66
4.5. Emissionsspektrum und Abklingkurve von NBBTP in entgastem ACN	69
4.6. Normiertes Absorptions-, Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektrum von NBBTP zur Abschätzung der Energien des S_1 und T_1 -Zustands	70
4.7. Emissionsspektren und Abklingkurven von 6INBBTP in entgastem ACN	71
4.8. Vergleich der Phosphoreszenzspektren von NBBTP, 6INBBTP und einer Mischung aus beiden.	72
4.9. TA-Messungen von NBBTP und 6INBBTP in ACN an Luft im μ s-Bereich	74
4.10. Transiente Absorption-Messungen von NBBTP und 6INBBTP in ACN unter Luftausschluss im μ s-Bereich	75
4.11. Geometrie-Scan NBBTP	76
4.12. Vergleich der experimentellen Spektren von NBBTP mit TD-DFT-Rechnungen	76
5.1. Abklingkurven von Benzophenon-Lösungen mit verschiedenen Konzentrationen an Mo(CO) ₆ sowie die zugehörige Stern-Volmer-Auftragung	81
5.2. Absorptionsspektren von Mo(CO) ₆ und BP sowie dem normierten Emissionsspektrum der 385-nm-LED.	82
5.3. IR-Spektrum von Mo(CO) ₄ (2,2'-bipy) in Chloroform	84
5.4. Infrarot-Transmissionsspektren nach dem Beleuchten von Lösungen mit Mo(CO) ₆ und 2,2'-bipy einmal mit BP und einmal ohne BP in ACN mit einer 385-nm-LED	85

5.5. Absorptionsspektrum von $\text{Mo}(\text{CO})_6$ mit 2,2'-bipy in Toluol vor und nach Beleuchtung mit einer 385-nm-LED, wobei $\text{Mo}(\text{CO})_4(2,2'\text{-bipy})$ gebildet wird, sowie nach der Zugabe von ACN	86
5.6. Schrittweise Beleuchtung einer $\text{Mo}(\text{CO})_6$ -Lösung mit 2,2'-bipy in ACN. .	87
5.7. Schrittweise Beleuchtung einer $\text{Mo}(\text{CO})_6$ -Lösung mit 2,2'-bipy und BP in ACN.	88
5.8. Abklingkurve und Emissionsspektrum einer Lösung mit 2,2'-bipy, $\text{Mo}(\text{CO})_6$ und BP in ACN	89
5.9. Absorptionsspektren verschiedener Lösungen von $\text{Mo}(\text{CO})_6$ mit 2,2-bipy in ACN, teilweise mit Benzophenon und Naphthalin nach der Gesamtbeleuchtungszeit von jeweils einer Minute	90
6.1. Bildschirmfoto des LabVIEW-Programms „UVSoft“ zur Steuerung eines Spektrometers	96
6.2. Schematische Darstellung der einzelnen Programmteile und der Kommunikation untereinander und mit Peripherie der Spektrometersteuerung. . .	98
6.3. Bildschirmfoto des LabVIEW-Programms „timedrive_multiwavelength“ zur Steuerung eines typischen Belichtungsexperiments	99
6.4. Schaltbild LED-Pulser mit MOSFET	102
6.5. Zeitliche prozentuale Abweichung der normierten Absorbanz nach Zugabe einer Farbstofflösung in eine Küvette mit Lösungsmittel unter ständigem Rühren	103
6.6. Foto des UV-1800 Spektrometers mit erweitertem Probenraum	105
6.7. Schematische Skizze eines Aufbaus zur Messung der transienten Absorption im μs -Bereich	106
6.8. Heatmaps der detektierten Xe-Lampenintensität in Abhängigkeit der Spektrometerposition für verschiedene Bereiche des Spektrums	107
6.9. Spektren der verwendeten Xe-Blitzlampe in Abhängigkeit der Qmini-Spektrometerposition	108
6.10. Normierte Spektren der verwendeten Halogenlampe, des Deckenlichts im Labor und der Xe-Lampe	110
6.11. Emission der Xe-Blitzlampe im zeitlichen Verlauf	111
6.12. Vergleich des zur Simulation verwendeten Spektrums aus Gaußfunktionen mit dem Xe-Lampenspektrum, aufgenommen mit einem Qmini-Spektrometer. 113	
6.13. Vergleich der Standardabweichung von simulierten und gemessenen Absorptionsspektren für ein Qmini-Spektrometer	114
6.14. Vergleich der Standardabweichung von simulierten und gemessenen Absorptionsspektren für ein QEPro-Spektrometer	115
6.15. Skizze des Messablaufs des getesteten μs -TA-Aufbaus	116

6.16. Veranschaulichung der Synchronisation vom Spektrometer mit dem Experiment	118
6.17. Einzelne transiente Spektren von BP in entgastem ACN bei $t = 0$	121
A.1. Spektroelektrochemie-Messung von $R6G^+$ in DMSO	125
A.2. Schema der photochemischen Radikalerzeugung von $R6G^+$ mit DIPEA als Elektronendonator mit Bezeichnung der Ratenkonstanten	126
A.3. Radikalbildung in entgasten $R6G^+$ -Lösungen in DMSO mit verschiedenen DIPEA-Konzentrationen	131
A.4. Exponentieller globaler Fit einer simulierten Verschiebung	133
A.5. DADS der TRES von BP in entgastem ACN	137
A.6. SAS aus den fs-TA-Messungen mit NBBTP und 6INBBTP	139
A.7. Phosphoreszenzabklingkurve von NBBTP in ACN	139
A.8. Fläche unter dem Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektrum von NBBTP	140
A.9. Absorptionsspektren von NBBTP und 6INBBTP vor und nach einer TA-Messung in entgastem ACN	141
A.10. Schnitte der transienten Absorptions-Messungen von NBBTP in entgastem ACN bei verschiedenen Anregungsenergien	142
A.11. Geometrie-Scan NBBTP	143
A.12. Absorptionsspektrum von Iod in n-Heptan	143
A.13. ^1H -NMR Spektren von NBBTP und 6INBBTP	144
A.14. Schrittweise Beleuchtung einer $Mo(CO)_6$ -Lösung mit 2,2'-bipy und BP in ACN.	145
A.15. Foto des Shimadzu UV-1800 Spektrometer mit umgebauten Messraum	146
A.17. Transiente Absorption gemessen mit dem getesteten μs -TA-Aufbau mit Qmini-Spektrometer und Xe-Blitzlampe	155

Verzeichnis der Schemata

3.1. Deprotonierung eines einfach oxidierten DIPEA-Radikals	25
3.2. Reduktion von $R6G^+$ im Grundzustand durch ein neutrales DIPEA Radikal	25
3.3. Gleichgewicht zwischen dem farbigen Zwitterion und der Lactonform von Rhodamin B	48
3.4. Esterspaltung für Rhodamin 3B unter basischen Bedingungen.	49
3.5. Nukleophile Addition an Rhodamin 700	50

Literaturverzeichnis

- [1] Fabian Brandl u. a. »Consecutive Photoinduced Electron Transfer (conPET): The Mechanism of the Photocatalyst Rhodamine 6G«. In: *Chemistry – A European Journal* 26.35 (Mai 2020), S. 7946–7954. DOI: 10.1002/chem.201905167.
- [2] Nele Berg u. a. »Extended Hydrogen Bond Networks for Effective Proton-Coupled Electron Transfer (PCET) Reactions: The Unexpected Role of Thiophenol and Its Acidic Channel in Photocatalytic Hydroamidations«. In: *Journal of the American Chemical Society* 143.2 (Jan. 2021), S. 724–735. DOI: 10.1021/jacs.0c08673.
- [3] Marcelo Alves Fávaro u. a. »Finding the Sweet Spot of Photocatalysis A Case Study Using Bipyridine-Based CTFs«. In: *ACS Applied Materials & Interfaces* 14.12 (März 2022), S. 14182–14192. DOI: 10.1021/acsami.1c24713.
- [4] Thomas R. Karl und Kevin E. Trenberth. »Modern Global Climate Change«. In: *Science* 302.5651 (Dez. 2003), S. 1719–1723. DOI: 10.1126/science.1090228.
- [5] Martin Wild u. a. »The energy balance over land and oceans: an assessment based on direct observations and CMIP5 climate models«. In: *Climate Dynamics* 44.11-12 (Dez. 2014), S. 3393–3429. DOI: 10.1007/s00382-014-2430-z.
- [6] Qian Wang und Kazunari Domen. »Particulate Photocatalysts for Light-Driven Water Splitting: Mechanisms, Challenges, and Design Strategies«. In: *Chemical Reviews* 120.2 (Aug. 2019), S. 919–985. DOI: 10.1021/acs.chemrev.9b00201.
- [7] Danielle M. Schultz und Tehshik P. Yoon. »Solar Synthesis: Prospects in Visible Light Photocatalysis«. In: *Science* 343.6174 (Feb. 2014). DOI: 10.1126/science.1239176.
- [8] Nicholas J. Turro, V. Ramamurthy und J. C. Scaiano. *Modern Molecular Photochemistry of Organic Molecules*. UNIV SCIENCE BOOKS, Dez. 2009.
- [9] J Hollas. *Modern spectroscopy*. Chichester: Wiley, 2004.
- [10] Joseph Lakowicz. *Principles of fluorescence spectroscopy*. New York: Springer, 2006.
- [11] Burkhard König, Hrsg. *Chemical Photocatalysis*. De Gruyter, Apr. 2020. DOI: 10.1515/9783110576764.
- [12] D. L. Dexter. »A Theory of Sensitized Luminescence in Solids«. In: *The Journal of Chemical Physics* 21.5 (Mai 1953), S. 836–850. DOI: 10.1063/1.1699044.
- [13] Sebastian Bergwinkl. »Spektroskopische Untersuchungen an Radikalen von Xanthenfarbstoffen«. Masterarbeit. Universität Regensburg, Dez. 2017.

- [14] Roger-Jan Kutta u. a. »Setup and performance of a streak camera apparatus for transient absorption measurements in the ns to ms range«. In: *Applied Physics B* 111.2 (Feb. 2013), S. 203–216. DOI: 10.1007/s00340-012-5320-2.
- [15] Roger Jan Kutta. »Blitzlichtphotolyse- Untersuchung zu LOV-Domänen und photochromen Systemen«. Diss. Juni 2013.
- [16] Tetiana Pavlovska u. a. »Tuning Deazaflavins Towards Highly Potent Reducing Photocatalysts Guided by Mechanistic Understanding – Enhancement of the Key Step by the Internal Heavy Atom Effect«. In: *Chemistry – A European Journal* 28.46 (Juni 2022). DOI: 10.1002/chem.202200768.
- [17] A. L. Dobryakov u. a. »Femtosecond pump/supercontinuum-probe spectroscopy: Optimized setup and signal analysis for single-shot spectral referencing«. In: *Review of Scientific Instruments* 81.11 (Nov. 2010), S. 113106. DOI: 10.1063/1.3492897.
- [18] T. Wilhelm, J. Piel und E. Riedle. »Sub-20-fs pulses tunable across the visible from a blue-pumped single-pass noncollinear parametric converter«. In: *Optics Letters* 22.19 (Okt. 1997), S. 1494. DOI: 10.1364/ol.22.001494.
- [19] H.E. Lessing und A. Von Jena. »Separation of rotational diffusion and level kinetics in transient absorption spectroscopy«. In: *Chemical Physics Letters* 42.2 (Sep. 1976), S. 213–217. DOI: 10.1016/0009-2614(76)80349-1.
- [20] M. Krejčík, M. Daněk und F. Hartl. »Simple construction of an infrared optically transparent thin-layer electrochemical cell«. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 317.1-2 (Nov. 1991), S. 179–187. DOI: 10.1016/0022-0728(91)85012-e.
- [21] William H. Sachs u. a. »Integrated Solutions for a Generalized System of First-order Reactions.« In: *Acta Chemica Scandinavica* 25 (1971), S. 762–764. DOI: 10.3891/acta.chem.scand.25-0762.
- [22] Cyril Ruckebusch, Hrsg. *Resolving Spectral Mixtures: With Applications from Ultrafast Time-Resolved Spectroscopy to Super-Resolution Imaging*. Data Handling in Science and Technology. Elsevier Science, 2016.
- [23] Jens Kaiser u. a. »Synthesis and Characterization of Naphtho[2,1-b :7,8-b']bis[1]benzothiophene«. In: *European Journal of Organic Chemistry* 2020.1 (Dez. 2019), S. 66–69. DOI: 10.1002/ejoc.201901299.
- [24] C. G. Hatchard und C. A. Parker. »A new sensitive chemical actinometer - II. Potassium ferrioxalate as a standard chemical actinometer«. In: *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* 235.1203 (Juni 1956), S. 518–536. DOI: 10.1098/rspa.1956.0102.

- [25] Frank Neese. »The ORCA program system«. In: *WIREs Computational Molecular Science* 2.1 (Juni 2011), S. 73–78. DOI: 10.1002/wcms.81.
- [26] Florian Weigend und Reinhart Ahlrichs. »Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy«. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 7.18 (2005), S. 3297. DOI: 10.1039/b508541a.
- [27] Florian Weigend. »Accurate Coulomb-fitting basis sets for H to Rn«. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 8.9 (2006), S. 1057. DOI: 10.1039/b515623h.
- [28] Frank Neese u. a. »Efficient, approximate and parallel Hartree–Fock and hybrid DFT calculations. A ‘chain-of-spheres’ algorithm for the Hartree–Fock exchange«. In: *Chemical Physics* 356.1-3 (Feb. 2009), S. 98–109. DOI: 10.1016/j.chemphys.2008.10.036.
- [29] Eike Caldeweyher u. a. »A generally applicable atomic-charge dependent London dispersion correction«. In: *J. Chem. Phys.* 150.15 (Apr. 2019), S. 154122. DOI: 10.1063/1.5090222.
- [30] Eike Caldeweyher, Christoph Bannwarth und Stefan Grimme. »Extension of the D3 dispersion coefficient model«. In: *J. Chem. Phys.* 147.3 (Juli 2017), S. 034112. DOI: 10.1063/1.4993215.
- [31] Leyre Marzo u. a. »Visible-Light Photocatalysis: Does It Make a Difference in Organic Synthesis?«. In: *Angewandte Chemie International Edition* 57.32 (Juni 2018), S. 10034–10072. DOI: 10.1002/anie.201709766.
- [32] I. Ghosh u. a. »Reduction of aryl halides by consecutive visible light-induced electron transfer processes«. In: *Science* 346.6210 (Nov. 2014), S. 725–728. DOI: 10.1126/science.1258232.
- [33] Leyre Marzo u. a. »Metal-Free Photocatalyzed Cross Coupling of Bromoheteroarenes with Pyrroles«. In: *ACS Catalysis* 6.10 (2016), S. 6780–6784. DOI: 10.1021/acscatal.6b01452.
- [34] Indrajit Ghosh und Burkhard König. »Chromoselective Photocatalysis: Controlled Bond Activation through Light-Color Regulation of Redox Potentials«. In: *Angewandte Chemie International Edition* 55.27 (Mai 2016), S. 7676–7679. DOI: 10.1002/anie.201602349.
- [35] Sebastian van de Linde u. a. »Photoinduced formation of reversible dye radicals and their impact on super-resolution imaging«. In: *Photochem. Photobiol. Sci.* 10.4 (2011), S. 499–506. DOI: 10.1039/c0pp00317d.

- [36] David Gosztola u. a. »Excited Doublet States of Electrochemically Generated Aromatic Imide and Diimide Radical Anions«. In: *The Journal of Physical Chemistry A* 104.28 (Juli 2000), S. 6545–6551. DOI: 10.1021/jp000706f.
- [37] Tomáš Slanina und Teresa Oberschmid. »Rhodamine 6G Radical: A Spectro (Fluoro) Electrochemical and Transient Spectroscopic Study«. In: *ChemCatChem* (Aug. 2018). DOI: 10.1002/cctc.201800971.
- [38] V.E. Korobov, V.V. Shubin und A.K. Chibisov. »Triplet state of rhodamine dyes and its role in production of intermediates«. In: *Chemical Physics Letters* 45.3 (Feb. 1977), S. 498–501. DOI: 10.1016/0009-2614(77)80074-2.
- [39] Dieter Rehm und Albert Weller. »Kinetics of Fluorescence Quenching by Electron and H-Atom Transfer«. In: *Israel Journal of Chemistry* 8.2 (1970), S. 259–271. DOI: 10.1002/ijch.197000029.
- [40] Carina Allacher. »Spektroskopische und Elektrochemische Untersuchung eines Photokatalysators«. Masterarbeit. Universität Regensburg, Okt. 2019.
- [41] Josef Michael Haimerl. »Detektion photokatalytischer Aktivität aus der Einzelmolekülfluoreszenz organischer Farbstoffe«. Diss. Universität Regensburg, 2018. DOI: 10.5283/epub.37995.
- [42] Uwe Megerle u. a. »Unraveling the flavin-catalyzed photooxidation of benzylic alcohol with transient absorption spectroscopy from sub-pico- to microseconds«. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 13.19 (2011), S. 8869. DOI: 10.1039/c1cp20190e.
- [43] K. Gollnick und G. O. Schenck. »Mechanism and stereoselectivity of photosensitized oxygen transfer reactions«. In: *Pure and Applied Chemistry* 9.4 (Jan. 1964), S. 507–526. DOI: 10.1351/pac196409040507.
- [44] Larry R. Faulkner Allen J. Bard. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. WILEY, Dez. 2000. 864 S.
- [45] Karina Heilmeyer. »Auswirkungen des Protonierungsgrads von Rhodamin-Farbstoffen auf deren spektroskopische Charakteristika«. Bachelorarb. Universität Regensburg, Sep. 2020.
- [46] Frederick G. Bordwell u. a. »Equilibria involving organic anions in dimethyl sulfoxide and N-methylpyrrolidin-2-one: acidities, ion pairing, and hydrogen bonding«. In: *The Journal of Organic Chemistry* 45.16 (Aug. 1980), S. 3305–3313. DOI: 10.1021/jo01304a034.
- [47] Agnes Kütt. »Studies of acid-base equilibria in non-aqueous media«. Diss. Tartu University, 2008.

- [48] Ryan Lamb. »Monitoring and Identifying the Rhodamine 6G-Hydroxide Ion Reaction Using In-Situ, Surface-Enhanced Raman Spectroscopy«. Masterarbeit. Western Kentucky University, 2020.
- [49] St. Becker, I. Gregor und E. Thiel. »Photoreactions of rhodamine dyes in basic solvents«. In: *Chemical Physics Letters* 283.5-6 (Feb. 1998), S. 350–356. DOI: 10.1016/S0009-2614(97)01395-X.
- [50] Andreas Graml, Indrajit Ghosh und Burkhard König. »Synthesis of Arylated Nucleobases by Visible Light Photoredox Catalysis«. In: *The Journal of Organic Chemistry* 82.7 (März 2017), S. 3552–3560. DOI: 10.1021/acs.joc.7b00088.
- [51] Salvatore D. Lepore u. a. »Studies on the Manganese-Mediated Isomerization of Alkynyl Carbonyls to Allenyl Carbonyls«. In: *The Journal of Organic Chemistry* 70.18 (Aug. 2005), S. 7443–7446. DOI: 10.1021/jo051040u.
- [52] William N. Olmstead, Zafra Margolin und Frederick G. Bordwell. »Acidities of water and simple alcohols in dimethyl sulfoxide solution«. In: *The Journal of Organic Chemistry* 45.16 (Aug. 1980), S. 3295–3299. DOI: 10.1021/jo01304a032.
- [53] A. Penzkofer und Y. Lu. »Fluorescence quenching of rhodamine 6G in methanol at high concentration«. In: *Chemical Physics* 103.2-3 (Apr. 1986), S. 399–405. DOI: 10.1016/0301-0104(86)80041-6.
- [54] Douglas Magde, Roger Wong und Paul G. Seybold. »Fluorescence Quantum Yields and Their Relation to Lifetimes of Rhodamine 6G and Fluorescein in Nine Solvents: Improved Absolute Standards for Quantum Yields«. In: *Photochemistry and Photobiology* 75.4 (Mai 2007), S. 327–334. DOI: 10.1562/0031-8655(2002)0750327fqyatr2.0.co2.
- [55] John I. Brauman und Larry K. Blair. »Gas-phase acidities of alcohols«. In: *Journal of the American Chemical Society* 92.20 (Okt. 1970), S. 5986–5992. DOI: 10.1021/ja00723a029.
- [56] Matthew W. Forbes und Rebecca A. Jockusch. »Gas-Phase Fluorescence Excitation and Emission Spectroscopy of Three Xanthene Dyes (Rhodamine 575, Rhodamine 590 and Rhodamine 6G) in a Quadrupole Ion Trap Mass Spectrometer«. In: *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* 22.1 (Jan. 2011), S. 93–109. DOI: 10.1007/s13361-010-0017-4.
- [57] T. B. Reddy. »The purification of dimethylsulphoxide for electrochemical experimentation«. In: *Pure and Applied Chemistry* 25.2 (Jan. 1971), S. 457–464. DOI: 10.1351/pac197125020457.
- [58] *Spezifikation Dimethylsulfoxid für die Spektroskopie Uvasol*. URL: <https://www.sigmaaldrich.com/DE/de/product/mm/102950> (besucht am 27.01.2022).

- [59] *Drying of DMSO*. URL: <https://www.gaylordchemical.com/drying-of-dmso/> (besucht am 27. 01. 2022).
- [60] Daniel A. Hinckley und Paul G. Seybold. »Thermodynamics of the rhodamine B lactone zwitterion equilibrium: An undergraduate laboratory experiment«. In: *Journal of Chemical Education* 64.4 (Apr. 1987), S. 362. DOI: 10.1021/ed064p362.
- [61] R.F. Kubin und A.N. Fletcher. »Fluorescence quantum yields of some rhodamine dyes«. In: *Journal of Luminescence* 27.4 (Dez. 1982), S. 455–462. DOI: 10.1016/0022-2313(82)90045-x.
- [62] Wayde N. Martens u. a. »Raman spectroscopy of dimethyl sulphoxide and deuterated dimethyl sulphoxide at 298 and 77 K«. In: *Journal of Raman Spectroscopy* 33.2 (2002), S. 84–91. DOI: 10.1002/jrs.827.
- [63] Ulrich Brackmann. *Lambdachrome® Laser Dyes*. 3. Aufl. Lambda Physik AG, 2000.
- [64] Yusuke Goto, Yuya Nema und Keisuke Matsuoka. »Removal of Zwitterionic Rhodamine B Using Foam Separation«. In: *Journal of Oleo Science* 69.6 (2020), S. 563–567. DOI: 10.5650/jos.ess20005.
- [65] N. O. Mchedlov-Petrosyan u. a. »Structural conversions of rhodamines in solution«. In: *Bulletin of the Russian Academy of Sciences Division of Chemical Science* 41.3 (März 1992), S. 403–409. DOI: 10.1007/bf00863052.
- [66] L. V. Levshin u. a. »A spectroscopic study of the decolorization of Rhodamine C in dimethylformamide and dimethyl sulfoxide«. In: *J. Appl. Spectrosc.* (1974). DOI: 10.1007/bf00617296.
- [67] A.S. Dvornikov, H. Zhang und P.M. Rentzepis. »Transient spectra, kinetics and mechanism of Rhodamine 700 dye precursor photoreaction«. In: *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 201.1 (Jan. 2009), S. 57–61. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2008.09.017.
- [68] Ed Walker u. a. »Terabyte recorded in two-photon 3D disk«. In: *Applied Optics* 47.22 (Juli 2008), S. 4133. DOI: 10.1364/ao.47.004133.
- [69] Kirill Kolmakov u. a. »Red-Emitting Rhodamine Dyes for Fluorescence Microscopy and Nanoscopy«. In: *Chemistry - A European Journal* 16.1 (Jan. 2010), S. 158–166. DOI: 10.1002/chem.200902309.
- [70] D. Ricard, W.H. Lowdermilk und J. Ducuing. »Direct observation of vibrational relaxation of dye molecules in solution«. In: *Chemical Physics Letters* 16.3 (1972), S. 617–621. DOI: 10.1016/0009-2614(72)80439-1.
- [71] Lilin Jiang u. a. »Photoinduced electron transfer of Rhodamine 6G/N,N-diethylaniline revealed by multiplex transient grating and transient absorption spectroscopies«. In: *Appl. Phys. B* 116.2 (Aug. 2014), S. 271–277. DOI: 10.1007/s00340-013-5683-z.

- [72] Christian Reichardt. »Solvatochromic Dyes as Solvent Polarity Indicators«. In: *Chemical Reviews* 94.8 (Dez. 1994), S. 2319–2358. DOI: 10.1021/cr00032a005.
- [73] T. K. Cooper u. a. »The Pulse Radiolysis of Dimethylsulfoxide and Binary Mixtures with Water«. In: *Canadian Journal of Chemistry* 51.13 (Juli 1973), S. 2195–2206. DOI: 10.1139/v73-331.
- [74] Terry Kennneth Cooper. »Radiation Chemistry of Dimethylsulfoxide«. Diss. University of British Columbia, Juli 1972.
- [75] Y. Kimura u. a. »Ultrafast Transient Absorption Spectroscopy of the Solvated Electron in Water«. In: *The Journal of Physical Chemistry* 98.13 (März 1994), S. 3450–3458. DOI: 10.1021/j100064a029.
- [76] Ivan G. Draganić und Zorica D. Draganić (eds.) *The Radiation Chemistry of Water*. Physical Chemistry 26. Academic Press Inc, 1971.
- [77] M Sapir und E Vander Donckt. »Intersystem crossing in the helicenes«. en. In: *Chemical Physics Letters* 36.1 (Okt. 1975), S. 108–110. DOI: 10.1016/0009-2614(75)85698-3.
- [78] N. I. Nijegorodov und W. S. Downey. »The Influence of Planarity and Rigidity on the Absorption and Fluorescence Parameters and Intersystem Crossing Rate Constant in Aromatic Molecules«. In: *The Journal of Physical Chemistry* 98.22 (Juni 1994), S. 5639–5643. DOI: 10.1021/j100073a011.
- [79] Karin Schmidt u. a. »Intersystem Crossing Processes in Nonplanar Aromatic Heterocyclic Molecules«. In: *The Journal of Physical Chemistry A* 111.42 (Okt. 2007), S. 10490–10499. DOI: 10.1021/jp075248q.
- [80] M. A. El-Sayed. »Spin—Orbit Coupling and the Radiationless Processes in Nitrogen Heterocyclics«. In: *The Journal of Chemical Physics* 38.12 (Juni 1963), S. 2834–2838. DOI: 10.1063/1.1733610.
- [81] Mostafa A. El-Sayed. »Triplet state. Its radiative and nonradiative properties«. In: *Accounts of Chemical Research* 1.1 (Jan. 1968), S. 8–16. DOI: 10.1021/ar50001a002.
- [82] Christel M. Marian. »Understanding and Controlling Intersystem Crossing in Molecules«. In: *Annual Review of Physical Chemistry* 72.1 (Apr. 2021), S. 617–640. DOI: 10.1146/annurev-physchem-061020-053433.
- [83] Santi Nonell und Cristina Flors, Hrsg. *Singlet Oxygen*. Royal Society of Chemistry, 2016. DOI: 10.1039/9781782622208.
- [84] E. F. Hilinski u. a. »Photodissociation of haloaromatics: detection, kinetics, and mechanism of arylmethyl radical formation«. In: *Journal of the American Chemical Society* 106.7 (Apr. 1984), S. 1951–1957. DOI: 10.1021/ja00319a009.

- [85] Marcel Fischer. »Research on the photoactivity of metal carbonyl complexes«. Masterarbeit. Universität Regensburg, Sep. 2021.
- [86] Asif K. Mustafa, Moataz M. Gadalla und Solomon H. Snyder. »Signaling by Gasotransmitters«. In: *Science Signaling* 2.68 (Apr. 2009). DOI: 10.1126/scisignal.268re2.
- [87] Mayumi Kajimura u. a. »Interactions of Multiple Gas-Transducing Systems: Hallmarks and Uncertainties of CO, NO, and H₂S Gas Biology«. In: *Antioxidants & Redox Signaling* 13.2 (Juli 2010), S. 157–192. DOI: 10.1089/ars.2009.2657.
- [88] Brian S. Zuckerbraun u. a. »Carbon Monoxide Protects against Liver Failure through Nitric Oxide-induced Heme Oxygenase 1«. In: *Journal of Experimental Medicine* 198.11 (Dez. 2003), S. 1707–1716. DOI: 10.1084/jem.20031003.
- [89] Roberto Motterlini und Leo E. Otterbein. »The therapeutic potential of carbon monoxide«. In: *Nature Reviews Drug Discovery* 9.9 (Sep. 2010), S. 728–743. DOI: 10.1038/nrd3228.
- [90] Niklas Gessner u. a. »Ultrafast photochemistry of a molybdenum carbonyl–nitrosyl complex with a triazacyclononane coligand«. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 23.42 (2021), S. 24187–24199. DOI: 10.1039/d1cp03514b.
- [91] A. Vogler. »Notizen: Sensibilisierte Photolyse von Cr(CO)₆«. In: *Zeitschrift für Naturforschung B* 25.9 (Sep. 1970), S. 1069–1070. DOI: 10.1515/znb-1970-0939.
- [92] Yousry M. A. Naguib u. a. »Photoreduction of benzophenone by acetonitrile: correlation of rates of hydrogen abstraction from RH with the ionization potentials of the radicals R[•]«. In: *The Journal of Physical Chemistry* 91.11 (Mai 1987), S. 3033–3036. DOI: 10.1021/j100295a078.
- [93] David M. Manuta und Alistair J. Lees. »Preparation and reaction of 2,2'-bipyridine-tetracarbonylmolybdenum(0): An experiment in organometallic photochemistry«. In: *Journal of Chemical Education* 64.7 (Juli 1987), S. 637. DOI: 10.1021/ed064p637.
- [94] Walter Strohmeier und Gerhard Shönuer. »Photochemische Darstellung von Penta-carbonylacetonitril-wolfram und Tetracarbonyldiacetonitril-molybdän und -wolfram«. In: *Chemische Berichte* 94.5 (Mai 1961), S. 1346–1349. DOI: 10.1002/cber.19610940527.
- [95] Andreas Seegerer, Philipp Nitschke und Ruth M. Gschwind. »Combined In Situ Illumination-NMR-UV/Vis Spectroscopy: A New Mechanistic Tool in Photochemistry«. In: *Angewandte Chemie International Edition* 57.25 (März 2018), S. 7493–7497. DOI: 10.1002/anie.201801250.

- [96] Yining Ji u. a. »LED-Illuminated NMR Spectroscopy: A Practical Tool for Mechanistic Studies of Photochemical Reactions«. In: *ChemPhotoChem* 3.10 (Juli 2019), S. 984–992. DOI: 10.1002/cptc.201900109.
- [97] H. Frei. »Nanosecond step-scan FT-infrared absorption spectroscopy in photochemistry and catalysis«. In: *AIP Conference Proceedings*. AIP, 1998. DOI: 10.1063/1.55782.
- [98] Donny Magana u. a. »Implementation of Time-Resolved Step-Scan Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spectroscopy Using a kHz Repetition Rate Pump Laser«. In: *Applied Spectroscopy* 65.5 (Mai 2011), S. 535–542. DOI: 10.1366/10-06179.
- [99] Paul Hoess und Karlheinz Fleder. »Subnanosecond optical gating and irisng properties of different types of microchannel plate image intensifiers (MCPPI)«. In: *Optical Diagnostics for Fluids/Heat/Combustion and Photomechanics for Solids*. Hrsg. von Soyoung S. Cha, Peter J. Bryanston-Cross und Carolyn R. Mercer. SPIE, Okt. 1999. DOI: 10.1117/12.365739.
- [100] Fred T. Goldstein. »Automating spectral measurements«. In: *SPIE Proceedings*. Hrsg. von Angela Duparré und Roland Geyl. SPIE, Sep. 2008. DOI: 10.1117/12.797562.
- [101] *INSTRUCTION MANUAL Operation Guide UV-1800 SHIMADZUSPECTROPHOTOMETER*. Feb. 2008.
- [102] Ian Holland und Jamie A. Davies. »Automation in the Life Science Research Laboratory«. In: *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology* 8 (Nov. 2020). DOI: 10.3389/fbioe.2020.571777.
- [103] Ivan Moreno und Ching-Cherng Sun. »Modeling the radiation pattern of LEDs«. In: *Optics Express* 16.3 (2008), S. 1808. DOI: 10.1364/oe.16.001808.
- [104] Prattana Lopin und Kyle V. Lopin. »PSoC-Stat: A single chip open source potentiostat based on a Programmable System on a Chip«. In: *PLOS ONE* 13.7 (Juli 2018). Hrsg. von Marco Rolandi, e0201353. DOI: 10.1371/journal.pone.0201353.
- [105] Gabriel N. Meloni. »Building a Microcontroller Based Potentiostat: A Inexpensive and Versatile Platform for Teaching Electrochemistry and Instrumentation«. In: *Journal of Chemical Education* 93.7 (Apr. 2016), S. 1320–1322. DOI: 10.1021/acs.jchemed.5b00961.
- [106] *5 W Xenon Flash Lamp Modules*. Hamamatsu Photonics K.K. Juli 2019.
- [107] Masahide Terazima und Noboru Hirota. »Measurement of the quantum yield of triplet formation and short triplet lifetimes by the transient grating technique«. In: *The Journal of Chemical Physics* 95.9 (Nov. 1991), S. 6490–6495. DOI: 10.1063/1.461824.

- [108] Elias Harrer. »Spektroskopische Untersuchungen von Diphenylselenylradikalen in unterschiedlichen Umgebungen«. Bachelorarb. Universität Regensburg, Juli 2021.
- [109] Karina Heilmeier. »Time-resolved Measurements of light-induced Group Migration Processes in photocatalytically active Xanthine Derivatives«. Masterarbeit. Universität Regensburg, Aug. 2022.
- [110] Andriy Chmyrov u. a. »Characterization of new fluorescent labels for ultra-high resolution microscopy«. In: *Photochemical & Photobiological Sciences* 7.11 (2008), S. 1378. DOI: 10.1039/b810991p.