

PIKOSEKUNDEN-ZEITAUFGELÖSTE
SPEKTROSKOPIE
GEMISCHTVALENTER VERBINDUNGEN



DISSERTATION ZUR ERLANGUNG
DES NATURWISSENSCHAFTLICHEN DOKTORGRADES
DER JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT WÜRZBURG

vorgelegt von
Stefan Oliver Dümmler
aus Aalen

Würzburg 2007

Eingereicht am:

bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie

1. Gutachter:

2. Gutachter:

der Dissertation

1. Prüfer:

2. Prüfer:

3. Prüfer:

des öffentlichen Promotionskolloquiums

Tag des öffentlichen Promotionskolloquiums:

Doktorurkunde ausgehändigt am:

Son, the road to success is always under construction.

Chris Browne

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Allgemeines	1
1.2	Motivation	4
2	Aufbau der Apparatur	7
2.1	Zeitaufgelöste Laserspektroskopie	7
2.2	Experimenteller Aufbau	8
2.2.1	Gesamtaufbau im Überblick	8
2.2.2	Lasersystem	10
2.2.3	Weißlichterzeugung	13
2.2.4	Rührküvette	14
2.2.5	Durchflussküvette	15
2.2.6	Verzögerungsstrecke	15
2.2.7	Detektion des Signals	16
2.2.8	Steuerung der Apparatur	16
2.3	Bestimmung des <i>Chirps</i>	17
3	Theoretische Grundlagen	19
3.1	Gemischivalente Verbindungen	19
3.1.1	Hintergrund	19
3.1.2	Aufbau gemischvalenter Systeme	20
3.2	Die <i>Marcus-Hush</i> -Theorie	21
3.2.1	Das Zwei-Niveau-Modell für symmetrische gemischvalente Verbindungen	21
3.2.2	Das Zwei-Niveau-Modell für asymmetrische gemischvalente Verbindungen	24
3.2.3	Die <i>Marcus</i> -Reorganisationsenergie λ	26
3.2.4	<i>Robin-Day</i> -Klassen	27
3.2.5	Normale und invertierte <i>Marcus</i> -Region	28
3.3	<i>Band-Shape-Analysis</i> (Bandenform-Analyse)	37
4	Experimenteller Teil	39
4.1	Substanzen	39

4.2	Lösungsmittel	39
4.3	Probenvorbereitung	41
4.3.1	UV/Vis/NIR-Spektroskopie	41
4.3.2	Fluoreszenz- und Raman-Spektroskopie	41
4.3.3	Transiente Absorptionsspektroskopie	41
5	Ergebnisse	43
5.1	β -Carotin	43
5.1.1	Einleitung	43
5.1.2	Transiente Spektroskopie	44
5.1.3	Zusammenfassung	47
5.2	Rhodamin 6G	47
5.2.1	Einleitung	47
5.2.2	Transiente Spektroskopie	49
5.2.3	Zusammenfassung	53
5.3	Gemischtvalente Verbindungen: A- π -D-Systeme mit Spacer	53
5.3.1	Einleitung	53
5.3.2	UV/Vis/NIR-Spektroskopie	55
5.3.3	Fluoreszenz- und Ramanspektroskopie	57
5.3.4	Transiente Spektroskopie	60
5.3.5	Diskussion der Ergebnisse	65
5.3.6	Zusammenfassung	68
5.4	Gemischtvalente Verbindungen: A- π -D-Systeme ohne Spacer	69
5.4.1	Einleitung	69
5.4.2	UV/Vis/NIR-Spektroskopie	71
5.4.3	Transiente Spektroskopie	73
5.4.4	Diskussion der Ergebnisse	94
5.4.5	Zusammenfassung	103
5.5	Gemischtvalente Verbindungen: D- π -D/D-A-D-Systeme	104
5.5.1	Einleitung	104
5.5.2	UV/Vis-Spektroskopie/Fluoreszenzspektroskopie	106
5.5.3	Transiente Spektroskopie	111
5.5.4	Diskussion der Ergebnisse	129
5.5.5	Zusammenfassung	136
5.6	Fluorochinolone	136
5.6.1	Einleitung	136
5.6.2	Struktur und Phototoxizität	137
5.6.3	UV/Vis/NIR-Spektroskopie	140

5.6.4	Transiente Spektroskopie	141
5.6.5	Diskussion der Ergebnisse	143
5.6.6	Zusammenfassung	149
6	Zusammenfassung und Ausblick	151
7	Summary	153
	Verwendete Abkürzungen	155
	Literaturverzeichnis	157
	Abbildungsverzeichnis	168
	Verzeichnis der Schemata	175
	Tabellenverzeichnis	176

1 Einleitung

1.1 Allgemeines

Elektronentransferprozesse (ET-Prozesse) stellen die wohl grundlegendsten Reaktionen in der Chemie dar und sind entsprechend weit verbreitet. Das Korrodieren von Werkstoffen, die zielgerichtete Synthese organischer Verbindungen oder auch der Transport von Protonen innerhalb der Atmungskette – letztendlich lassen sich alle diese Vorgänge auf einfache ET-Prozesse zurückführen.

Der schnelle und effektive Elektronentransfer in biologischen Systemen wie Chlorophyll beweist, dass Elektronen nicht nur durch metallische Leiter, sondern auch durch organische Moleküle wandern können.^[1] Seit Jahrzehnten werden deshalb Verbindungen erforscht, die den Aufbau komplexer technischer Systeme wie Solarzellen oder gar Computerchips auf organischer Basis ermöglichen. Gerade in den letzten Jahren kam es dabei zu technischen Durchbrüchen:

- Organische Leuchtdioden (*OLEDs*, *Organic Light-Emitting Diodes*) besitzen Eigenschaften, die für einen Einsatz in Flachbildschirmen äußerst reizvoll sind: Sie sind vergleichsweise leicht und können auf flexiblen Materialien aufgebracht werden. Die Systeme bestehen aus aufgedampften organischen Schichten, die zwischen einer mit durchsichtigem Indiumzinnoxid überzogenen Glas- oder Plasticscheibe und einer meist metallischen Kathode aufgebracht werden. In der Regel bestehen die organischen Schichten aus Polymeren; in letzter Zeit wurden jedoch auch Aufbauten aus kleinen organischen Molekülen entwickelt (*small molecule OLEDs*).^[2] Ihre Vorteile gegenüber den Polymeren liegen in ihrer definierten Struktur und leichteren Aufreinigung. Sie ergeben beim Auf-

dampfen sehr reine und defektfreie Schichten.^[3]

Tatsächlich besitzen bereits einige Autoradios und Mobiltelefone Displays aus *OLEDs*, und der Markt für organische Leuchtdioden übertraf im Jahr 2006 erstmals die Eine-Milliarde-Euro-Marke.

- Erstmals wurden funktionierende *Radio Frequency Identification (RFID)*-Chips auf der Basis organischer Polymere hergestellt (Abbildung 1.1). Als elektronische Preisschilder und Datenträger sollen solche Chips in Zukunft sowohl in der Lebensmittelverpackungsindustrie als auch im Sicherheitsbereich, z. B. in Reisepässen, eingesetzt werden. Schon heute werden vielerorts *RFID*-Chips auf Siliziumbasis verwendet; ihr relativ hohen Produktionskosten machen ihren Einsatz in Verpackungen jedoch unwirtschaftlich. Chips auf organischer Basis könnten dagegen mit hoher Geschwindigkeit und in beliebiger Stückzahl auf die Verpackungen aufgedruckt werden. Noch erreichen jedoch die etablierten Drucktechniken nicht die erforderliche Auflösung für einen solchen Einsatz.
- Es existieren bereits zahlreiche Prototypen von Solarzellen, Datenspeichersystemen, lichtemittierenden Folien und temperatur- und druckempfindlichen Sensoren, sowie Systeme, in denen mehrere dieser Anwendungen kombiniert sind.^[4]

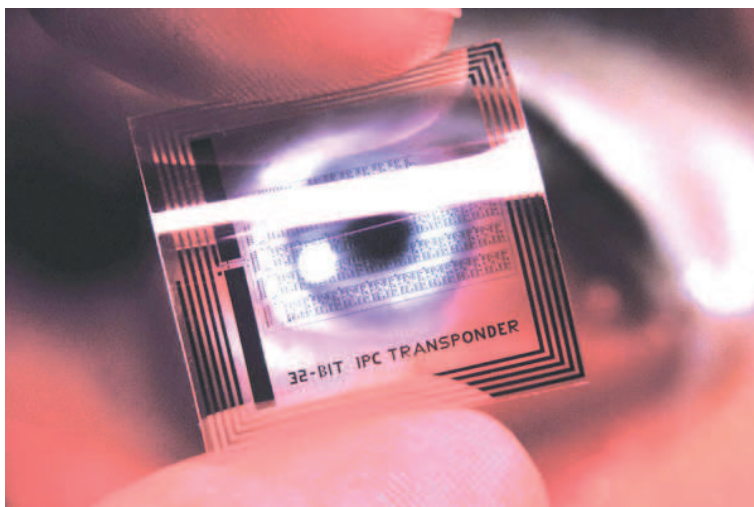


Abbildung 1.1: *RFID*-Chip, aufgebaut aus Polymeren.^[5]

Trotz dieses großen Fortschritts in der Entwicklung elektronischer Bauteile auf Basis organischer Moleküle sind viele der Prototypen noch weit von der Marktreife entfernt. Beispielsweise erreicht die am weitesten entwickelte organische Solarzelle einen Wirkungsgrad von nur 11%,^[6] neueste Zellen aus polykristallinem Silicium

dagegen von über 20 %. Solarzellen aus monokristallinem Silicium besitzen einen noch höheren Wirkungsgrad.^[7]

Dies liegt zum einen an den noch nicht ganz ausgereiften Techniken zum Aufdampfen bzw. Aufdrucken des organischen Substrats, zum anderen aber auch an den Eigenschaften der organischen Verbindungen selbst. Die meisten der heute verwendeten organischen Systeme besitzen im Vergleich zu ihren metallischen oder kristallinen Verwandten eine sehr geringe Leitfähigkeit, was die Funktionalität der Bauteile stark beeinträchtigt: Ein erhöhter elektrischer Widerstand führt zum einen zum Aufheizen der Bauteile und verzögert zum anderen die Weitergabe von Elektronen. Beides sind unerwünschte Effekte, so dass eine hohe Leitfähigkeit den Schlüssel zur Entwicklung erfolgsversprechender organischer Bauteile darstellt.^[8]

Um eine hohe Leitfähigkeit zu erreichen ist eine hohe Ladungsträgermobilität, d. h. eine große Zahl von Ladungsträgern mit einer hohen Beweglichkeit nötig. In organischen Molekülen stellen π -Orbitale einen Bereich hoher Ladungsträgerbeweglichkeit dar, da die Elektronen – je nach Struktur der Moleküle – über einen großen Raum delokalisiert sein können. Neben Polymeren kommen zu diesem Zweck aber auch niedermolekulare Verbindungen als Materialien in Frage. Diese können, wenn sie sich richtig aneinander anlagern, aus vielen einzelnen ein großes π -System ausbilden. Man spricht in diesem Fall von π - π -Stacking (Abbildung 1.2).

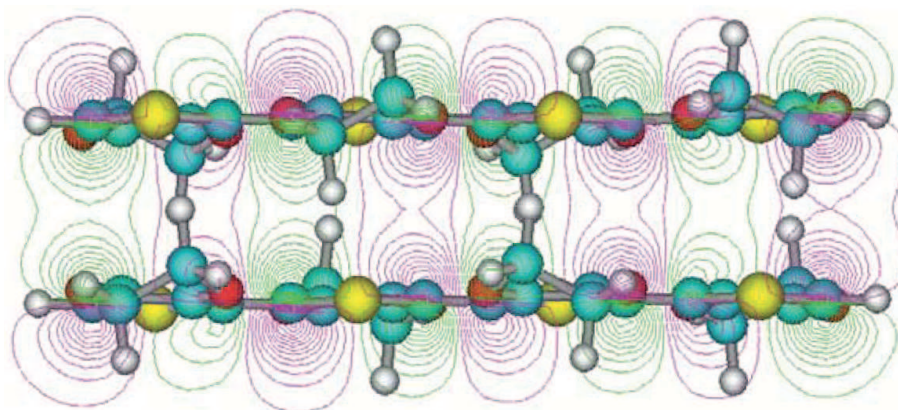


Abbildung 1.2: Molekülorbitale überlappen zu Leitungsbändern durch π - π -Stacking. Das Bild zeigt ein Tetramer von Ethylen-(3,4-dioxythiophen).^[3]

Neben der hohen Beweglichkeit der Ladungsträger muss aber auch eine ausreichend hohe Anzahl dieser in den Verbindungen vorliegen. Neutrale organische Verbindungen besitzen in der Regel nur eine geringe Zahl frei beweglicher Ladungsträger, da ihr delokalisiertes π -Orbital, das als Leitungsband dient, vollständig gefüllt ist. Deshalb werden die Verbindungen im Allgemeinen oxidiert, das heißt, es werden Elektronen aus dem π -Orbital entfernt. Die so entstandenen Verbindungen müssen nicht zwangsläufig geladen sein, da es neuartige, gemischtvalente Verbindungen gibt, die in Lösung und Feststoff als stabile Radikale vorliegen.^[9] Die durch Entfernen von Elektronen hergestellten Substrate werden Lochleiter genannt, da eigentlich keine Elektronen, sondern die erzeugten Löcher durch die Moleküle wandern.

Um gezielt Ladungen in eine bestimmte Region zu transportieren, können sogenannte Redoxkaskaden aufgebaut werden. Dabei werden ET-Zentren mit unterschiedlichen Oxidationspotentialen nacheinander geschaltet. Dies ist ein aus der Natur bekanntes Prinzip: Erst die Aneinanderreihung mehrerer ET-Reaktionen zwischen Proteinkomplexen ermöglicht die Reduktion von Sauerstoff in der Atmungskette und so die Bildung des Energieträgers ATP.^[10,11] Es existieren bereits auf Triarylaminen basierende künstlich synthetisierte Redoxkaskaden.^[12]

1.2 Motivation

Trotz der beachtlichen Fortschritte, die die molekulare Elektronik in den letzten Jahrzehnten gemacht hat, erreichen neuartige elektronischen Bauteile in den meisten Fällen nicht die Effizienz ihrer konventionell aufgebauten Pendanten. Noch fehlen die theoretischen Grundlagen, um die perfekten Materialien für die verschiedenen Anwendungen zu entwerfen.

Deshalb wurden im Rahmen dieser Arbeit zwei verschiedene, aus Triarylamineinheiten aufgebaute gemischtvalente Systeme untersucht, um Auskunft über den Einfluss von Substitution, Verbrückung und Lösungsmittel auf die Elektronentransfergeschwindigkeit zu erhalten. Mit Hilfe von spektroskopischen und elektrochemischen Experimenten sowie theoretischen Betrachtungen sollen Modelle für den Ein-

fluss dieser Variablen erarbeitet werden.

In einem weiteren Teil dieser Arbeit wurden zwei Verbindungen der weit verbreiteten Medikamentenklasse der Fluorochinolone zeitaufgelöst spektroskopiert. Auch in diesen Verbindungen kommt es unter Lichteinfluss zu einem Elektronentransfer innerhalb des Moleküls, was zu unerwünschten Nebenwirkungen bei der Therapie führt.

2 Aufbau der Apparatur

2.1 Zeitaufgelöste Laserspektroskopie

Im Rahmen dieser Arbeit wurden pikosekunden-zeitaufgelöste Experimente durchgeführt, um die Dynamik angeregter Zustände aufzuklären. Dabei wurde die sog. *Pump-Probe*-Technik (Anrege-Abfrage-Technik) mit Hilfe eines gepulsten Lasers eingesetzt. Bei diesem Verfahren erfolgt die Anregung der zu untersuchenden Verbindungen mit einem Laserpuls, die Detektion des aus der Anregung resultierenden Effekts mit einem zweiten. In der piko- und femtosekunden-zeitaufgelösten Spektroskopie stammen beide Pulse vom selben Lasersystem. Nach der Generierung der Pulse im Laser wird das Licht in einen *Pump*- und einen *Probe*-Strahl geteilt. Während ersterer direkt auf die Probe trifft, wird der *Probe*-Puls über eine variable Verzögerungsstrecke (i. Allg. einen verschiebbaren Spiegel) zur Probe geleitet.

Die *Pump-Probe*-Technik ist inzwischen weit verbreitet. Oft werden mit dem *Pump*-Puls Moleküle in angeregte elektronische oder Schwingungszustände gebracht. Je nach Art der Anregung können verschiedene Detektionsmethoden eingesetzt werden. Einige besonders gebräuchliche sind dabei

- die Messung des Absorptionsspektrums der transienten Spezies,
- die Messung des Fluoreszenzspektrums des Transienten und
- die Ramanspektroskopie.

Die Spektren werden i. Allg. durch optische Geräte wie CCD (*Charge-coupled Device*)-Kameras oder Dioden-Arrays aufgezeichnet und elektronisch gespeichert.

2.2 Experimenteller Aufbau

2.2.1 Gesamtaufbau im Überblick

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendete Apparatur zur Aufnahme pikosekundenzeit aufgelöster Absorptionsspektren wurde von *Dr. Gagik G. Gurzadyan* und *Prof. Dr. Steen Steenken* entworfen. Abbildung 2.1 gibt einen schematischen Überblick über ihren Aufbau.

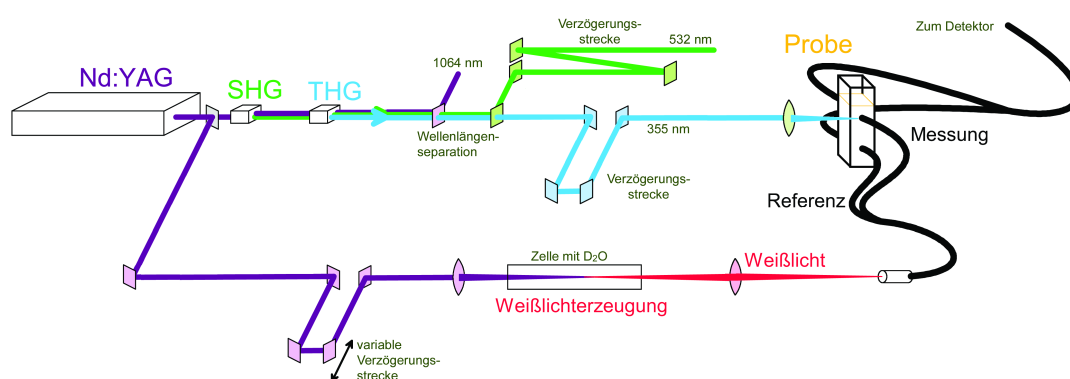


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus im Überblick.

Im Nd:YAG-Lasersystem wurde ein gepulster Strahl mit einer Wellenlänge von $\lambda = 1064 \text{ nm}$ erzeugt. Die Einzelpulse besaßen eine Energie von rund 40 mJ. Nun erfolgte die Aufspaltung des Strahls mittels eines dielektrischen Strahlteilers in einem Verhältnis von 1:1.^[13] Aus dem Teil des Strahles, der als *Pump*-Strahl verwendet wurde, wurde mit Hilfe von KDP (Kaliumdiphosphat)-Kristallen die zweite (532 nm; $E \approx 8 \text{ mJ}$), dritte (355 nm; $E \approx 2 \text{ mJ}$) oder vierte Harmonische (266 nm; $E < 0.5 \text{ mJ}$) generiert und direkt zur Küvette mit der Probelösung geleitet.^[13–16] Um einer möglichen Zersetzung der Probe durch den Anregestrahl vorzubeugen, wurde eine Blende in das System eingebaut, die den Anregestrahl während des Einstellens des gewünschten Zeitdelays blockiert.

Der andere Teil des Strahls wurde nach Passieren der variablen Verzögerungsstrecke (ein auf einer Schiene verfahrbarer Retroreflektor) in eine mit D₂O durchspülte Küvette fokussiert. In der Küvette wurde das als *Probe*-Puls verwendete Weißlicht-

kontinuum erzeugt, das in eine Glasfaser fokussiert wurde. In der Glasfaser erfolgte eine weitere Aufspaltung des Abfrage-Strahls in einen Mess- und einen Referenzstrahl.

Der Messstrahl durchdringt dabei den Bereich der Probenküvette, in den auch der Anregestrahls unter einem Winkel von 90° fokussiert wird; der Referenzstrahl passiert dagegen die Küvette ohne eine Wechselwirkung mit dem Anregestrahls. Beide Strahlen werden nach Durchdringen der Probe über Glasfaserkabel zu einem Dioden-Array, das als Detektor dient, geleitet.^[13,15,16]

Das Spektrum der transienten Absorption, d. h. die durch den Anregestrahls hervorgerufene Änderung des Absorptionsspektrums ΔA wurde nach Gleichung 2.1 berechnet.

$$\Delta A = -\log\left(\frac{E_1}{E_2} \cdot \frac{E_2^0}{E_1^0}\right) \quad (2.1)$$

E_1 Energie des Messstrahls

E_2 Energie des Referenzstrahl

Um Intensitätsunterschiede in den Spektren beider Strahlen zu berücksichtigen wurde der Faktor E_2^0/E_1^0 eingeführt. E_1^0 und E_2^0 sind dabei die Energien der beiden Strahlen bei geschlossener Blende, d. h. ohne Anregestrahls. Die Intensitätsunterschiede haben zwei verschiedene Ursachen:

- Das Spektrum des verwendeten Weißlichts besitzt über seinen Wellenlängenbereich hinweg große Intensitätsunterschiede (Abbildung 2.2).
- Das Verfahren des Retroreflektors kann bei langen Verzögerungszeiten zu einer lateralen Verschiebung des Fokus der Sammellinse nach der D_2O -Küvette führen. Das führt dazu, dass sich das vor der Messung manuell eingestellte 1:1-Verhältnis der Intensitäten beider Strahlen während des Experiments leicht ändert.

Der Faktor E_2^0/E_1^0 gleicht somit sowohl die Intensitäten von Mess- und Referenzstrahl als auch die der verschiedenen Wellenlängen des *Probe*-Strahls aneinander an.

Vor der Aufnahme der transienten Spektren an einem Messpunkt werden für jede Wellenlänge die Intensitäten von Mess- und Referenzstrahl verglichen und der entsprechende Normalisierungsfaktor berechnet.

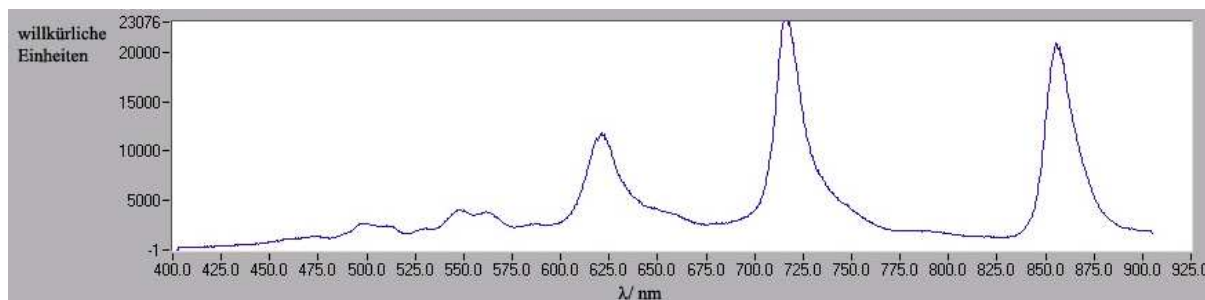


Abbildung 2.2: Das Spektrum des in der D₂O-Küvette erzeugten Weißlichts besitzt drei charakteristische Banden bei 621 nm, 716 nm und 856 nm, die von *CARS* (*Coherent Anti-Stokes Raman Spectroscopy*)-ähnlichen Ramaneffekten stammen.^[17]

Typischerweise wurden pro Messpunkt 100 Spektren aufgenommen. Die Steuerung der Apparatur, sowie die Auswertung der aufgenommenen Spektren erfolgte mit einem PC unter Verwendung der Software LabVIEW (*National Instruments*).^[13, 15, 16]

2.2.2 Lasersystem

Als Lichtquelle zum Anregen und Abfragen der untersuchten Moleküle dient ein Nd:YAG-Laser (*Continuum* PY61C-10).^[13–16] Dabei handelt es sich um ein Lasersystem mit zwei Köpfen (Oszillator und Amplifier), dessen Fundamentele eine Wellenlänge von $\lambda = 1064$ nm besitzt.^[14] Die Energie der 1064 nm-Strahlung beträgt etwa 40 mJ pro Puls. Mit Hilfe von Frequenzverdoppelung, -verdreifachung und -vervierfachung lässt sich Laserstrahlung kleinerer Wellenlänge generieren.^[18] Das Lasersystem ist optimiert für eine Pulsfrequenz von 10 Hz mit einer Pulslänge von etwa 35 ps.^[13–16] Der Oszillator erzeugt ein fast Gauß-förmiges Strahlprofil.^[14] In der folgenden Abbildung 2.3 ist der schematische Aufbau des Lasersystems *Continuum* PY61C-10 dargestellt.

Um die Pulsbreite zu überprüfen, wurde nach jeder größeren Umstellung des Lasersystems eine Autokorrelation durchgeführt. Dabei wird Infrarotlicht direkt aus

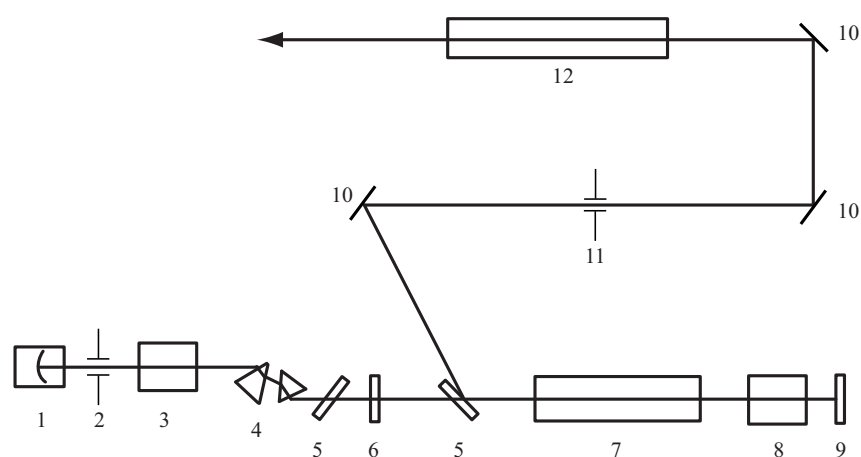


Abbildung 2.3: Schematischer Aufbau des Lasers *Continuum* PY61C-10:^[14,19] (1) Farbstoffzelle mit Spiegel; (2) Pinhole; (3) Photoakustischer Modulator; (4) Verzögerungsstrecke; (5) Polarisator; (6) half waveplate (dieses Bauteil dient dazu, die Polarisationssebene von linear polarisiertem Licht zu drehen); (7) Oszillator-Blitzlampenkopf; (8) Pockelszelle; (9) Spiegel; (10) 45°-Spiegel; (11) Pinhole; (12) Amplifier-Blitzlampenkopf

dem Laser in den sog. Autokorrelator, einen speziellen optischen Aufbau zum Messen von Pulsbreiten, eingekoppelt.^[20–22] Das Licht wird im Autokorrelator in zwei Strahlen geteilt, von denen einer über einen verstellbaren Spiegel geleitet wird. Auf diese Weise kann eine zeitliche Verzögerung beider Strahlen erreicht werden (vgl. Abschnitt 2.2.6). Beide Strahlen treffen in einem 90°-Winkel zueinander auf einen LiIO₃-Kristall auf, der die Wellenlänge des einfallenden Lichts verdoppelt. Zusätzlich zu den Verlängerungen der beiden einfallenden Strahlen kann bei passendem zeitlichem Überlapp der Pulse ein dritter Laserstrahl mit $\lambda = 532 \text{ nm}$ auf der Winkelhalbierenden der beiden anderen verdoppelten Strahlen beobachtet werden. Mit einer Photodiode wird die Intensität des dritten Strahls in Volt gemessen und gegen die longitudinale Verschiebung des Spiegels aufgetragen. In unserem Fall ergibt sich eine Gauß-Funktion (Abbildung 2.4). Die Lichtstärke wird dabei für jeden Messpunkt über 500 Laserpulse gemittelt, um Schwankungen der Laserleistung auszugleichen. Die oben abgebildeten Gauß-Funktion besitzt eine Halbwertsbreite von 6.4 mm. Dies bedeutet, dass ein Teilstrahl eine um 12.8 mm längere Strecke als der andere zurücklegt (Hin- und Rückweg zum, bzw. vom Spiegel). Unter Berücksichtigung der Lichtgeschwindigkeit ergibt sich aus der Wegstrecke eine Zeitverzögerung von 42.7 ps.

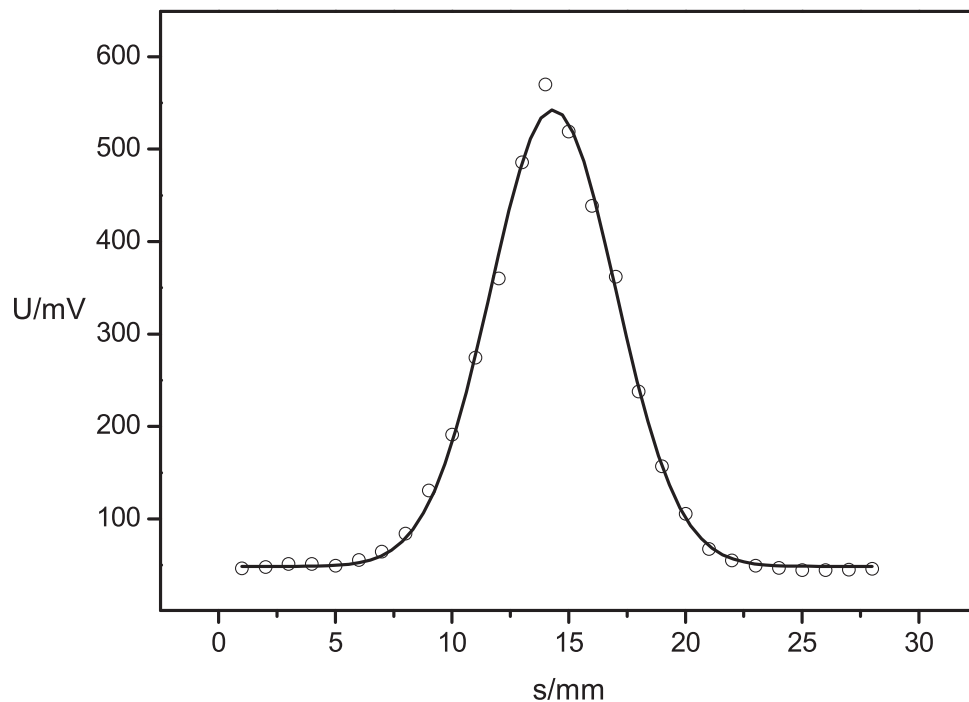


Abbildung 2.4: Auftragung der gemessenen Spannung als Maß für die Lichtintensität des dritten Laserstrahls gegen die Verschiebung des Spiegels.

Dieser Wert entspricht jedoch nicht der Pulsbreite, da sich das gemessene Signal aus der Faltung eines Gauß-förmigen Laserpulses^[14] mit sich selbst zusammensetzt.^[21] Deshalb muss ein Korrekturfaktor mit in die Berechnung der Halbwertsbreite einbezogen werden, der von der Form des ursprünglichen Laserpulses abhängt. Im Falle einer Gauß-Form beträgt dieser Faktor $\frac{1}{\sqrt{2}}$.^[20,21] Die Berechnung der Pulsbreite π_P aus der gemessenen Halbwertsbreite aus der Autokorrelation π_A ergibt sich zu

$$\pi_P = \pi_A \frac{1}{\sqrt{2}} \quad (2.2)$$

π_P Pulsbreite des Lasers (FWHM); [π_P] = ps

π_A Autokorrelationsbreite; [π_A] = ps

Der exakte Wert für die Länge der Laserpulse beträgt im genannten Beispiel demnach $\pi_P = 30$ ps.

2.2.3 Weißlichterzeugung

Durch die Fokussierung des infraroten Laserlichts in eine mit D_2O gespülte Küvette wird ein Weißlichtkontinuum erzeugt (Abbildung 2.2).^[13, 15, 16, 23] Diese Methode der Weißlichterzeugung wurde bereits 1970 von *Shapiro* und *Alfano* entdeckt und gelingt nur bei der Verwendung intensiver Strahlung wie Laserlicht.^[23, 24]

Malyutin berichtete von gesteigerter Intensität und spektraler Verbreiterung des Weißlichts bei der Verwendung von Wasser verglichen mit anderen Lösemitteln. Besonders der Gebrauch von D_2O erwies sich als vorteilhaft und führte dazu, dass die Kombinations- und Oberschwingungen verglichen mit normalem Wasser rotverschoben wurden.^[25] Die Absorption im sichtbaren Wellenlängenbereich war folglich bei schwerem Wasser wesentlich geringer; außerdem wies das Weißlicht eine deutlich höhere Intensität auf.^[24]

Die D_2O -Küvette wurde ursprünglich aus zwei handelsüblichen Quarzküvetten mit rundem Querschnitt gefertigt. Die Herstellung einer solchen Küvette durch einen Glasbläser erwies sich jedoch als äußerst schwierig und kostspielig, da für die Verarbeitung von Quarzglas spezielle Apparaturen notwendig waren und allein die Materialkosten um die 200 € betragen. Angesichts der durch den Einsatz fokussierter Laserstrahlung geringen Lebensdauer der Küvette von ca. einem halben Jahr wurde ein alternativer Aufbau aus Aluminium entworfen, dessen Quarzfenster nach einer Beschädigung durch die Laserstrahlung leicht ausgetauscht werden können (Abbildung 2.5). Die verwendeten Quarzfenster waren von der Firma *Laseroptik Garbsen* aus BK7-Qualitätsglas und besaßen 10 mm Durchmesser und 1 mm Dicke.

Ein Problem beim Gebrauch der D_2O -Küvette ist Algenbildung. Diese führt zu einer z. T. erheblichen Trübung des schweren Wassers und einer damit verbundenen Intensitätsabnahme des Weißlichts. Um dem entgegenzuwirken, empfiehlt sich ein vierteljährlicher Wechsel des D_2O s und eine gleichzeitige Reinigung von Küvette, Schläuchen und Vorratsbehälter durch mehrmaliges Spülen mit verdünnter Salzsäure. Ein Zusatz von wenig Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) verlangsamt die Algenneubildung ebenso wie das Aufbewahren des D_2O -Vorratsbehälters im Dunkeln.

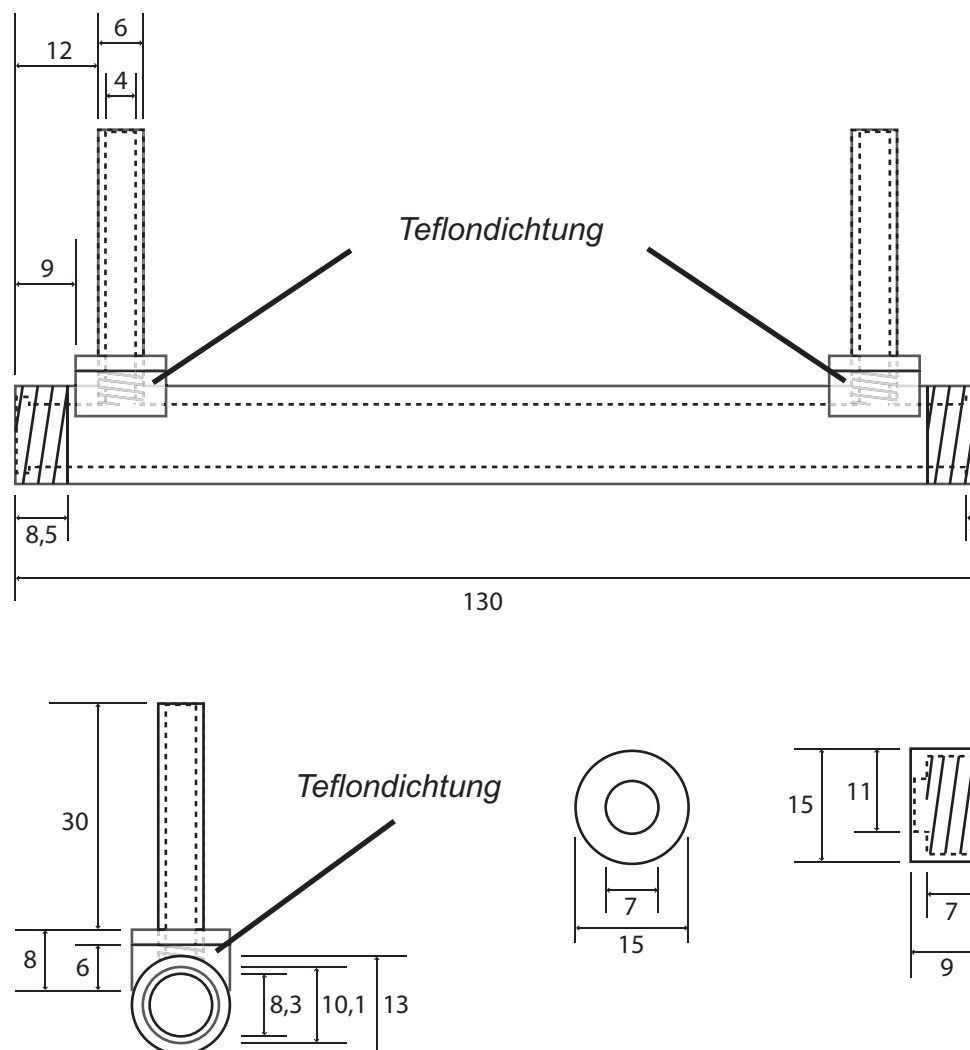


Abbildung 2.5: Aufbau der alternativen D_2O -Küvette: In die Enden der Röhre werden jeweils ein O-Ring und ein Quarzfenster eingelegt und die Röhre mit den Endstücken (rechts unten) vorsichtig verschlossen. Alle Angaben in mm.

2.2.4 Rührküvette

Als Messküvetten wurden bei der Untersuchung der gemischtvalenten Verbindungen Fluoreszenzküvetten (Quarzglas Suprasil) der Firma *Hellma* (Materialcode: QS, Schichtdicke: 10×10 mm) verwendet. Der Inhalt der Küvetten wurde während der Messungen mittels eines Magnetrührers und eines im Haus gefertigten, spiral-

förmigen Rührfischs aus Teflon ständig vermischt, um so ein „Ausbleichen“ der Probe am Messort zu vermindern.

Bei der Untersuchung der Fluorochinolone (Abschnitt 5.6) und der Erprobung der Apparatur mit β -Carotin und Rhodamin 6G wurden abgeflachte und auf einer Seite verschlossene Quarzrohre mit 6 mm Außen- und 4 mm Innendurchmesser als Küvetten benutzt. Diese wurden von der Firma *Gaßner Glasstechnik GmbH München* angefertigt.

2.2.5 Durchflussküvette

Probeweise wurden β -Carotin-Messungen mit einer Durchflussküvette unternommen. Dabei fanden Küvetten aus abgeflachtem Quarzrohr, ähnlich den oben beschriebenen, Verwendung. (Natürlich waren in diesem Fall beide Enden der Röhre offen.) Als Pumpe fungierte eine Waters 510 HPLC-Pumpe der Firma *Millipore*, die uns von Prof. Dr. Frank Würthner¹ zur Verfügung gestellt wurde. Der Anschluss an die Küvette erfolgte über Teflonschläuche.

2.2.6 Verzögerungsstrecke

Der Abfragepuls trifft während einer Messung stets eine definierte Zeitspanne Δt nach dem Anregepuls bei der Probe ein. Der *Probe*-Puls wird dazu über einen Retroreflektor, der über einen elektronisch gesteuerten Schrittmotor verfahrbar ist, geleitet. Mit Hilfe der PC-Steuerung lässt sich der Spiegel während einer Messung mikrometergenau verfahren, und so die Strecke, die das Licht des *Probe*-Strahls zurücklegen muss, verlängern oder verkürzen.

Da das Licht diesen Weg zweimal zurücklegen muss, ergibt sich für Δt und Δs der Zusammenhang

$$\Delta t = \frac{2 \cdot \Delta s}{c} \quad (2.3)$$

¹ Institut für Organische Chemie, Universität Würzburg.

Δt	Zeitdelay
Δs	zusätzlich zurückgelegte Strecke des Strahls
c	Lichtgeschwindigkeit; $c = 299\,792\,458\text{ m/s}$

Bei einer Länge unserer Delayline von 1.5 m ergibt sich somit eine variable Zeitspanne zwischen dem Auftreffen von *Pump*- und *Probe*-Strahl von maximal 10 ns.^[13, 15, 16]

2.2.7 Detektion des Signals

Als Detektor wurde der Chromex 250IS Imaging Spectrograph der Firma *Spectroscopy Instruments* verwendet. Dieser detektiert simultan Mess- und Referenzstrahl in einem Wellenlängenfenster von 500 nm Breite und im Wellenlängenbereich von 400 – 1000 nm.

Nach Durchgang durch die Küvette wird das Licht von Mess- und Referenzstrahl im Spektrographen an einem Gitter gebrochen und anschließend von einem Dioden-Array mit jeweils 512 Pixeln für Mess- und Referenzstrahl detektiert. Der Detektor integriert über die Zeit, d. h. dass qualitativ schlechte Einzelschüsse nicht aus den resultierenden Spektren gelöscht werden können.

In der Regel wurden pro Messpunkt 100 Pulse aufgenommen.

2.2.8 Steuerung der Apparatur

Alle Hardwarekomponenten der Apparatur werden über GPIB (*General Purpose Interface Bus*)- oder DAQ (*Data Acquisition*)-Karten angesteuert. Der GPI-Bus ermöglicht einem PC die Kommunikation mit mehreren Instrumenten, um deren verschiedene Funktionen zu steuern und zu koordinieren.^[26] Als Software zur Steuerung der Apparatur wurde die graphische Programmiersprache LabVIEW 6.1 der Firma *National Instruments* verwendet. Sie ermöglicht es, Stepper, Blende und Spektrograph einzeln anzusteuern, sowie eine Schaltroutine aufzustellen, die für den richtigen Ablauf aller Funktionen sorgt.

2.3 Bestimmung des *Chirps*

Die Geschwindigkeit des Lichts im Vakuum unterscheidet sich von der in einem Medium. Die Brechzahl n gibt dabei das Verhältnis zwischen der Phasengeschwindigkeit des Lichts im Vakuum c_0 und der im jeweiligen Medium c wieder (Gleichung 2.4).

$$n = \frac{c_0}{c} \quad (2.4)$$

n	Brechzahl
c_0	Lichtgeschwindigkeit im Vakuum; $c_0 = 299\,792\,458\text{ m/s}$
c	Lichtgeschwindigkeit im Medium

Die Brechzahl n eines Mediums hängt jedoch auch von der Wellenlänge des Lichts ab, das das Medium durchdringt. Dieses Phänomen bezeichnet man auch als Dispersion. Im Allgemeinen steigt die Brechzahl n mit abnehmender Wellenlänge λ , d. h. dass rotes Licht sich schneller durch das Medium bewegt als blaues Licht.

Die von uns verwendeten Glasfasern der Firma *LEONI Prinz Fiber Optics GmbH* besitzen dagegen eine anormale Dispersion. Dies führt dazu, dass das Licht auf der blauen Seite unseres spektralen Fensters schneller durch die Fasern bewegt als das auf der roten Seite. Diese Verzögerung nennt man *Chirp*.

Zur Bestimmung des *Chirps* wurde eine Verbindung vermessen, die über den gesamten zu messenden Wellenlängenbereich transient absorbiert. Wir verwendeten dazu eine Lösung der gemischtvalenten Verbindung **6** (s. Abschnitt 5.4) in Toluol. Alle 20 nm wurde der Zeitpunkt bestimmt, bei der die jeweilige Bande ihre halbe maximale Intensität besaß und gegen die entsprechende Wellenlänge aufgetragen. Abbildung 2.6 zeigt den so entstandenen Graphen. Δt gibt dabei die zeitliche Differenz der so erhaltenen Zeitpunkte relativ zum dem Zeitpunkt an, bei dem die entsprechende Bande bei $\lambda = 460\text{ nm}$ die halbe maximale Intensität besitzt.

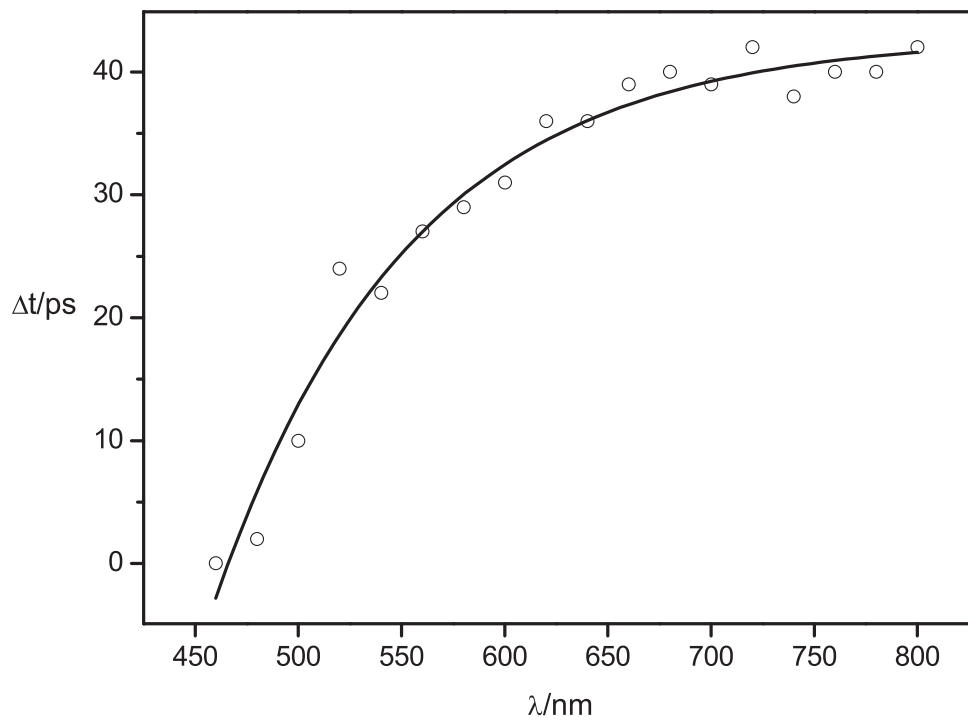


Abbildung 2.6: Ermittlung des Chirps.

Man erkennt, dass das Licht mit $\lambda = 800$ nm den Detektor rund 40 ps später erreicht als das Licht mit $\lambda = 460$ nm. Bei der Betrachtung der transienten Spektren sollte dies im Hinterkopf behalten werden; in den Darstellungen der Bandenprofile bei verschiedenen Wellenlängen wurde der Chirp bereits berücksichtigt.

Der auf diese Weise bestimmte Chirp verhält sich wie der von *Dr. Gagik G. Gurzadyan* ermittelte.^[27]

3 Theoretische Grundlagen

3.1 Gemischtvalente Verbindungen

3.1.1 Hintergrund

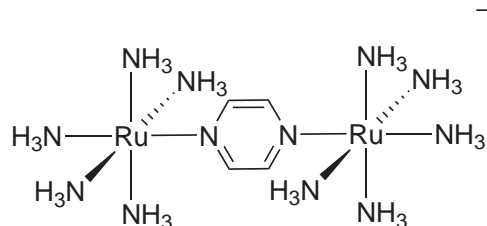


Abbildung 3.1: Strukturformel des Creutz-Taube-Ions.

Die ersten als „gemischtvalent“ bezeichneten $5+$ Verbindungen waren anorganische Moleküle: Ende der 1960er Jahre berichteten *Creutz* und *Taube* von einem Komplex mit zwei Rutheniumatomen und der Gesamtladungszahl +5 (Abbildung 3.1). Keinem der beiden Zentren konnte dabei eine ganzzahlige Kernladung zugewiesen werden; stattdessen beobachteten

die Forscher bei der Oxidation der +4-Verbindung das Auftauchen einer neuen Absorptionsbande, die sie einem Elektronenübergang von einem Rutheniumzentrum zum anderen zuordneten.^[28, 29]

Auch heute kommen die meisten gemischtvalenten Verbindungen aus der Anorganischen Chemie, weil dort Metalle als Redoxzentren verwendet werden, die verschiedene Oxidationsstufen einnehmen können.

Hünig entdeckte 1973 die erste rein organische gemischtvalente Verbindung in Form des Tetrathiofulvalen-Radikalkations (Abbildung 3.2).^[30] Auch in diesem Fall tauchten nach Oxidation der Ausgangsverbindung Tetrathio-

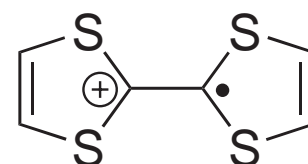


Abbildung 3.2: Strukturformel des Tetrathiofulvalen-Radikalkations.

fulvalen neue Banden im roten Teil des Absorptionsspektrums der Verbindung auf.

3.1.2 Aufbau gemischtvalenter Systeme

In einer gemischtvalenten Verbindung liegen mindestens zwei Redoxzentren vor, von denen eines zumindest formal als an Elektronen ungesättigt vorliegt. In den meisten Fällen werden sie durch ein- oder mehrfache Oxidation der Vorläuferverbindung hergestellt, und liegen deshalb oft als geladene Teilchen vor. Eine Ausnahme davon bilden die neutralen gemischtvalenten Verbindungen von *A. Heckmann*, die als stabile Radikale in Lösung und Feststoff vorliegen (s. Abschnitte 5.3 und 5.4).^[9] Die D- π -D-, bzw. D-A-D-Systeme von *S. Amthor* stellen eine weitere Ausnahme dar: Die Verbindungen bilden erst im angeregten Zustand eine gemischtvalente Form aus (s. Abschnitt 5.5; D = Elektronendonator, A = Elektronenakzeptor, π = π -Brücke).

Der Elektronentransfer von einem Redoxzentrum zum anderen findet in gemischtvalenten Verbindungen über einen sog. *Spacer* statt. Dieser dient als eine Art molekularer Draht und sorgt für eine effizientere Elektronenübertragung im Vergleich zu zwei nicht verbundenen Redoxzentren. Der Spacer besteht meist

aus einem gesättigten oder ungesättigten organischen Bauelement, das sich in vielen Fällen mehrmals aneinanderhängen lässt, um so beinahe beliebig lange Moleküle zu schaffen. Hierbei gilt es die Begriffe *Brücke* und *Spacer* zu unterscheiden: Als *Brücke* wird das gesamte, den Zwischenraum zwischen den jeweiligen Redoxzentren überspannende Element bezeichnet, der *Spacer* besteht dagegen nur aus dem „vervielfältigbaren“ Bauteil (Abbildung 3.3).^[31]

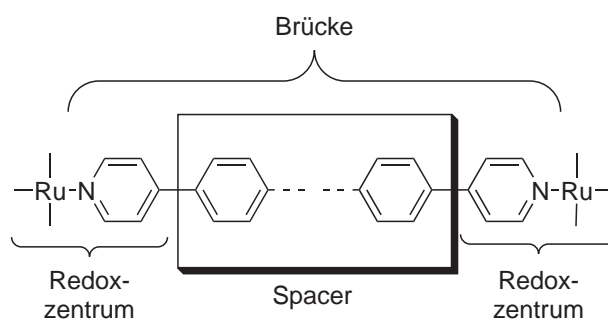


Abbildung 3.3: Schematischer Aufbau einer gemischtvalenten Verbindung.^[31]

3.2 Die Marcus-Hush-Theorie

3.2.1 Das Zwei-Niveau-Modell für symmetrische gemischtvalente Verbindungen

Zur Erklärung der Elektronentransfereigenschaften gemischtvalenter Verbindungen wird oft das Zwei-Niveau-Modell nach *Marcus* herangezogen.^[32–39] Mit seiner Hilfe lassen sich ET-Prozesse unter Berücksichtigung von nur zwei Zuständen, nämlich dem Grund- und dem ersten angeregten Zustand, erklären.

Dazu wird die potentielle Energie des Gesamtsystems gegen die Reaktionskoordinate aufgetragen, auf der der Elektronentransfer stattfindet. (Das bedeutet, dass die Redoxzentren auf dieser Koordinatenachse liegen.) In harmonischer Näherung ergeben sich zwei quadratische Potentialkurven, deren Minima die Positionen der Redoxzentren darstellen (gestrichelte Potentialkurven in Abbildung 3.4).

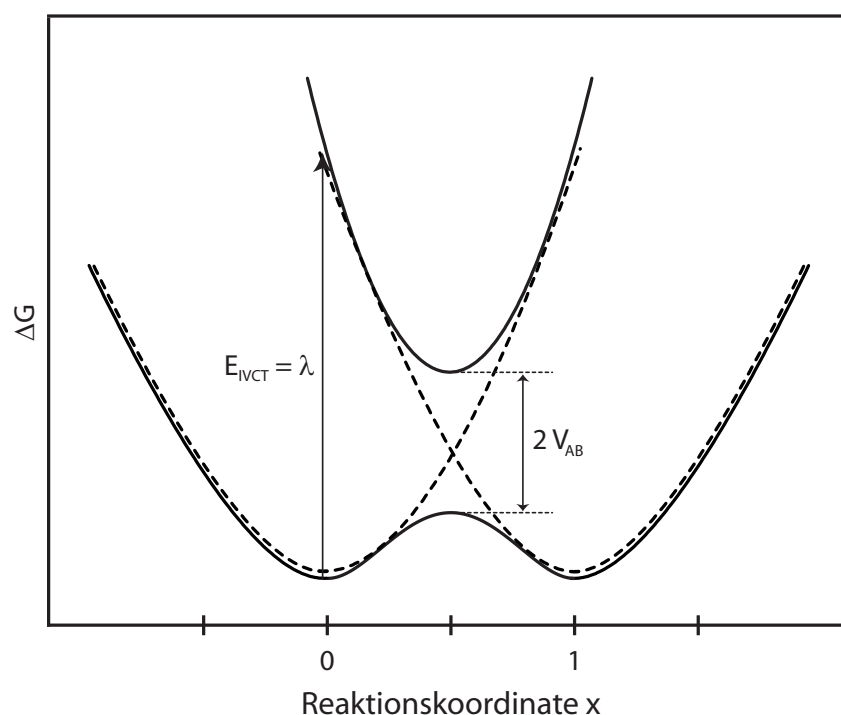


Abbildung 3.4: Diabatatische und adiabatische Potentiale einer gemischtvalenten symmetrischen Verbindung. λ steht für die Reorganisationsenergie, V_{AB} für das Kopplungsmatrixelement. E_{IVCT} entspricht der Energie eines IV-CT-Übergangs.

Solange beide Zustände elektronisch nicht miteinander koppeln, befindet sich das zu übertragende Elektron entweder auf dem einen oder dem anderen Redoxzentrum. Der Parameter λ entspricht der sog. Reorganisationsenergie, also dem Energiebetrag, der mit einem Elektronenübergang verbundenen Umlagerung des Moleküls selber und seiner Solvathülle verbunden ist (s. Abschnitt 3.2.3).

Kommt es dagegen zu einer elektronischen Wechselwirkung zwischen beiden Zentren (durchgezogene Potentialkurven in Abbildung 3.4), so kann man die zwei diabatischen Potentialkurven auch im adiabatischen Bild als zwei Zustände betrachten, deren Energien berechnet werden können, wenn die Stärke der elektronischen Wechselwirkung V_{AB} zwischen den Zentren bekannt ist. Durch Lösen der Determinante von Gleichung 3.1 erhält man zwei Eigenwerte E_1 und E_2 , die die beiden Potentialkurven der adiabatischen Zustände beschreiben (Gleichung 3.2).

$$\begin{vmatrix} V_{AA} - E & V_{AB} \\ V_{AB} & V_{BB} - E \end{vmatrix} = 0 \quad (3.1)$$

$$E_{1,2} = \frac{1}{2} \left[(V_{AA} + V_{BB}) \pm \sqrt{(V_{AA} - V_{BB})^2 + 4V_{AB}^2} \right] \quad (3.2)$$

Die Potentialkurven der Ausgangszustände V_{AA} und V_{BB} können näherungsweise durch die Lage der Kurven auf der Reaktionskoordinate x und der Reorganisationsenergie λ beschrieben werden ($V_{AA} = \lambda x^2$, $V_{BB} = \lambda(1 - x)^2$). V_{AB} wird dagegen als über das ganze System konstant betrachtet. Aus Gleichung 3.2 lassen sich folgende Zusammenhänge zwischen den verschiedenen Parametern aufstellen:

- Gilt $V_{AB} \ll \lambda$, so besitzt der adiabatische Grundzustand ein Doppelminimumpotential.
- Die Minima des adiabatischen Grundzustands bleiben mit steigendem Wert von V_{AB} an ihrer Position auf der Reaktionskoordinate.
- Ist V_{AB} schließlich groß genug, verschwindet die Barriere zwischen den Redoxzentren und der Grundzustand besitzt nunmehr ein Einzelminimumpotential.

Zudem kommt es zu einer Absenkung der potentiellen Energien der Zustände im adiabatischen relativ zum diabatischen Bild um V_{AB}^2/λ .

Grundsätzlich kann der Elektronentransfer in gemischtvalenten Verbindungen auf zwei verschiedenen Wegen erfolgen: Auf einem thermisch und einem optisch induzierten.

- Der thermisch induzierte ET erfolgt entlang der Reaktionskoordinate von einem Minimum des Grundzustandes zum anderen. Dabei muss eine Energiebarriere ΔG^* überwunden werden. Der Energiebetrag, der für einen thermischen ET aufgebracht werden muss, beträgt bei symmetrischen Verbindungen nur rund ein Viertel dessen, den ein optisch induzierter ET benötigt.^[40]
- Der optisch induzierte ET erfolgt aus einem Minimum des Grundzustandes vertikal nach dem *Franck-Condon*-Prinzip in den ersten angeregten Zustand. Bei dieser Näherung werden die Bewegungen der Kerne vernachlässigt, unter der Annahme, dass die schwereren Atomkerne auf äußere Einflüsse viel träger reagieren als Elektronen. Der Übergang erfolgt unter Absorption von Licht, die zugehörige Bande wird allgemein als *Intervalence-Charge Transfer (IV-CT)*-Bande bezeichnet. Die Energie am Maximum dieser Bande $\tilde{\nu}_{max}$ entspricht der *Marcus*-Reorganisationsenergie λ (Abbildung 3.4).

Hush war der erste, der diesen direkten Zusammenhang zwischen spektroskopisch beobachteten Größen und den Parametern der *Marcus*-Theorie herstellte.^[41,42] Das Kopplungsmatrixelement V_{AB} lässt sich aus spektroskopisch messbaren Größen nach Gleichung 3.3 berechnen:^[36,43]

$$V_{AB} = \frac{\mu_{eg}}{er} \tilde{\nu}_{max} \quad (3.3)$$

Darin sind e die Elementarladung, μ_{eg} das Übergangsmoment für den $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergang und r der effektive adiabatische Abstand der beiden Redoxzentren.

Das Übergangsmoment μ_{eg} lässt sich durch eine Analyse der *IV-CT*-Bande bestim-

men (Gleichung 3.4). Das Integral $\int \epsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}$ entspricht dabei der Fläche unter der IV-CT-Bande.

$$\mu_{eg} = 0.09584 \sqrt{\frac{\int \epsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}}{\tilde{\nu}_{max}}} \quad (3.4)$$

Der effektive adiabatische Abstand der Redoxzentren r kann, wenn V_{AB} klein ist, hinreichend gut durch quantenmechanische Methoden^[44] berechnet werden. Andernfalls lässt sich r im Rahmen der *generalized Mulliken-Hush-Theorie*^[45,46] nach Gleichung 3.5 bestimmen.

$$er = \sqrt{(\Delta\mu_{eg})^2 + 4(\mu_{eg})^2} \quad (3.5)$$

Die Differenz der adiabatischen Dipolmomente des Grundzustands $\Delta\mu_{eg}$ und des angeregten Zustands kann hingegen nur sehr schwer quantenmechanisch berechnet werden. Eine Möglichkeit, diesen Wert experimentell zu ermitteln, stellt die Elektrooptische Absorptionsspektroskopie (EOAM) dar.^[47] Diese ist jedoch auf neutrale gemischtvalente Verbindungen beschränkt.

3.2.2 Das Zwei-Niveau-Modell für asymmetrische gemischtvalente Verbindungen

Obige Überlegungen gelten für symmetrische Verbindungen, deren Grundzustände entartet sind. Besitzen die beiden Redoxzentren jedoch unterschiedliche Redoxpotentiale, so ist diese Entartung aufgehoben und eines der beiden Grundzustandsminima verschiebt sich um einen Betrag ΔG^0 (Abbildung 3.5).

Wiederum lassen sich die Potentialkurven durch quadratische Polynome beschreiben. Um der aufgehobenen Entartung der Zustände Rechnung zu tragen, wird einem der Zustände die Energie ΔG^0 hinzuaddiert.

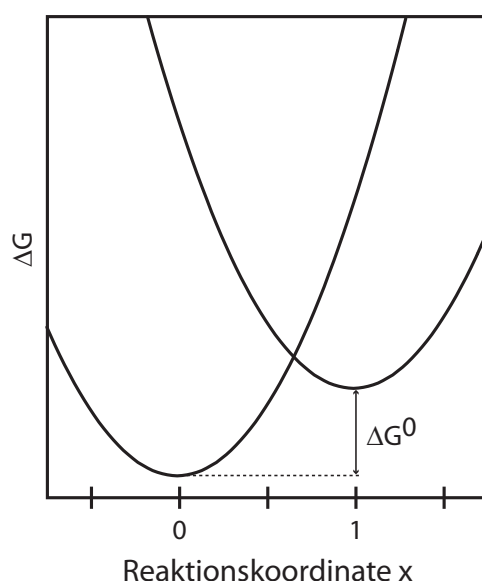


Abbildung 3.5: Diabatische Potentiale einer gemischtvalenten asymmetrischen Verbindung.

Im Falle einer elektronischen Wechselwirkung koppeln die nun nicht mehr entarteten Redoxzustände zu zwei adiabatischen Zuständen. Durch Lösen der Determinante von Matrix 3.6 gelangt man zu den entsprechenden Eigenwerten (Gleichung 3.7).^[47]

$$\begin{vmatrix} V_{AA} - E & V_{AB} \\ V_{AB} & V_{BB} + \Delta G^0 - E \end{vmatrix} = 0 \quad (3.6)$$

$$E_{1,2} = \frac{1}{2} \left[(V_{AA} + V_{BB} + \Delta G^0) \pm \sqrt{(V_{AA} - V_{BB} - \Delta G^0)^2 + 4V_{AB}^2} \right] \quad (3.7)$$

Die diabatischen Potentiale der Ausgangszustände können dabei wiederum näherungsweise durch die Reaktionskoordinate x und die Reorganisationsenergie λ beschrieben werden ($V_{AA} = \lambda x^2$, $V_{BB} = \lambda(1-x)^2$, $V_{AB} = \text{konstant}$).

Wie im Falle der symmetrischen Verbindungen besitzt der Grundzustand unter bestimmten Bedingungen die Form eines Doppelminimumpotentials. Für einen thermischen Übergang muss in diesem Falle jedoch die Energie ΔG^* aufgebracht werden, welche größer ist als die Energie ΔG^0 (Abbildungen 3.5 und 3.6).

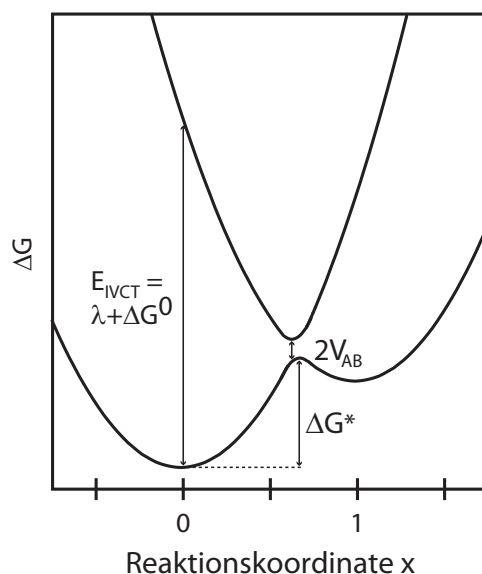


Abbildung 3.6: Adiabatische Potentiale einer gemischtvalenten asymmetrischen Verbindung.

Der optisch induzierte ET erfolgt wiederum aus einem Minimum des Grundzustandes vertikal nach dem *Franck-Condon*-Prinzip in den ersten angeregten Zustand. Der Energiebetrag E_{IVCT} der damit verbundenen *IV-CT*-Bande entspricht der Summe aus der *Marcus*-Reorganisationsenergie λ und ΔG^0 , solange V_{AB} im Vergleich relativ klein ist.

λ und ΔG^0 lassen sich bei asymmetrischen Verbindungen im Gegensatz zu *IV-CT*-Verbindungen mit entarteten Redoxzuständen ($E_{IVCT} = \lambda$, da $\Delta G^0 = 0$) nicht direkt mittels der *Marcus-Hush*-Analyse^[41,42] unabhängig voneinander berechnen.

Dagegen erfolgt die Bestimmung von V_{AB} und μ_{eg} auf gleichem Wege wie bei den Verbindungen mit entarteten Grundzuständen (s. Abschnitt 3.2.1).

3.2.3 Die *Marcus*-Reorganisationsenergie λ

In symmetrischen ET-Systemen entspricht die *Marcus*-Reorganisationsenergie λ der Energie, die für einen optisch induzierten Übergang vom Grund- in den ersten angeregten Zustand aufgebracht werden muss (Abbildung 3.4). In asymmetrischen Systemen muss zusätzlich noch die Energie ΔG^0 aufgebracht werden (Abbildung 3.6).

Molekülgeometrie und Solvathülle ändern sich dabei zunächst nicht.

λ besteht aus einem inneren Anteil λ_v und einem äußeren Anteil λ_o (Gleichung 3.8).

$$\lambda = \lambda_v + \lambda_o \quad (3.8)$$

Die innere Reorganisationsenergie λ_v ist vom ET-System selbst abhängig und beschreibt den Energiebetrag, der für die Änderungen von Bindungslängen und -winkeln des Moleküls beim Elektronentransfer notwendig ist.^[48]

Die äußere Reorganisationsenergie λ_o betrifft dagegen die das Molekül umgebende Solvathülle. λ_o entspricht der Energie, die für die Neuordnung der Lösungsmittelmoleküle nach dem ET aufgebracht werden muss. λ_o hängt dabei sowohl von Lösungsmittleigenschaften wie dem Brechungsindex n als auch von Molekülparametern, wie den Radien a_A und a_B der Redoxzentren und deren Abstand r voneinander ab (Gleichung 3.9).^[49]

$$\lambda_o = e^2 \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{\epsilon} \right) \left(\frac{1}{2a_A} + \frac{1}{2a_B} - \frac{1}{r} \right) \quad (3.9)$$

e Elementarladung ($e = 1.6022 \cdot 10^{-19}$ C)

ϵ Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels

3.2.4 Robin-Day-Klassen

Robin und *Day* teilten die gemischtvalenten Verbindungen in drei Klassen ein, die sich im Maß der elektronischen Kopplung zwischen den Redoxzentren unterscheiden.^[50,51]

- Die Redoxzentren in Verbindungen der *Robin-Day*-Klasse I wechselwirken elektronisch nicht miteinander ($V_{AB} = 0$).
- In Klasse II-Verbindungen kommt es zu einer Wechselwirkung zwischen den Redoxzentren. Die beiden diabatischen Potentiale mischen miteinander zu

zwei adiabatischen Zuständen und es kommt zur Ausbildung eines Doppelmimumpotentials im Grundzustand (Abschnitte 3.2.1 und 3.2.2).

- In Klasse III-Verbindungen schließlich ist der Wert der elektronischen Kopplung V_{AB} so groß, dass die Barriere zwischen den beiden entarteten Grundzuständen verschwindet und es zur Ausbildung eines Einzelminimumpotentials im Grund- und im angeregten Zustand kommt (Abbildung 3.7). Die Energie der zugehörige *IV-CT*-Bande eines optisch induzierten Elektronenübergangs von Grund- in den angeregten Zustand entspricht nun $2V_{AB}$.

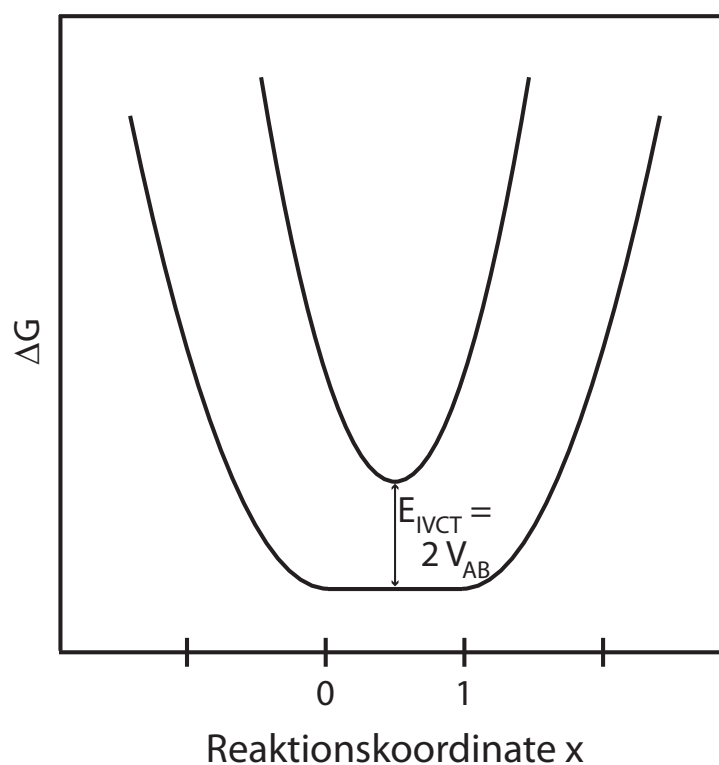


Abbildung 3.7: Potentialkurven einer Klasse III-Verbindung. Im Grundzustand liegt nur noch ein Minimum vor; die Energie eines *IV-CT*-Übergangs E_{IVCT} entspricht $2V_{AB}$.

3.2.5 Normale und invertierte *Marcus*-Region

In asymmetrischen gemischtvalenten Verbindungen erfolgt nach der optischen Anregung *Internal Conversion* in das energetisch höher liegende Potential des angeregten Zustands (rechtes Potential in Abbildung 3.5). Von hier aus erfolgt ein Elek-

tronenrücktransfer in den Grundzustand der Verbindung (linke Seite des Grundzustandpotentials in Abbildung 3.6). Die Geschwindigkeit des Elektronenrücktransfers k_{ET} ist dabei abhängig von der Energiedifferenz zwischen Ausgangs- und Endzustand. Die *Arrhenius*-Gleichung 3.10 liefert zunächst einen Zusammenhang zwischen k_{ET} und der freien Aktivierungsenergie ΔG^* .^[34, 52]

$$k_{ET} = A \cdot e^{\left(-\frac{\Delta G^*}{k_B T}\right)} \quad (3.10)$$

Dabei sind k_B die *Boltzmann*-Konstante und A ein Vorfaktor, in den die Wechselwirkung zwischen den Redoxzentren eingeht.

Die freie Aktivierungsenergie ΔG^* lässt sich durch ΔG^0 und die Reorganisationsenergie λ bestimmen (Gleichung 3.11), woraus sich Gleichung 3.12 ergibt.

$$\Delta G^* = \frac{1}{4\lambda} (\lambda + \Delta G^0)^2 \quad (3.11)$$

$$k_{ET} = A \cdot e^{\left(-\frac{(\Delta G^0 + \lambda)^2}{4\lambda k_B T}\right)} \quad (3.12)$$

Der Reorganisationsenergie λ kommt hierbei entscheidende Bedeutung zu. Denn entgegen der Aussage von Gleichung 3.10 steigt die Elektronenrücktransfergeschwindigkeit nicht mehr zwangsläufig mit ΔG^0 an, wie Abbildung 3.8 verdeutlicht:

Im oberen Teil sind die Verhältnisse für $\Delta G^0 = 0$ dargestellt. Um einen nicht optisch induzierten Elektronen(rück)transfer zu beobachten, muss die Energie ΔG^\ddagger aufgebracht werden, um die Barriere zwischen beiden Zuständen zu überwinden.

Wächst ΔG^0 , so verschiebt sich das rechte der Potentiale nach unten; die Barriere zwischen den Zuständen wird geringer und der Elektronentransfer entsprechend schneller. Dieser Bereich wird als *Marcus*-normale Region bezeichnet und es gilt $\lambda/4 > \Delta G^* > 0$. Schließlich erreicht k_{ET} einen maximalen Wert für $\Delta G^0 = \lambda$. ΔG^\ddagger ist an dieser Stelle gleich Null (mittlerer Teil der Abbildung).

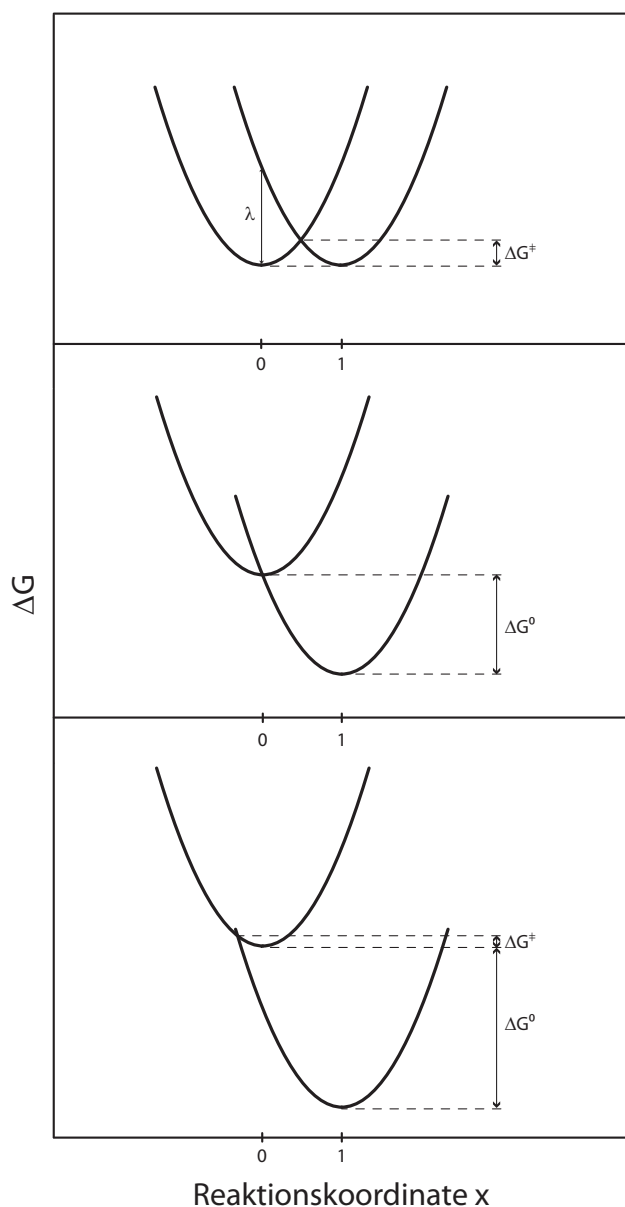


Abbildung 3.8: Bei größer werdendem ΔG^0 verschwindet zunächst die Barriere zwischen den beiden Zuständen (Mitte), bevor sie für $\Delta G^0 > \lambda$ wieder auftaucht (unten).

Eine weitere Vergrößerung von ΔG^0 hat zur Folge, dass sich wieder eine Barriere zwischen den Potentialen des energetisch höher liegenden Ausgangs- und des Endzustands aufbaut. Dementsprechend nimmt die Elektronentransfargeschwindigkeit wieder ab (unterer Teil der Abbildung). Dieser Bereich wird als *Marcus-invertierte Region* bezeichnet, hier gilt: $\Delta G^0 > \lambda$.^[53]

Die Existenz der *Marcus-invertierten Region* konnte fast 30 Jahre lang nicht experimentell bewiesen werden. 1984 schließlich untersuchten *Miller, Calcaterra* und *Closs* eine homologe Reihe von Akzeptor-Spacer-Donor-Verbindungen. Den Donor bildete ein 4-Biphenyl-Rest, den Spacer ein gesättigtes Steroidgerüst, das einen konstanten Abstand zwischen den Redoxzentren garantierte. Als Akzeptor dienten acht verschiedene π -Elektronensysteme (Abbildung 3.9). In Pulsradiolyse-Experimenten fingen sowohl der Akzeptor als auch der

Donor Elektronen aus der umgebenden Lösung ein. Die nun folgende Umverteilung der Ladungen im Molekül beobachteten die Forscher photometrisch, als Lösungsmittel verwendeten die Wissenschaftler 2-Methyl-Tetrahydrofuran (MTHF). Tatsächlich stellten die gemessenen Daten eine Bestätigung der *Marcus*-Theorie dar (Abbildung 3.9): Mit steigender Energiedifferenz zwischen den Redoxzentren stieg

die Geschwindigkeit der Ladungsumverteilung zunächst an, bis sie für $\Delta G^0 = 1.2 \text{ eV}$ ein Maximum erreichte. Für größere ΔG^0 -Werte nahm k_{ET} wieder ab.

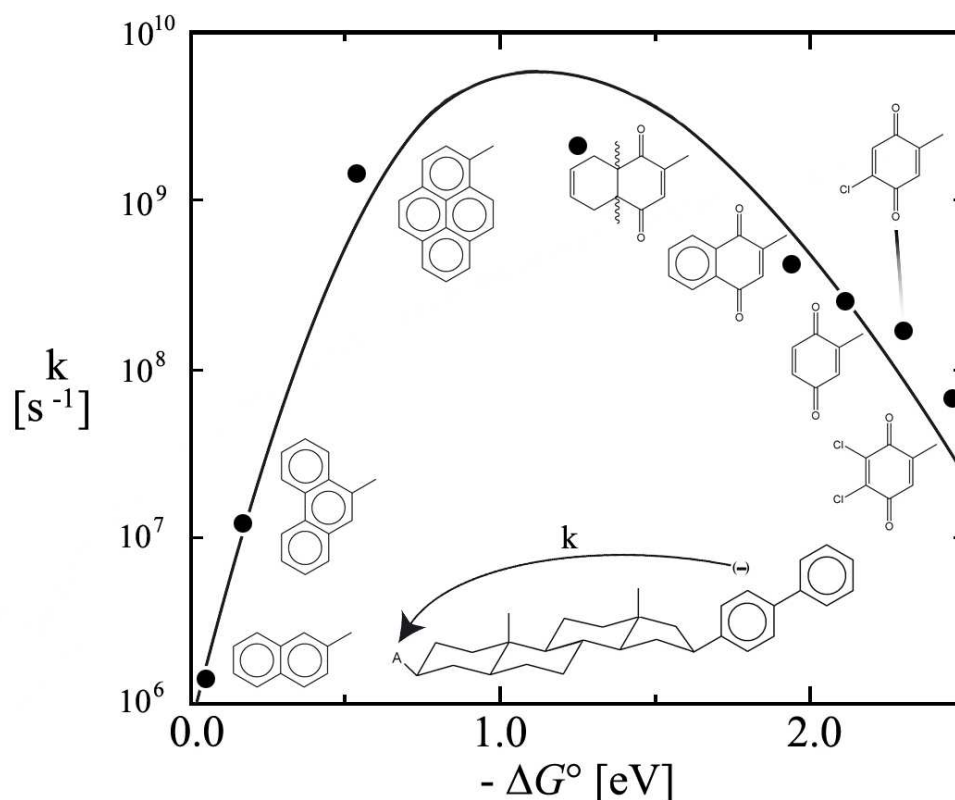


Abbildung 3.9: Intramolekulare Elektronentransferraten als Funktion der negativen freien Enthalpieänderung am Beispiel von acht Molekülen in MTHF. Der ET erfolgt vom Biphenyl-System zu den verschiedenen Akzeptorgruppen.^[54]

Der Theorie nach sollte an der Stelle des schnellsten Elektronentransfers die Beziehung $\Delta G^0 = \lambda$ gelten. Ein weniger polares Lösungsmittel sollte zu einer geringeren Reorganisationsenergie λ und damit zu einer Verschiebung des Maximums der Kurve zu geringeren ΔG^0 -Werten führen. Tatsächlich wurden in Isooctan die schnellsten ET-Raten für $\Delta G^0 = 0.5 \text{ eV}$ gefunden. Die Forscher werteten ihre Entdeckung als Beweis für die Existenz einer *Marcus*-invertierten Region. Tatsächlich fand die *Marcus*-Theorie nach ihrem experimentellen Nachweis allgemein Anerkennung und *R. A. Marcus* erhielt 1992 den Nobelpreis für Chemie.

Schon 1974 befassten sich *Efrima* und *Bixon* mit einer Theorie zur Vorhersage der Elektronentransferrate innerhalb der *Marcus*-Theorie, die sich in vielen Fällen als

zuverlässig erwiesen hatte.^[55–59] Sie waren die ersten, die eine mit dem Elektronentransfer einhergehende Anregung von Schwingungsniveaus miteinbezogen, welche in größeren organischen Molekülen energetisch nahe beieinander liegen.¹

Gleichung 3.12 charakterisiert einen Elektronentransfer mittels dreier Variablen: Dem Vorfaktor A , ΔG^0 und der Reorganisationsenergie λ . Nach Gleichung 3.8 enthält λ bereits einen Anteil, der die intramolekulare Reorganisationsenergie λ_v und damit eine Umlagerung von Atomen enthält, die mit einer Änderung der Schwingungsmoden innerhalb des Moleküls einhergeht. λ_v kann dabei als die Summe aller am Elektronenübergang beteiligten Schwingungen betrachtet werden (Gleichung 3.13).

$$\lambda_v = \sum_l \lambda_{v,l} = \frac{1}{2} \sum_l f_l (\Delta r_l)^2 \quad (3.13)$$

Der Beitrag der l ten Normalmode zu λ_v wird dabei durch die Kraftkonstante f_l und der Differenz der Gleichgewichtsabstände der Reaktand- und Produktparabeln Δr beschrieben.

Auch nach Einbeziehung intramolekularer Effekte bleibt eine theoretische Beschreibung des Elektronentransferprozesses nach Gleichung 3.12 unzureichend. Diese sagt nämlich voraus, dass die Geschwindigkeit des Elektronentransfers für sehr tiefe Temperaturen stark zurückgeht. Experimentelle Ergebnisse widersprechen dieser Voraussage: Die Oxidationsraten des Cytochroms im Photosynthese betreibenden Zentrums des Bakteriums *Chromatium vinosum* blieben bei temperaturabhängigen Experimenten unterhalb von rund 40 K auf einem konstanten Wert, während eine Erhöhung der Temperatur zu einer Aktivierung des ET-Prozesses führte.^[61] Gleichung 3.12 gilt demnach nur, wenn Tunnel-Prozesse vernachlässigt werden können. *Jortner* schlug vor, die am Elektronentransfer beteiligten Schwingungsmoden quantenmechanisch zu behandeln, wenn der Abstand zwischen den betreffenden Schwingungsmoden groß im Vergleich zur thermischen Energie des Systems ist ($\frac{\hbar\omega_l}{k_B T} \gg 1$). Im anderen Fall ($\frac{\hbar\omega_l}{k_B T} \ll 1$) genügt es dagegen, die Schwingungsmoden klassisch zu behandeln.

¹Tatsächlich kann man in größeren organischen Molekülen von einem Quasi-Kontinuum von Schwingungsniveaus ab Energiewerten von $\tilde{\nu} = 3500 \text{ cm}^{-1}$ ausgehen.^[60]

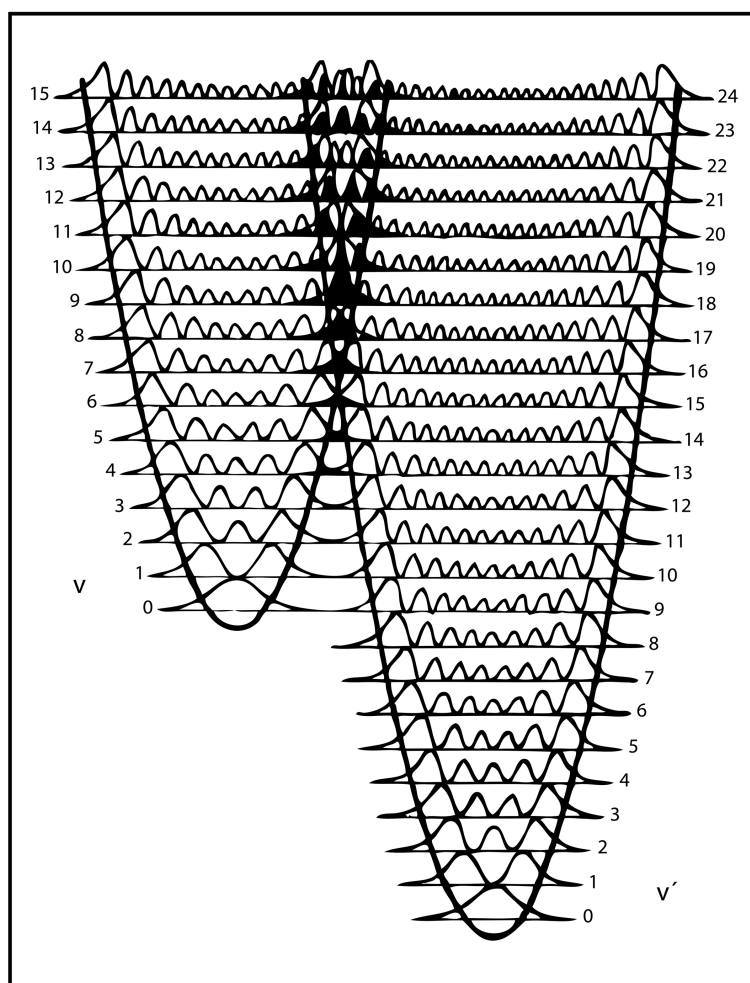


Abbildung 3.10: Schematische Darstellung des Überlapps der Schwingungswellenfunktionen in Ausgangs- und Endzustand. Das Schwingungsgrundzustandsniveau des Ausgangszustandes ($v = 0$) überlappt am besten mit dem neunten Schwingungsniveau des Endzustands ($v' = 9$).^[52]

Franck-Condon-Näherung miteinbezogen, d.h. dass die Elektronen- und die Kernbewegungen unabhängig voneinander betrachtet werden.²

Abbildung 3.10 macht klar, warum Tunneleffekte unter bestimmten Umständen beachtet werden müssen: In diesem Beispiel besitzt die Schwingungswellenfunktion des Schwingungsgrundzustands des Ausgangspotentials dieselbe Energie wie die neunte Schwingungsmode des Endpotentials. Das Ausmaß des Tunnelns hängt dabei vom Überlapp der Schwingungswellenfunktionen beider Potentiale ab.

„*Fermi's Golden Rule*“ erlaubt die Berechnung der Elektronentransferrate mit Hilfe der Störungstheorie im diabatischen Bild, wenn der Hamiltonoperator H des Gesamtsystems bekannt ist. Dabei wird die

²Die *Franck-Condon*-Näherung gründet sich auf der Annahme, dass sich die Kerngeometrie bei einem elektronischen Übergang nicht ändert. Bei der Berechnung eines elektronischen Übergangs kann deshalb die Kern- von der Elektronenbewegung abgetrennt und separat behandelt werden. Da wir aber die Molekülschwingungen und damit die Kernbewegungen mit in die Berechnung der ET-Rate einbeziehen, ist die Annahme der *Franck-Condon*-Näherung eigentlich nicht angebracht.

$$k_{ET} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle A|H|B \rangle|^2 |\langle a_{vib}|b_{vib} \rangle|^2 \delta(E_A - E_B) \quad (3.14)$$

$$= \frac{2\pi}{\hbar} |\langle A|H|B \rangle|^2 |\langle a_{vib}|b_{vib} \rangle|^2 \rho(E_B) \quad (3.15)$$

$$= \frac{2\pi}{\hbar} |\langle A|H|B \rangle|^2 (DWFC) \quad (3.16)$$

$$= \frac{2\pi}{\hbar} V_{AB}^2 (DWFC) \quad (3.17)$$

Der Term $|\langle A|H|B \rangle|^2$ behandelt dabei den elektronischen Übergang, während der Term $|\langle a_{vib}|b_{vib} \rangle|^2$ den sog. *Frank-Condon* (ρ)-Faktor darstellt und den Überlapp der Wellenfunktionen der Schwingungszustände $|a_{vib}\rangle$ bzw. $|b_{vib}\rangle$ (also von Anfangs- und Endzustand) behandelt. In den Term $\delta(E_A - E_B)$ schließlich gehen sowohl der Energieunterschied beider Potentiale ($E_A - E_B = \Delta G^0$), sowie die Besetzung der jeweiligen Schwingungszustände ein. V_{AB} ist wieder das elektronische Kopplungsmatrixelement; es nimmt mit zunehmendem Abstand der beiden Redoxzentren exponentiell ab, analog zur Reichweite der entsprechenden Wellenfunktionen der beiden Zustände (Gleichung 3.18).^[52]

$$V_{AB} = V_0 \cdot e^{[-\beta \frac{r-r_0}{2}]} \quad (3.18)$$

V_0 steht für das elektronische Kopplungsmatrixelement, wenn sich beide Redoxzentren im *Van-der-Waals*-Abstand r_0 zueinander befinden. β ist eine Konstante, die den Abfall von V_{AB} mit steigendem Abstand bestimmt.

Zur Beschreibung eines nicht-adiabatischen Elektronentransfers wird ein Modell verwendet, dass auch zur Beschreibung von Polaronen dient.^[62–64] Jedem elektronischen Zustand des Systems werden eine Reihe von Schwingungen zugeordnet, die als harmonische Oszillatoren betrachtet werden. Nimmt man eine Trennung der elektronischen und der Kernkoordinaten an, so kann man den Hamiltonoperator des Systems als Matrix 3.19 annähern.

$$H = \begin{pmatrix} E_A^0 + \lambda_v & V_{AB} \\ V_{AB} & E_B^0 + \lambda_v \end{pmatrix} \quad (3.19)$$

Die beiden Diagonalelemente beschreiben dabei die Gesamtenergien des Ausgangs- und des Endzustands, zusammengesetzt aus den potentiellen Energien der Potentiale beider Zustände im Gleichgewichtszustand E_A^0 , bzw. E_B^0 und der inneren Reorganisationsenergie λ_v . Unter Einbeziehung von Gleichung 3.13 ergibt sich Matrix 3.20.

$$H = \begin{pmatrix} E_A^0 + 1/2 \sum_l f_l (\Delta r_l)^2 & V_{AB} \\ V_{AB} & E_B^0 + 1/2 \sum_l f_l (\Delta r_l)^2 \end{pmatrix} \quad (3.20)$$

f_l bezeichnet die Kraftkonstante der l ten Schwingungsmode, bei der die Kerne um den Betrag Δr_l vom Gleichgewichtsabstand ausgelenkt sind.

Dieser Hamiltonoperator wird als Spin-Boson- oder auch als Polaronmodell bezeichnet. Er verbindet zwei elektronische Zustände, die über mehrere Schwingungszustände miteinander gekoppelt sind; die Schwingungsmoden können dabei klassisch oder quantenmechanisch berechnet werden; die Einflüsse des Lösungsmittels werden klassisch betrachtet und in ΔG^0 berücksichtigt.

Die Energie einer spezifischen Schwingungsquantenzahl ν' der Frequenz ω mit der Auslenkung des Potentials vom Gleichgewichtszustand Δr_e beträgt nach dem Hook'schen Gesetz (man vergleiche mit Gleichung 3.13)

$$\lambda_v = (f/2)(\Delta r_e)^2 \quad (3.21)$$

Für jedes Schwingungsniveau lässt sich ein bestimmter, *Huang-Rhys*-Faktor genannter Quotient S aus der Energie der Schwingungsmode und dem Abstand der Schwingungsniveaus bilden (Gleichung 3.22). Dieser Faktor S stellt ein Maß für die Kopplung von elektronischen und Schwingungsübergängen dar (Gleichung 3.22; μ ist die reduzierte Masse).

$$S = \frac{\lambda_v}{\hbar\omega} = \frac{f}{2\hbar\omega}(\Delta r)^2 = \frac{\mu\omega}{2\hbar}(\Delta r)^2 \quad (3.22)$$

Der *Huang-Rhys*-Faktor S geht in die Beschreibung des *Franck-Condon*-Faktors mit ein. Gleichung 3.17 ergibt dann

$$k_{ET} = \frac{2\pi}{\hbar} V_{AB}^2 \sqrt{\frac{1}{4\pi\lambda_\nu k_B T}} (FC) \quad (3.23)$$

$$(FC) = \sum_{v'} e^{-S} \frac{S^{v'}}{v'!} e^{\left\{ \frac{-(\lambda_\nu + v' \hbar\omega + \Delta G^0)^2}{4\lambda_\nu k_B T} \right\}} \quad (3.24)$$

Der Ausdruck vor dem *Franck-Condon*-Faktor (*FC*) steht für die Frequenz des Elektronentransfers, wenn dabei keine Barriere zu überwinden ist. Er enthält die klassische Zustandsdichte des Systems und die Kopplung V_{AB} .

Der *Franck-Condon*-Faktor beinhaltet die Summe aller Überlapp-Integrale zwischen den Ausgangszustands-Schwingungsniveaus v und den Endzustands-Schwingungsniveaus v' , wobei jedes v' für einen getrennten $v = 0 \rightarrow v'$ -Übergang steht. Jeder der exponentiellen Terme in der Summe gibt die Wahrscheinlichkeit an, mit der ein Elektronentransfer vom $v = 0$ -Schwingungsniveau des Anfangszustands in ein v' -Schwingungsniveau des Endzustands stattfindet.

Der Wert von ΔG^0 muss als negativer Wert in die Gleichung eingesetzt werden. Daraus ergibt sich, dass der letzte Exponentialterm in Gleichung 3.24 seine größten Werte annimmt, wenn $|\Delta G^0| \approx \lambda_\nu + v' \hbar\omega$ gilt. Unterscheiden sich diese Werte jedoch stark voneinander, so geht dieser Term gegen Null.

Gleichung 3.24 sagt nicht nur eine Besetzung angeregter Schwingungsniveaus im Endzustand voraus, sondern berücksichtigt auch die Verteilung von ΔG^0 auf die beteiligten Schwingungszustände: Jedem Endzustands-Schwingungsniveau v' wird eine Besetzungszahl relativ zur Gesamtbesetzung der Zustände ($S^{v'}/v'$) zugewiesen. Tatsächlich konnten nach einem Elektronentransfer thermisch angeregte Systeme experimentell nachgewiesen werden.^[65–68]

Gleichung 3.24 beinhaltet jedoch keine Änderungen von Atomabständen und Schwingungsfrequenzen des Systems während des Elektronentransfers.

In Gleichung 3.24 sind alle Energien in *Joule* angegeben. Eine Umrechnung der Formel, die das direkte Einsetzen spektroskopisch gemessener Größen in cm^{-1} ermöglicht, ergibt Gleichung 3.25, welche oft als *Golden Rule*-Formel bezeichnet wird.^[69]

$$k_{ET} = 4\pi^2 hc^2 V_{AB}^2 \sqrt{\frac{1}{4\pi hc \lambda_o k_B T}} \sum_{v=0}^{\infty} e^{-S} \frac{S^v}{v!} e^{-\frac{hc(\lambda_o + j\tilde{\nu}_v + \Delta G^0)^2}{4\lambda_o k_B T}} \quad (3.25)$$

3.3 *Band-Shape-Analysis* (Bandenform-Analyse)

Um eine Vorhersage über die Elektronentransferrate nach Gleichung 3.24, bzw. 3.25 machen zu können, müssen die Parameter λ_o , λ_v , ΔG^0 und $\tilde{\nu}_v$ experimentell oder theoretisch bestimmt werden. Die Werte für die Parameter lassen sich durch eine sog. *Band-Shape-Analysis* (Bandenform-Analyse) der Absorptions- und Emissionspektren bestimmen. Dabei wird nicht nur die Lage der Banden, sondern auch deren Form untersucht.^[69,70]

Dazu wird die *IV-CT*-Bande einer Ausgleichsrechnung mit der Formel 3.26 unterzogen. Weil insgesamt vier Parameter gefittet werden, ist jede erhaltene Größe mit einer gewissen Unsicherheit behaftet.^[71] Solange die *IV-CT*-Bande eine unsymmetrische Form aufweist, liefert diese Methode gute Ergebnisse; je symmetrischer die Form der Bande ist, desto mehr passende Lösungen können für die Parameter gefunden werden.

Außerdem darf die *IV-CT*-Bande nicht mit anderen Banden überlagern, ein Problem, das v. a. in Verbindungen mit großem ΔG^0 -Wert auftritt.

$$\epsilon/\tilde{\nu} = \frac{2000N\pi^2}{3\epsilon_0 \ln 10} \frac{(n^2 + 2)^2}{9n} \mu_{eg}^2 \sum_{j=0}^{\infty} \frac{e^{-S} S^j}{j!} \sqrt{\frac{1}{4\pi hc \lambda_o kT}} \times \exp \left[-\frac{(hc(j\tilde{\nu}_v + \lambda_o - \tilde{\nu} + \Delta G^0))^2}{4\lambda_o kT} \right] \quad (3.26)$$

Gleichung aus [72]

ϵ	Extinktionskoeffizient; $[\epsilon] = \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1} = \text{l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl; $[\tilde{\nu}] = \text{cm}^{-1}$
N	Avogadro-Konstante; $N = 6.0221415 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
ϵ_0	elektrische Feldkonstante; $\epsilon_0 = 8.854187817 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2/\text{Jm}$
n	Brechungsindex des Solvens
μ_{eg}	Übergangsdipolmoment; $[\mu_{eg}] = \text{Debye}$
$S = \lambda_v/\tilde{\nu}_v$	<i>Huang-Rhys</i> -Faktor
λ_v	Innere Reorganisationsenergie; $[\lambda_v] = \text{cm}^{-1}$
$\tilde{\nu}_v$	mittlere molekulare Schwingungsmode (quantenmechanisch behandelt); $[\tilde{\nu}_v] = \text{cm}^{-1}$
j	Quantenzahl der $\tilde{\nu}_v$ -Mode
h	Plancksches Wirkungsquantum; $h = 6.62607 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$
c	Lichtgeschwindigkeit; $c = 299\,792\,458 \text{ m/s}$
λ_o	Solvensreorganisationsenergie; $[\lambda_o] = \text{cm}^{-1}$
k	Boltzmann-Konstante; $k = 1.3806505 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$
T	Temperatur; $[T] = \text{K}$
ΔG^0	Differenz der freien Enthalpie zwischen diabatischem Grundzustand und angeregtem Zustand; $[\Delta G^0] = \text{cm}^{-1}$

4 Experimenteller Teil

4.1 Substanzen

Im Verlauf dieser Arbeit wurden hauptsächlich gemischtvalente Verbindungen mittels pikosekunden-zeitaufgelöster transientser Absorptionsspektroskopie untersucht. Als Standardsubstanzen zur Charakterisierung der gesamten Anlage wurden β -Carotin (*Fluka*) und Rhodamin 6G (*Radiant Dyes Chemie*) verwendet.

Die gemischtvalenten Systeme vom Typ A- π -D (Akzeptor - π -Brücke - Donor) wurden von *Alexander Heckmann*¹, die Systeme vom Typ D- π -D, bzw. D-A-D von *Stephan Amthor*¹ synthetisiert. Eine ausführlichere Betrachtung der Verbindungen erfolgt in den entsprechenden Abschnitten.

In Zusammenarbeit mit Prof. Dr. Holzgrave² wurden *Ciprofloxacin* und *Sparfloxacin* untersucht. Beide Fluorochinolone wurden uns von ihr zur Verfügung gestellt.

4.2 Lösungsmittel

Für die Experimente mit β -Carotin wurde 1,2-Dichlorethan (*Acros*, $\geq 99\%$, geeignet für die Spektroskopie), für die Messungen der Fluorochinolone vollentsalztes Wasser (*aus der Hausleitung*) verwendet. Die Untersuchung von Rhodamin 6G erfolgte in Ethanol (*abs. pa*).

Bei der Untersuchung der gemischtvalenten Verbindungen fanden *n*-Hexan (*Aldrich*, $\geq 95\%$, *spectrophotometric grade*), Toluol (*Acros*, *VWR*, *Fisher*; *Reinheitsgrad: pro*

¹Arbeitskreis Prof. Dr. Lambert, Institut für Organische Chemie, Universität Würzburg

²Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie, Universität Würzburg

analyse), Dibutylether (Aldrich, $\geq 99\%$, ReagentPlus®), Methyl-*t*-butylether (Merck, $\geq 99.9\%$, Uvasol®, for spectroscopy), Tetrahydrofuran³, Benzonitril (Aldrich, 99.9%, CHROMASOLV®, for HPLC), Cyclohexan (Aldrich, $\geq 99\%$, for spectroscopy) und Acetonitril (Merck, 99.9%, Uvasol®, for spectroscopy) Verwendung.

Für die Auswertung der Experimente mit den gemischtvalenten Verbindungen wurde der sog. *Onsager*-Solvensparameter benötigt. Dieser stellt ein Maß für die Solvenspolarität dar und lässt sich nach der Formel $(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1) - 0.5(n^2 - 1)/(2n^2 + 1)$ (ϵ : Dielektrizitätskonstante; n : Brechungsindex des Solvens) berechnen.^[9,73] Je größer sein Wert, desto polarer das Solvens. In der folgenden Tabelle 4.1 sind die *Onsager*-Solvensparameter für die verwendeten Lösungsmittel aufgelistet.

Lösemittel	Dielektrizitätskonstante ^[74]	Brechungsindex ^[74]	Onsager-Solvensparameter
<i>n</i> -Hexan	1.8865	1.375	0.093
Toluol	2.379	1.4961	0.126
Dibutylether	3.083	1.3992	0.193
Methyl- <i>t</i> -Butylether	4.5	1.3756	0.257
Dichlormethan	8.93	1.4246	0.319
Benzonitril	25.9	1.5289	0.354
Acetonitril	36.64	1.3344	0.392

Tabelle 4.1: Der Onsager-Solvensparameter $(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1) - 0.5(n^2 - 1)/(2n^2 + 1)$ (ϵ : Dielektrizitätskonstante; n : Brechungsindex des Solvens) beschreibt die Solvenspolarität.^[9,73] Je größer der Wert, desto polarer das Solvens.

³Hersteller und Reinheitsgrad unbekannt

4.3 Probenvorbereitung

4.3.1 UV/Vis/NIR-Spektroskopie

Die in den Abschnitten 5.3, 5.4 und 5.5 abgebildeten UV/Vis/NIR-Absorptionsspektren wurden mit einem *Jasco V-570* UV/Vis/NIR-Spektrophotometer von *A. Heckmann* bzw. *S. Amthor* aufgenommen. Die Konzentration der Lösungen betrug etwa 10^{-5} mol/l. Als Referenz diente das reine Lösungsmittel.

Die Absorptionsspektren in Abschnitt 5.6 sowie alle nicht abgebildeten Spektren wurden auf einem *Perkin Elmer* UV/Vis/NIR-Spektrometer *Lambda 19* im jeweiligen Lösungsmittel aufgenommen. Als Referenz diente wiederum das reine Lösungsmittel.

Als Probenhalter wurden Küvetten (Quarzglas SUPRASIL) der Firma *Hellma* (Katalognummer: 111; Material-Farbcode: QS; Schichtdicke: 10×10 mm) verwendet.

4.3.2 Fluoreszenz- und Raman-Spektroskopie

Die Ramanspektren in Abschnitt 5.3 sowie das Fluoreszenzspektrum in Lösung wurden mit einem Spectrofluorometer SPEX der Firma *Jobin Yvon* aufgenommen. Die Konzentrationen der untersuchten Lösungen lagen zwischen $2 \cdot 10^{-6}$ und $4 \cdot 10^{-6}$ mol/l.

Die Fluoreszenzspektren und die Fluoreszenzlebensdauern in Abschnitt 5.5 wurden mit einem PTI TimeMaster TM-2/2003-Spektrometer ermittelt. Die Konzentration der untersuchten Lösungen betrug $< 2 \cdot 10^{-6}$ mol/l.^[75]

4.3.3 Transiente Absorptionsspektroskopie

Die Konzentration der untersuchten Substanzen in den jeweiligen Lösungsmitteln betrug 10^{-5} bis 10^{-4} mol/l. Als Probenhalter wurden die in Abschnitt 2.2.4 beschriebenen Küvetten verwendet.

Die Energien unseres Lasersystems (Abschnitt 2.2.2) betragen $E_{Resonator} = 3 - 3.5$ mJ,

$E_{(1064\text{ nm})} = 30 - 35\text{ mJ}$ und $E_{(355\text{ nm})} \approx 2\text{ mJ}$. Einige der Lösungen der gemischtvalenten Verbindungen wurden vor der Messung mit Stickstoff gespült; da sie die gleichen Ergebnisse brachten wie die nicht gespülten Lösungen, wurde auf weiteres Spülen mit Stickstoff verzichtet. Bei der Untersuchung der Fluorochinolone wurde nicht mit Stickstoff gespült.

Um zu prüfen, ob während der transienten Untersuchungen eine Zersetzung der Substanzen eintrat, wurden im Falle der gemischtvalenten Verbindungen stichprobenartig UV/Vis/NIR-Absorptionsspektren vor und nach einer Messung aufgenommen. Diese wiesen nur eine geringfügig verringerte Intensität und keine neuen, auf Zersetzungsprodukte hindeutenden Banden auf.

5 Ergebnisse

5.1 β -Carotin

5.1.1 Einleitung

Um die Apparatur für pikosekunden-zeitaufgelöste Experimente zu charakterisieren, wurden zahlreiche Tests mit β -Carotin (Abbildung 5.1) durchgeführt und die Ergebnisse mit in der Literatur vorhandenen verglichen.

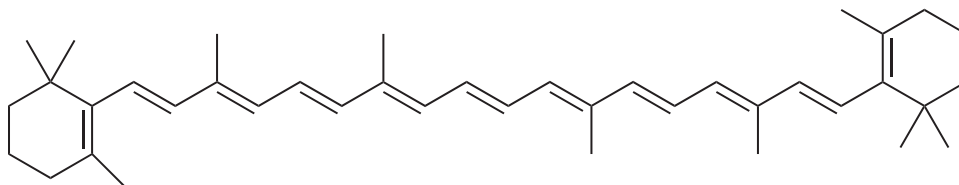


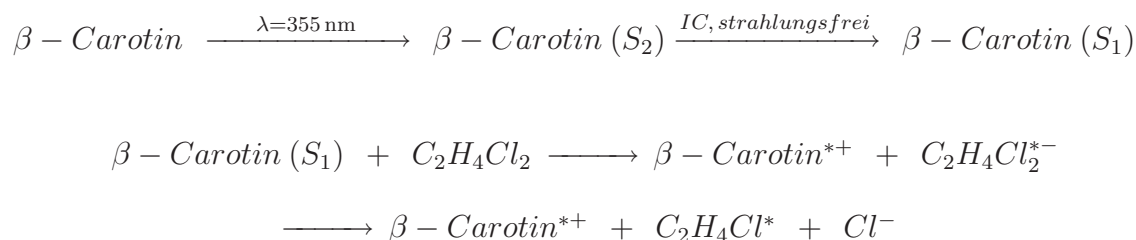
Abbildung 5.1: Strukturformel von β -Carotin.

β -Carotin wird durch Bestrahlung mit einem Laser der Wellenlänge $\lambda = 355$ nm vom Grundzustand in den S_2 -Zustand angeregt, von wo aus das Molekül strahlungslos über *Internal Conversion* in den S_1 -Zustand relaxiert.

β -Carotin besitzt die Punktgruppe C_{2h} und sein Grundzustand die Symmetrie $1^1A_g^-$. Der S_1 -Zustand des β -Carotins besitzt $2^1A_g^-$ -Symmetrie, somit ist der direkte $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergang symmetrieverboten, da ein Ein-Photonen-Prozess nach der *Laporte*-Regel nur zwischen Zuständen unterschiedlicher Symmetrie erlaubt ist. Der S_2 -Zustand besitzt $1^1B_u^+$ -Symmetrie, und damit ist der $S_2 \leftarrow S_0$ -Übergang erlaubt.^[76–78]

Wird die Reaktion in chlorierten Lösungsmitteln ausgeführt, kommt es über Folgere-

aktionen zur Bildung eines β -Carotin-Radikalkations (Schema 5.1). Das Radikalkation selbst besitzt eine Lebensdauer von über zehn Nanosekunden.^[16]



Schema 5.1: Photoreaktion von β -Carotin in Dichlorethan

5.1.2 Transiente Spektroskopie

Die Messungen erfolgten in einer Küvette aus Quarzrohr (Abschnitt 2.2.4). Als Lösungsmittel wurde 1,2-Dichlorethan verwendet, die Konzentration des β -Carotins betrug $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l.

Die Abbildungen 5.2 und 5.3 zeigen eines der erhaltenen transienten Spektren. Die Bande bei $\lambda = 580$ nm entstammt einer $S_N \leftarrow S_1$ -Absorption, die Banden mit $\lambda \geq 900$ nm konnten dagegen dem entstandenen Radikalkation zugeordnet werden.^[16, 79, 80] Während die Bildung des Radikalkations im erwarteten Zeitraum von fünf Pikosekunden verfolgt werden konnte, schien die Lebensdauer des Radikalkations im Vergleich zum erwarteten Wert verkürzt. Dies konnte jedoch auf ein Ausbleichen der Probelösung zurückgeführt werden.

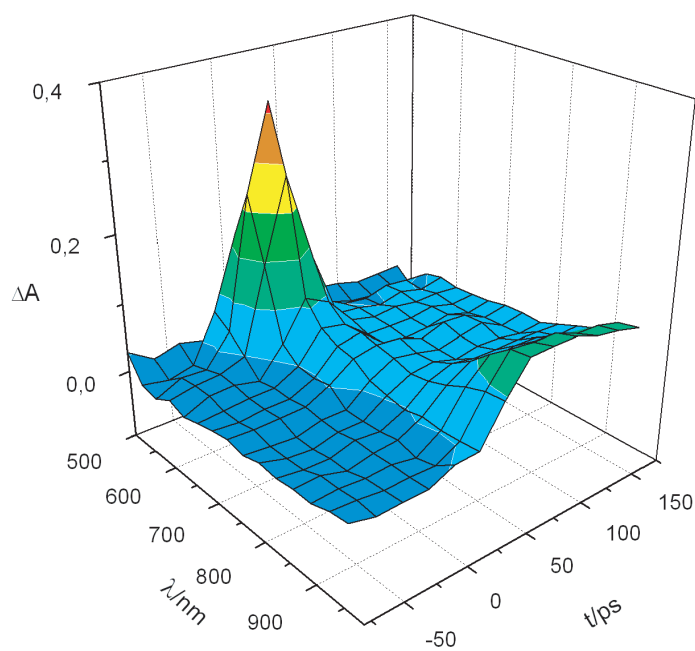


Abbildung 5.2: Dreidimensionale Darstellung des transienten Absorptionsspektrum von β -Carotin in 1,2-Dichlorethan.

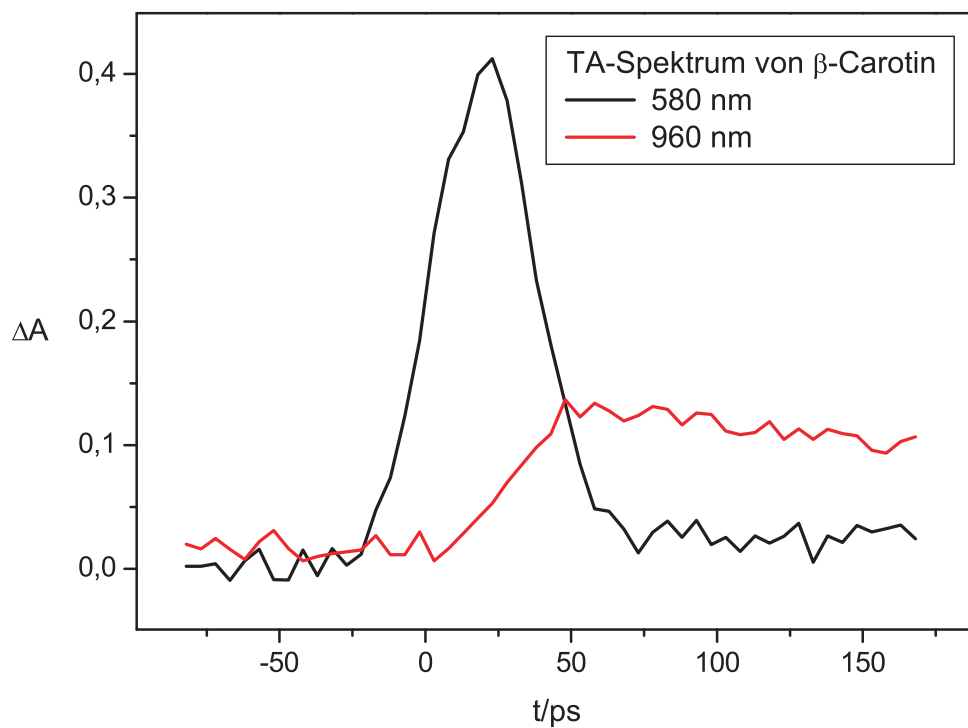


Abbildung 5.3: Transientes Absorptionsspektrum von β -Carotin in 1,2-Dichlorethan.

Zur Erprobung der Durchflussküvette (Abschnitt 2.2.5) wurden ebenfalls Messungen mit β -Carotin in 1,2-Dichlorethan durchgeführt. Um überhaupt eine Absorption beobachten zu können, musste die Konzentration der Lösung jedoch massiv erhöht werden ($c = 10^{-3}$ mol/l). Die gewählte Durchflussgeschwindigkeit variierte zwischen 2.0 und 9.9 ml/s. Dennoch konnte in keinem der so aufgenommenen Spektren das Profil der β -Carotin-Radikalkationbande bestimmt werden, da diese einfach nicht ausgeprägt genug war (Abbildung 5.4).

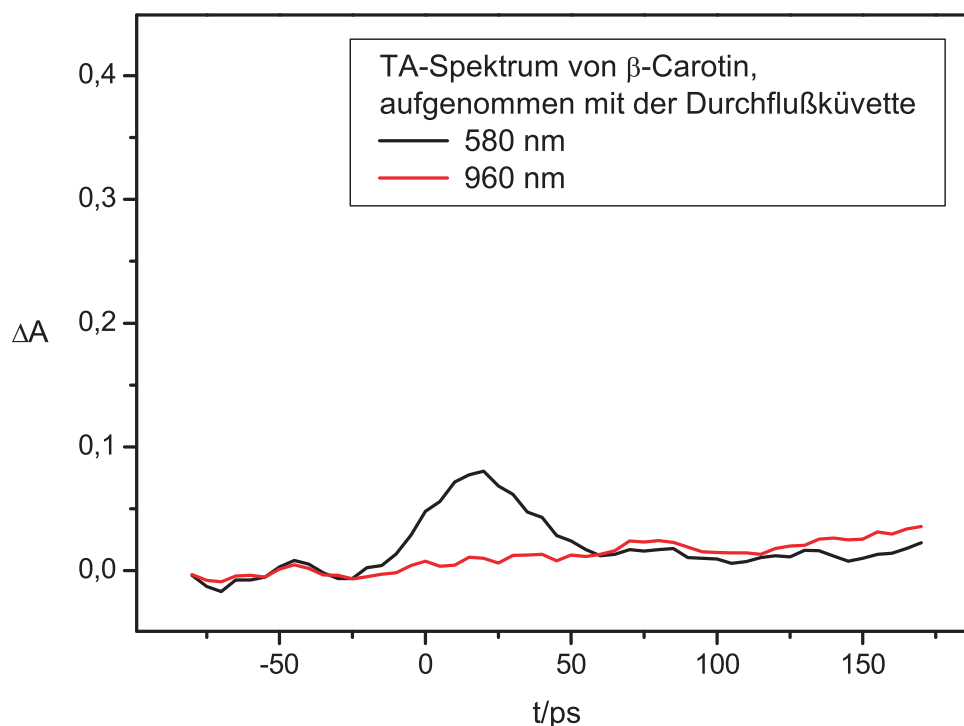


Abbildung 5.4: Transientes Absorptionsspektrum von β -Carotin in 1,2-Dichlorethan. In diesem Fall wurde eine Durchflussapparatur zur Aufnahme des Spektrums verwendet.

Zudem mussten mindestens 20 ml der Messlösung vorgelegt werden, um einen luftblasenfreien Betrieb der Durchflussanlage zu gewährleisten. Angesichts des großen Materialbedarfs, des hohen Synthesaufwands der zu untersuchenden Stoffe und der erhaltenen, qualitativ schlechten Spektren wurde der Gebrauch der Durchflussanlage verworfen.

5.1.3 Zusammenfassung

Um die Apparatur zu charakterisieren wurden transiente Absorptionsmessungen von β -Carotin in Dichlorethan durchgeführt. Die experimentellen Ergebnisse von *Gurdzadyan* und *Steenken*^[16] konnten dabei weitestgehend reproduziert werden.

Um ein Ausbleichen der Probe zu vermindern, wurde u. a. eine Durchflussküvette eingesetzt; ihr Gebrauch wurde jedoch wieder verworfen, da mit ihr nur qualitativ schlechte Spektren erhalten wurden.

5.2 Rhodamin 6G

5.2.1 Einleitung

Rhodamine sind stark fluoreszierende Farbstoffe. Der Fluoreszenzbereich der verschiedenen Rhodamine erstreckt sich vom gelb-grünen bis in den orange-roten Spektralbereich. Nachdem sie ursprünglich für den Gebrauch in Farbstofflasern entwickelt wurden, finden die Rhodamine heute vielfältige Anwendungen, insbesondere in der Zellbiologie, wo sie als Marker für die Fluoreszenzspektroskopie dienen. Das bekannteste und meist verwendete Rhodamin ist das Rhodamin 6G (R6G). Seine Strukturformel ist in Abbildung 5.5 dargestellt.

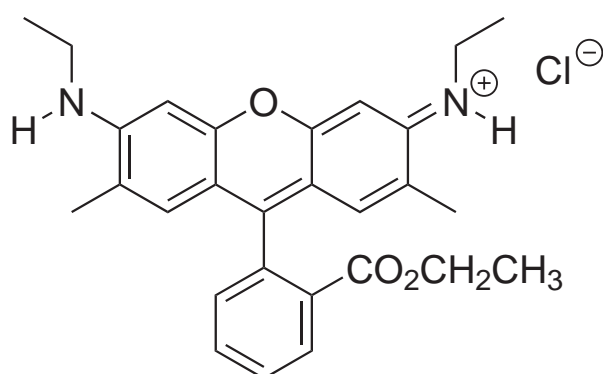


Abbildung 5.5: Strukturformel von Rhodamin 6G

R6G fluoresziert wie alle Laserfarbstoffe sehr stark.^[81] Abbildung 5.6 zeigt das Absorptionsspektrum von Rhodamin 6G in Ethanol. Das Spektrum besitzt eine ausgeprägte Absorptionsbande bei $\lambda = 532$ nm mit einer Schwingungsfeinstruktur bei 537 und 496 nm. Diese Bande wurde der $S_1 \leftarrow S_0$ -Absorption zugeordnet. Weitere Banden finden sich bei 348 ($S_2 \leftarrow S_0$ -), 296 und 276 ($S_3 \leftarrow S_0$ -), 247 ($S_4 \leftarrow S_0$ -) sowie 224 nm

($S_5 \leftarrow S_0$ -Übergang).^[82]

Das Fluoreszenzspektrum von R6G in Ethanol ist in Abbildung 5.7 dargestellt.^[83] Die genaue Lage der Fluorezenzbanden ist abhängig von der Konzentration des fluoreszierenden Stoffes und der Polarität des Lösungsmittels.^[83] Die Fluoreszenzlebensdauer von R6G in Wasser und in Ethanol beträgt rund 4 ns.^[84–87]

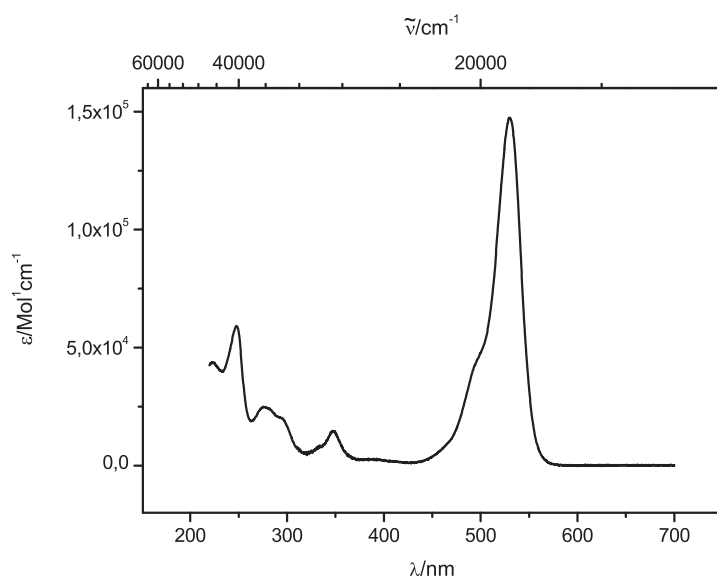


Abbildung 5.6: Absorptionsspektrum von Rhodamin 6G in Ethanol.^[83, 88]

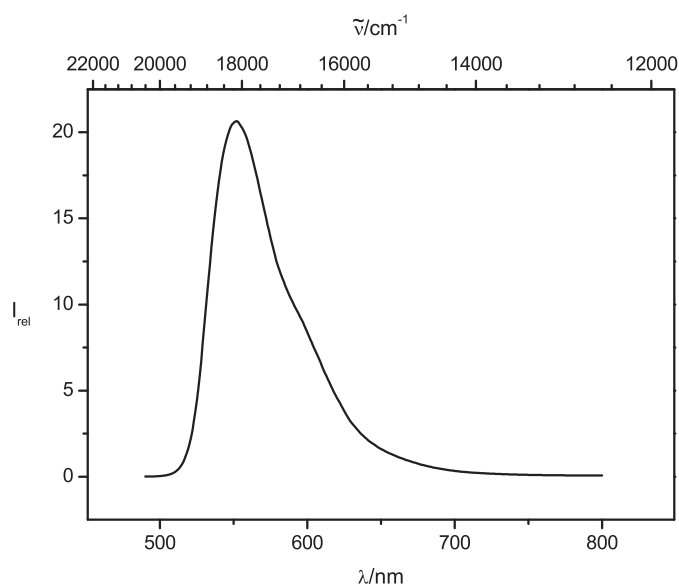


Abbildung 5.7: Fluoreszenzspektrum von Rhodamin 6G in Ethanol.^[83]

5.2.2 Transiente Spektroskopie

Lösungen von R6G in Ethanol ($c = 10^{-4}$ mol/l) wurden mit einer Pumpwellenlänge von $\lambda = 532$ nm angeregt. Die Anregungswellenlänge lag also im Bereich der intensivsten Absorptionsbande des $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergangs (vgl. Abbildung 5.6). Das erhaltene transiente Absorptionsspektrum ist in Abbildung 5.8 abgebildet.

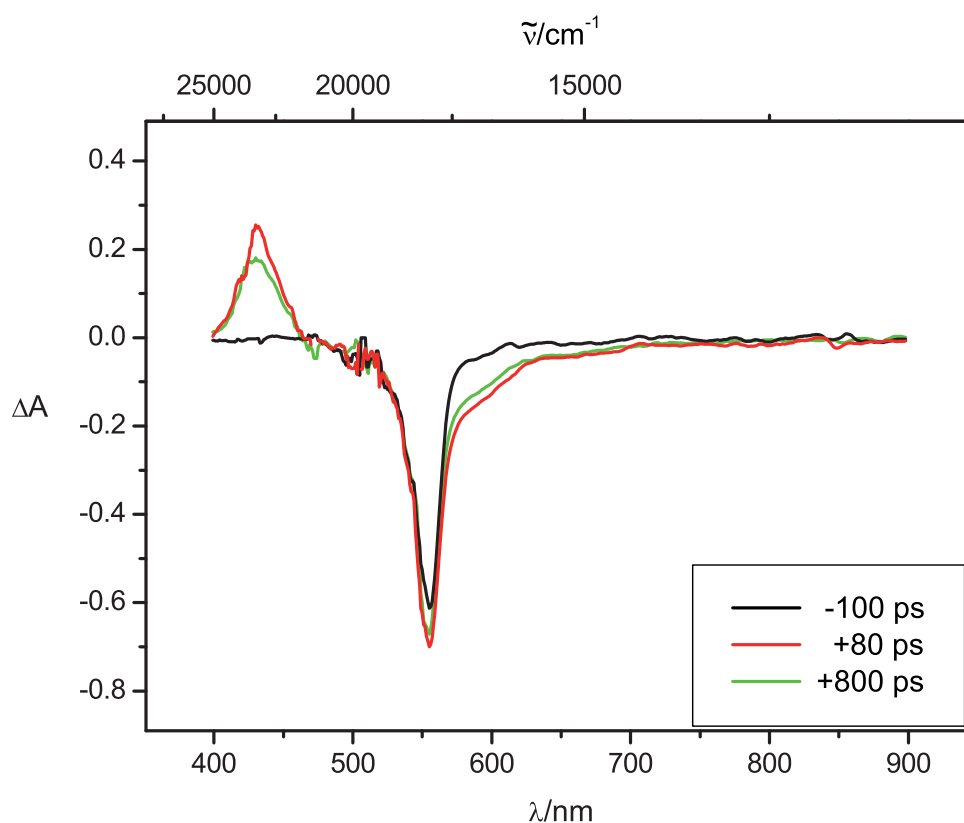


Abbildung 5.8: Absorptionsspektren von Rhodamin 6G in Ethanol zu verschiedenen Zeiten vor und nach der Anregung.

Zwei Banden sind im Spektrum erkennbar: eine positive Bande bei $\lambda = 430$ nm und eine Bande negativer Absorption bei $\lambda = 555$ nm.

Die Bande bei $\lambda = 430$ nm ist auf einen $S_4 \leftarrow S_1$ -Übergang zurückzuführen. Sie besitzt eine Schwingungsfinestruktur mit Banden bei 419, 430, 442 und 456 nm, die Übergängen von verschiedenen Schwingungszuständen des S_0 - in Schwingungsniveaus des S_4 -Zustands zugeordnet wurden.^[82]

Obwohl unser experimenteller Aufbau der Aufnahme von Absorptionsspektren dient,

findet sich die intensive Fluoreszenzbande des R6G bei $\lambda = 555 \text{ nm}$ (vgl. Abbildung 5.7) auch im Spektrum der transienten Absorption wieder. Dies ist der Fall, weil das Fluoreszenzlicht in einer Entfernung von nur ca. 5 mm von der lichtleitenden Faser entsteht, und so noch ein relativ großer Anteil des ungerichteten, sphärisch abgestrahlten Fluoreszenzlichts in die Faser gelangt. Bei anderen Aufbauten, in denen der Detektor weiter vom Entstehungsort der Fluoreszenz aufgebaut ist, ist dagegen der Anteil der detektierten Fluoreszenz vernachlässigbar gering.¹

Das Auftauchen negativer Absorptionsbanden kann drei Ursachen haben:

- *Ground state bleaching*: Die Anregung des Moleküls aus dem Grundzustand führt zu einer Depopulation desselben. Der folgende *Probe*-Puls findet also im S_0 -Spektralbereich weniger absorbierende Moleküle vor, was im Spektrum als vermeintliche Emission abgebildet wird. Dieser Effekt wird als *ground state bleaching* bezeichnet, als „Ausbleichen“ des Grundzustandes. Bei der Auswertung der transienten Spektren muss also immer das S_0 -Absorptionsspektrum mit hinzugezogen werden, da alle Banden des S_0 -Spektrums einen entsprechenden Einfluss auf das S_1 -Spektrum besitzen. Signale der *ground state bleaching*-Banden sind zeitabhängig, da der S_0 -Zustand mit der entsprechenden Zeitkonstante wieder besetzt wird. *Ground state bleaching* kann in den Absorptionsspektren des S_1 -Zustand nur in den Wellenlängenbereichen beobachtet werden, in denen das Molekül auch im S_0 -Zustand absorbiert.
- *Spontane Emission*: Für gewöhnlich erfolgt die optische Anregung eines Moleküls aus dem Schwingungsgrundzustand des S_0 -Zustands in ein höheres Schwingungsniveau des S_1 -Zustands. Durch Schwingungsrelaxation, z. B. durch Stöße des angeregten Moleküls mit Lösungsmittelmolekülen, gelangt das Molekül in das unterste Schwingungsniveau des angeregten Zustands. Der Prozess erfolgt im Pikosekundenbereich. Anschließend kann das Mo-

¹Als Beispiel kann der Versuchsaufbau im Femtosekundenlabor des AK Kiefer, Institut für Physikalische Chemie, Universität Würzburg herangezogen werden. Der Abstand zwischen Probe und Detektor beträgt dort rund 50 cm, das zu detektierende Licht wird dabei in einem üblichen Strahlengang durch Luft geleitet. Da die Intensität I der Fluoreszenz mit dem Abstand r mit $I \sim 1/r^2$ abnimmt, kann in diesen Fall keine Fluoreszenz mehr detektiert werden.

lekül durch einen strahlenden Übergang (Fluoreszenz) in den Grundzustand zurückkehren. Der Übergang erfolgt meist nicht in das unterste Schwingungsniveau des S_0 -Zustands, sondern in ein höher liegendes. (Der Besetzungsgrad der Schwingungsniveaus beim Absorptions- und Fluoreszenzübergang kann dabei nach dem *Franck-Condon-Prinzip* abgeleitet werden.) Aus diesem Grund kommt es in den meisten Fällen zu einer Rotverschiebung der Fluoreszenzbanden relativ zur Anregungswellenlänge. (Man spricht auch von einer *bathochromen Verschiebung* oder einem *Stokes-Shift*.)

Da die *spontane Emission* durch den *Pump*-Strahl ausgelöst wird und der Detektor unabhängig vom *Probe*-Strahl kontinuierlich Licht aufnimmt, erscheinen die entsprechenden Banden in unseren Spektren als zeitunabhängig.

- *Stimulierte Emission*: Im Gegensatz zur *spontanen Emission* erfolgt der Fluoreszenzübergang nicht zu einem relativ zufälligen Zeitpunkt, sondern wird durch den *Probe*-Strahl ausgelöst. Die Emission der Fluoreszenz erfolgt dabei nicht in alle Raumrichtungen, sondern in dieselbe Richtung, in die das auslösende Licht läuft. Die stimulierte Emission ist zeitabhängig und spielt eine bedeutende Rolle bei der Generierung von Laserlicht.

Kommt es zu einer Überlagerung obiger Effekte wird das Signal der negativen Absorption entsprechend verstärkt.

Das Profil beider Banden ist in Abbildung 5.9 dargestellt. Zur Feststellung des Zeitnullpunkts wurde dabei die Bande bei 430 nm herangezogen. Beide Banden gehören zu langlebigen Zuständen, deren genaue Lebensdauer mit unserem Versuchsaufbau nicht bestimmt werden kann.

Die Intensität der 555 nm-Bande liegt über den gesamten aufgenommenen Zeitbereich im stark negativen Bereich ($\Delta A \approx -0.5$). Zusammen mit der langen Fluoreszenzlebensdauer von R6G weist dies auf eine starke *spontane Emission* hin.

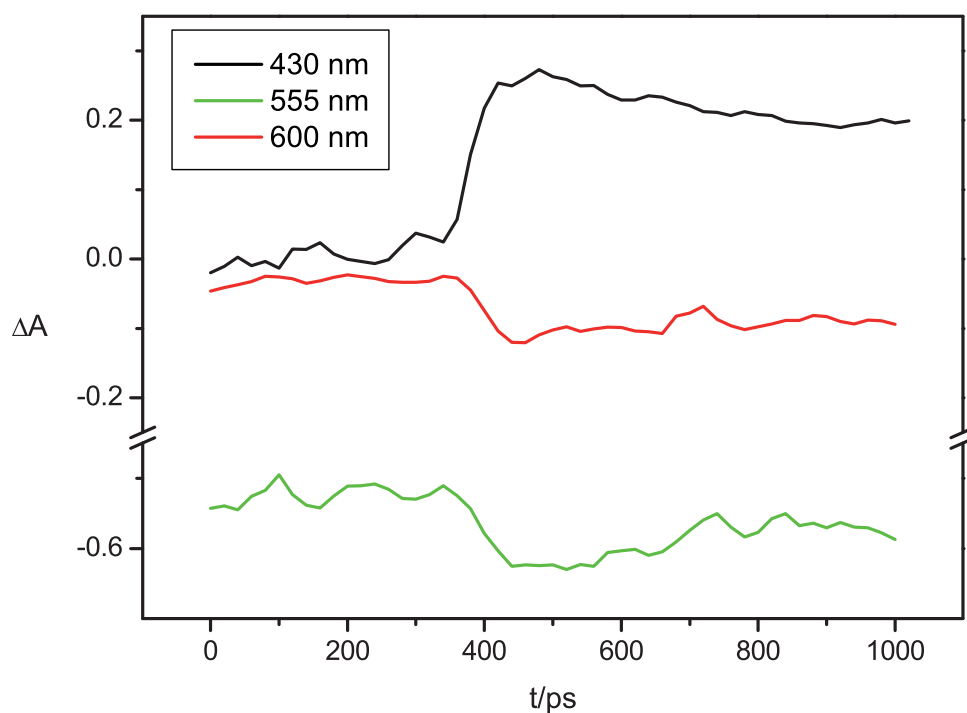


Abbildung 5.9: Profil beider Banden des transienten Absorptionsspektrums von Rhodamin 6G in Ethanol.

Im Bereich des Zeitnullpunkts ist allerdings eine deutliche Zeitabhängigkeit des Signals erkennbar, was auf *spontane Emission* oder *ground state bleaching* zurückgeführt werden kann. Ein Schnitt durch die Bande negativer Absorption bei 600 nm beweist, dass das Signal z. T. auch auf *spontane Emission* zurückzuführen ist, da das Absorptionsspektrum von R6G (vgl. Abbildung 5.6) in diesem Bereich keine Banden aufweist und somit *ground state bleaching* als Ursache ausgeschlossen werden kann (Abbildung 5.9).

Ein zeitabhängiges Signal im Bereich zwischen 480 und 530 nm wäre ein deutlicher Hinweis auf *ground state bleaching*, da das Grundzustands-Absorptionsspektrum der Verbindung in diesem Bereich die stärkste Bande aufweist; dieser Bereich ist jedoch in allen erhaltenen R6G-Spektren zu verrauscht, um eine eindeutige Zuordnung zu ermöglichen.

Die negative Absorption bei 555 nm im transienten Spektrum des Rhodamins 6Gs ist demnach auf *spontane* und *stimulierte Emission* zurückzuführen; eine Beteiligung von *ground state bleaching* kann jedoch nicht ausgeschlossen werden.

5.2.3 Zusammenfassung

Um den Einfluss starker Fluoreszenzbanden auf die erhaltenen transienten Absorptionsspektren zu ergründen, wurden Messungen von Rhodamin 6G in Ethanol durchgeführt. Die bekannt starke Fluoreszenzbande bei $\lambda = 555$ nm war auch in unseren Absorptionsspektren sehr stark ausgeprägt und konnte sowohl auf *spontane* als auch auf *stimulierte* Fluoreszenz zurückgeführt werden.

5.3 Gemischtvalente Verbindungen: A- π -D-Systeme mit Spacer

5.3.1 Einleitung

Obwohl gemischtvalente Systeme seit nunmehr fast 40 Jahren bekannt sind, erschwerte lange Zeit ein Umstand die umfassende Erforschung ihrer Eigenschaften: Bei den meisten bekannten gemischtvalenten Verbindungen handelte es sich um geladene Systeme, in manchen Fällen sogar um Radikale, die nur *in situ* erzeugt werden konnten. Diese geladenen Verbindungen wiesen in unpolaren Lösungsmitteln nur geringe Löslichkeit auf,^[44, 89, 90] und es musste mit dem Auftreten von Ionenpaareffekten gerechnet werden.^[91, 92]

Im Jahre 2004 gelangen *Heckmann et al.* die Darstellung der ersten neutralen, gemischtvalenten Verbindung **1** (Abbildung 5.10.1).^[9] Um den Einfluss der Art des Spacers untersuchen zu können, synthetisierten sie außerdem Verbindung **2**, die statt einer Ethylen- eine Acetylenbrücke enthält (Abbildung 5.10.2). Die Verbindungen besitzen zwei Redoxzentren: Eine Triarylamineinheit, die als Elektronendonorfungiert, und ein perchloriertes Triarylmethyl-Radikal, das als Elektronenakzeptor dient.

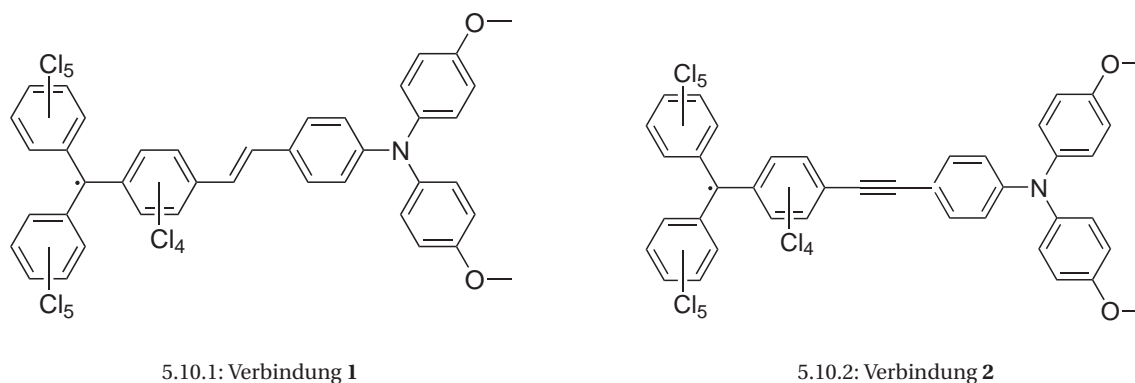


Abbildung 5.10: Strukturformeln der Verbindungen 1 und 2.

Beide Arten von Zentren wurden in der Vergangenheit ausführlichst untersucht:

- Triarylamine können reversibel oxidiert werden und ihre *IV-CT*-Banden sind zum einen sehr intensiv und überlappen zum anderen in vielen Fällen nicht mit anderen elektronischen Banden. Dies ist eine Voraussetzung für die Anwendung der Bandenform-Analyse nach *Hush* (s. Abschnitt 3.3). Zudem werden Triarylamine heute schon in *OLEDs* und anderen Bereichen als Lochleiter eingesetzt.^[93–95]
- Perchlorierte Triarylamin-Radikale sind thermisch und chemisch äußerst stabile Spezies. Die drei großen Arylreste schirmen das zentrale Methylradikal sterisch sehr effektiv ab. Die Radikale lassen sich jedoch reversibel reduzieren. Auch ihre Eigenschaften wurden im Zusammenhang mit dem Aufbau molekularer Drähte ausgiebig untersucht.^[96–98]

Wegen der großen räumlichen Ausdehnung der Aryleinheiten bilden sich um beide Zentren propellerartige Strukturen aus (Abbildung 5.11). Der Winkel, den die beiden Aryleinheiten der Brücke zueinander einnehmen, beträgt 68° . Die energieminierte Struktur wurde mit der AM1-UHF-Methode berechnet.^[9]

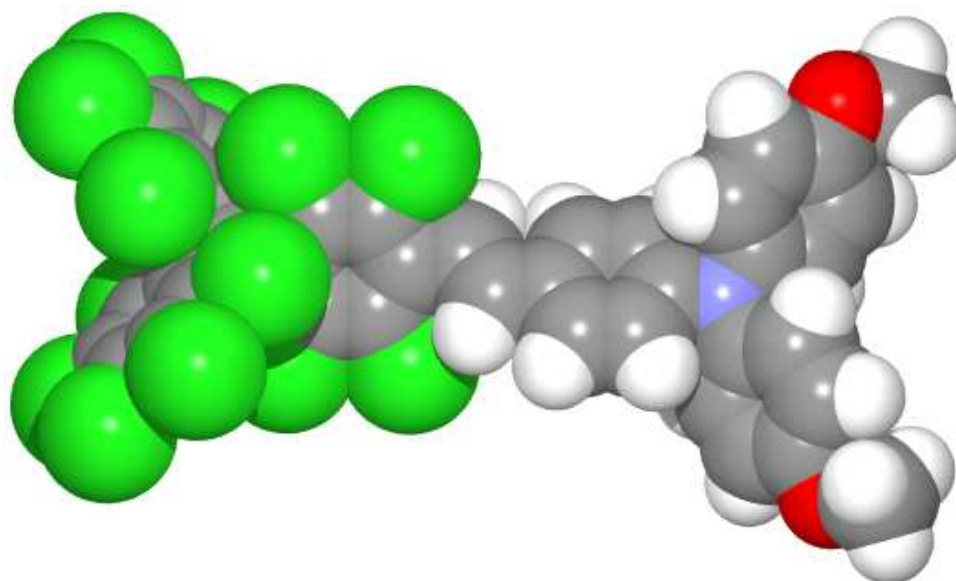


Abbildung 5.11: Energieminimierte Struktur von **1**, berechnet nach AM1-UHF.^[9]

Eine optische Anregung des Moleküls mit Laserlicht führt zu einem Elektronentransfer vom Triarylaminzentrum zum Triarylmethylradikal. In der Folge liegt das Molekül in einem ladungstrennten Zustand mit einem Triarylamin-Radikalkation und einem Triarylmethyl-Anion vor (Abbildung 5.12).

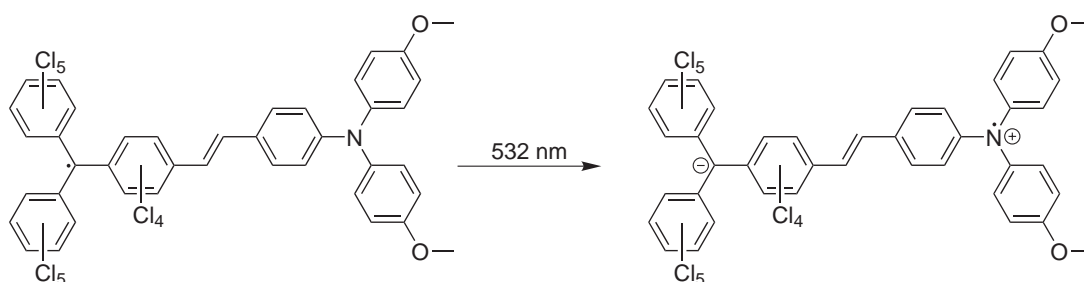


Abbildung 5.12: Optische Anregung von **1** führt zu einer Ladungstrennung im Molekül.

5.3.2 UV/Vis/NIR-Spektroskopie

Die UV/Vis/NIR-Absorptionsspektren der Verbindungen **1** und **2** in Dichlorethan sind in den Abbildungen 5.13 und 5.14 dargestellt. Die IV-CT-Banden liegen wie erwartet im Bereich des NIR bei rund 12000 cm^{-1} . Mit Hilfe der Bandenform-

Analyse gelang es *Heckmann et al.* einige Molekülparameter wie die *Marcus*-Reorganisationsenergien λ_v und λ_o zu bestimmen (Abschnitte 3.2 und 3.3).

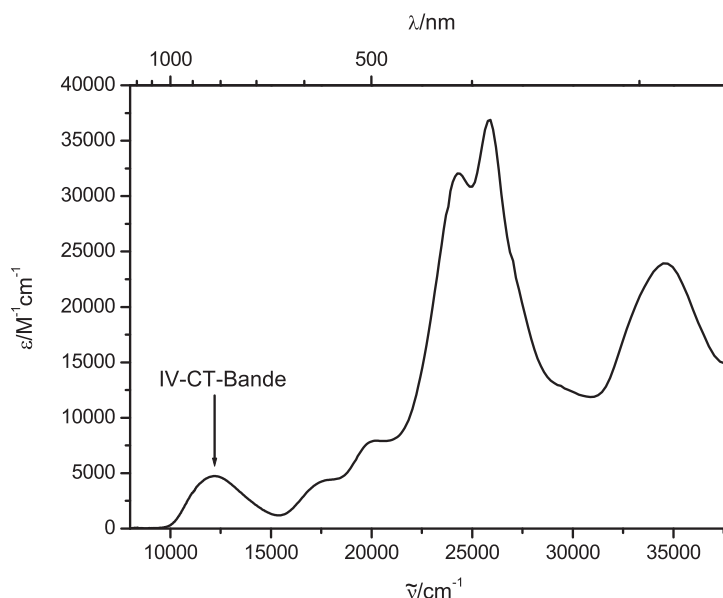


Abbildung 5.13: UV/Vis/NIR-Absorptionsspektrum von **1** in Dichlorethan.

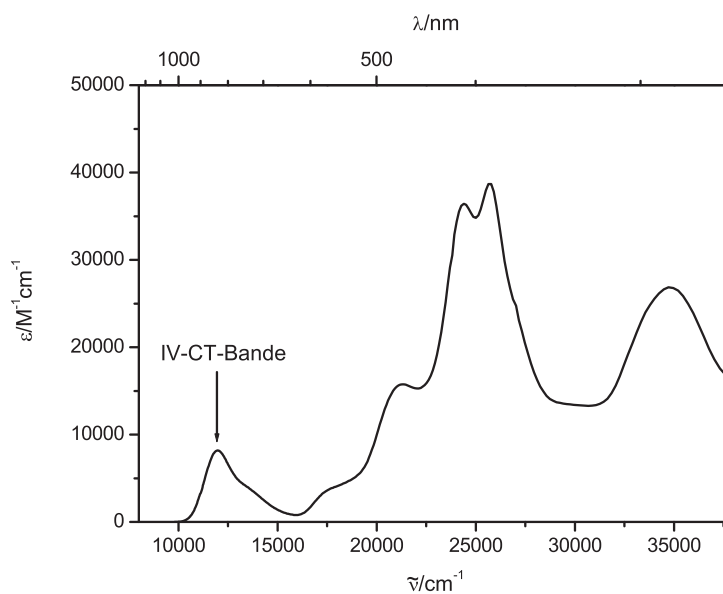


Abbildung 5.14: UV/Vis/NIR-Absorptionsspektrum von **2** in Dichlorethan.

Neben der *IV-CT*-Bande treten im Bereich von $17\,000\,cm^{-1}$ bis $20\,000\,cm^{-1}$ sowie bei rund $26\,000\,cm^{-1}$ weitere Banden auf. Diese konnten nach Vergleich mit

UV/Vis/NIR-Spektren aus der Literatur dem Triarylmethyl-Radikal zugeordnet werden.^[98–100] Tri-*para*-substituierte Triarylamine absorbieren ebenfalls im Bereich um $26\,000\text{ cm}^{-1}$, weshalb eine der Banden dem Donor-Teil des Moleküls zugewiesen wurde.^[9] Im Bereich um $34\,000\text{ cm}^{-1}$ absorbieren schließlich perchlorierte Benzole.^[98,99]

5.3.3 Fluoreszenz- und Ramanspektroskopie

Um die Frage zu beantworten, welche Molekülschwingungen mit dem Elektronentransfer einhergehen, wurden Resonanz-Raman (RR)-Experimente durchgeführt. Die Anregung erfolgte mit $\lambda = 785\text{ nm}$ ($\tilde{\nu} = 12\,740\text{ cm}^{-1}$) und somit im Bereich der *IV-CT*-Bande.^[9] Es wurde also direkt der Elektronentransfer vom Donor- zum Akzeptorzentrum des Moleküls ausgelöst, und gleichzeitig die mit ihm einhergehenden Molekülschwingungen. Die so angeregten Schwingungen relaxierten wieder in den Schwingungsgrundzustand über die Abgabe von Licht. Mit Hilfe eines Fluoreszenz-Spektrometers wurden die entsprechenden Wellenlängen bestimmt und den Schwingungen zugeordnet.

Der obere Teil von Abbildung 5.15 zeigt das Resonanz-Raman-Spektrum von Verbindung **1** in Acetonitril ($c = 2 \cdot 10^{-6}\text{ mol/l}$). Im mittleren Teil der Abbildung befindet sich das Spektrum des reinen Lösungsmittels, im unteren Teil ist die Differenz beider Spektren abgebildet. Bei $\tilde{\nu} = 1520, 1600$ und 1630 cm^{-1} treten deutliche Ramanbanden hervor, im Bereich zwischen 1120 und 1300 cm^{-1} vier weniger deutliche. Alle Banden in diesem niederenergetischen Bereich können auf Schwingungen der Arylsysteme im Molekül zurückgeführt werden,^[101] die energetisch höher liegenden Banden lassen auf eine Schwingung mit Beteiligung der Doppelbindung der π -Brücke schließen.^[102]

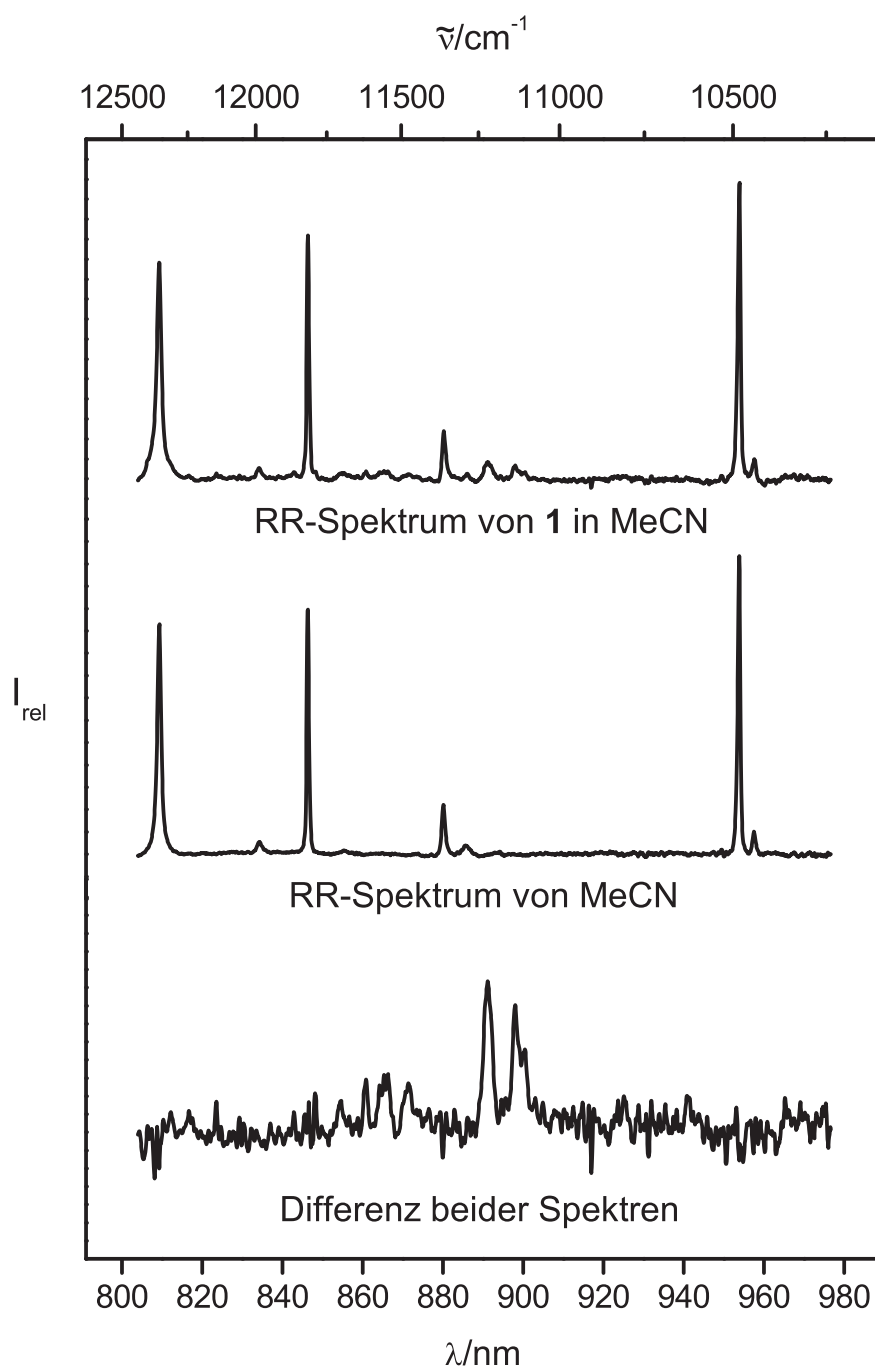


Abbildung 5.15: Resonanz-Ramanspektrum von **1** in Acetonitril. Der obere Teil der Abbildung zeigt das erhaltene Spektrum, der mittlere Teil die Ramanbanden des reinen Lösungsmittels. Der untere Teil zeigt die Differenz der Spektren.

Weiterhin wurde versucht, ein Resonanz-Raman-Spektrum von Verbindung **1** in *n*-Hexan aufzunehmen. Leider konnten keine Ramanbanden bestimmt werden, da das Molekül in diesem Lösungsmittel zu stark fluoresziert (Abbildung 5.16). Da wie-

derum die *IV-CT*-Bande direkt angeregt wurde, handelt es sich dabei um Fluoreszenz aus dem ladungstrennten Zustand.

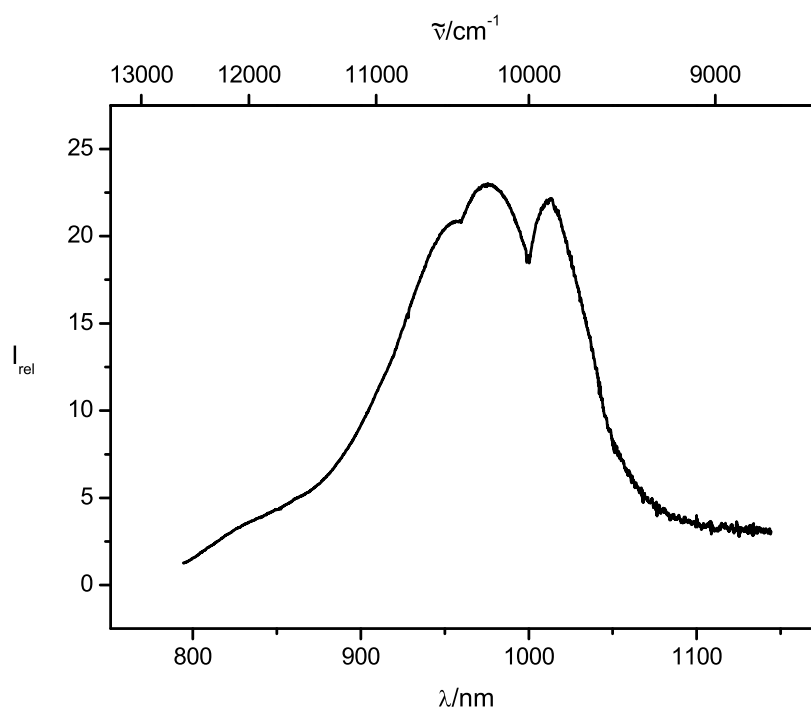


Abbildung 5.16: Fluoreszenzspektrum von **1** in *n*-Hexan. Die Anregung erfolgte mit $\lambda = 785$ nm.

Abbildung 5.17 zeigt das Ramanspektrum von **1** als Feststoff. Die Anregung erfolgte hierbei mit $\lambda = 1064$ nm ($\tilde{\nu} = 9400$ cm⁻¹). Wiederum vereitelte das Auftreten starker Fluoreszenzbanden die Auflösung von Molekülschwingungen.

Das Maximum der Fluoreszenzbanden ist im Vergleich zum Lösungsspektrum stark bathochrom verschoben. Zudem besitzt das Spektrum zwischen 1340 und 1400 nm eine ausgeprägte Feinstruktur, die jedoch auf in der Atmosphäre des Probengefäßes vorhandenen Wasserdampf zurückgeführt werden kann. Die Wassermoleküle absorbieren dabei das von der Probe gestreute Licht; im besagten Spektralbereich treten Obertöne einiger Kombinationsbanden der ν_1 - und ν_3 -Schwingungen des Wassers auf.^[25]

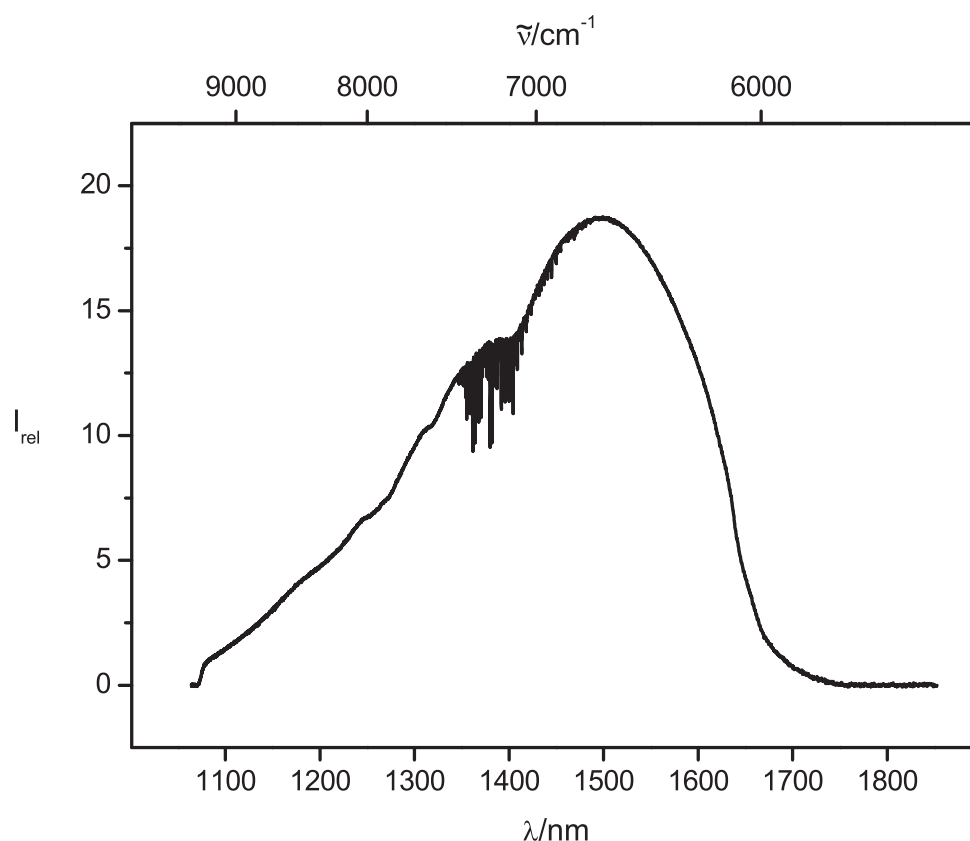


Abbildung 5.17: Fluoreszenzspektrum von **1** als Feststoff. Die Anregung erfolgte mit $\lambda = 1064$ nm.

5.3.4 Transiente Spektroskopie

Das transiente Absorptionsspektrum, das bei der Untersuchung von Verbindung **1** in *n*-Hexan aufgenommen wurde, ist in Abbildung 5.18 dargestellt. Die Anregung erfolgte mit einer Wellenlänge von $\lambda = 532$ nm, somit wurde ein elektronischer Übergang in der Umgebung eines oder beider Redoxzentren und nicht der Elektronentransfer zwischen den Zentren direkt angeregt.

Das Spektrum zeigt eine breite Bande um $\lambda = 800$ nm, die dem Triarylammonium-Radikalkation zugewiesen werden konnte. *Schmidt* und *Steckhan* untersuchten eine Reihe von bromsubstituierten Triarylaminen, deren Radikalkationen alle im Bereich zwischen 700 und 880 nm absorbierten.^[103] Die zunehmende Substitution der Arylwasserstoffe durch Brom in *ortho*- und *para*-Position zum Stickstoffatom ging dabei mit einer starken bathochromen Verschiebung einher. Diesen Umstand hatten be-

reits *Walter* sowie *Neugebauer et al.* für verschieden para-substituierte Triarylamine festgestellt.^[104,105] Man vermutet, dass mit der Vergrößerung des π -Systems eine Verringerung der Energielücke zwischen Grund- und erstem angeregten Zustand einhergeht.

Das bei einem wie in Abbildung 5.12 dargestellten Elektronenübergang entstehende Triarylmethylanion absorbiert in einem Bereich um $\lambda = 510$ nm.^[106] Im Spektrum ist in diesem Bereich nur eine leicht erhöhte Absorption zu erkennen. Dies kann von einer starken Überlagerung des Anion-Signals durch die breite und intensive Bande des Radikalkations herrühren oder aber von *ground state bleaching*-Effekten, welche die Absorption teilweise überlagern.

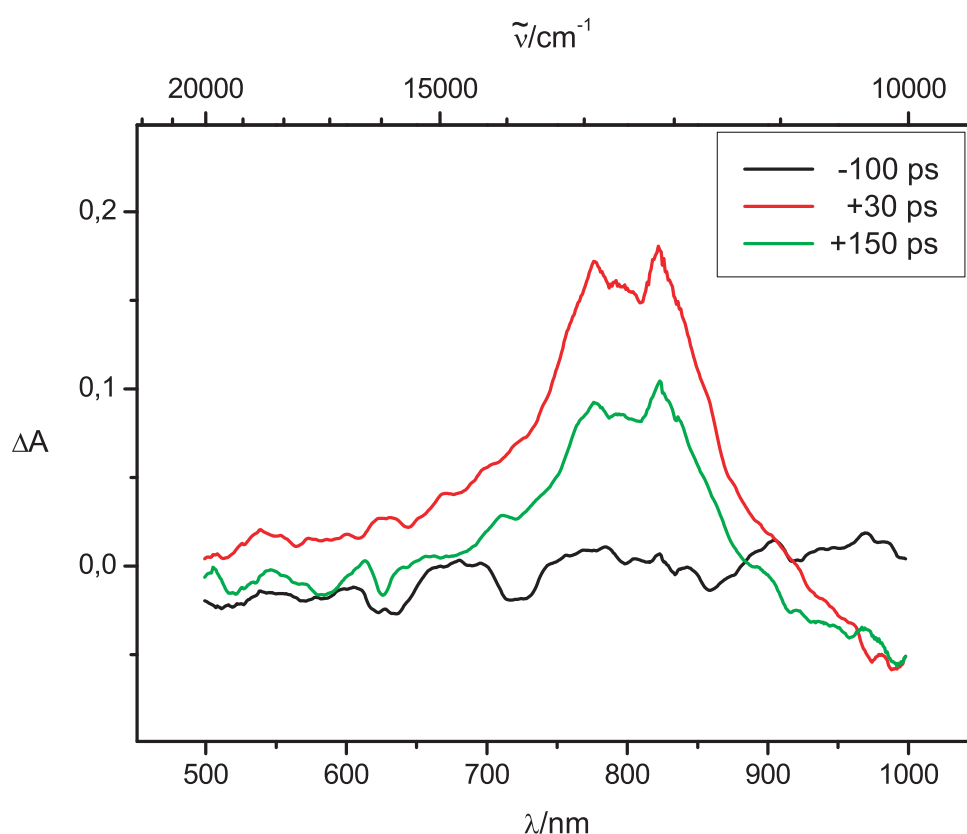


Abbildung 5.18: Absorptionsspektren von **1** in *n*-Hexan zu verschiedenen Zeiten vor und nach der Anregung.

Die intensive Bande des Triarylammonium-Radikalkations besitzt zwei Maxima bei 770 und 820 nm. Da die *IV-CT*-Bande im Bereich zwischen den beiden Maxima liegt (800 nm $\hat{=}$ 12 500 cm⁻¹), kann diese „Lücke“ in der Bande mit *ground state bleaching*

erklärt werden (Abschnitt 5.2.2). Im NIR-Bereich weist die Verbindung eine starke, zeitabhängige Fluoreszenz auf, wie sie auch in Abbildung 5.16 beobachtet wurde. Da das Absorptionsspektrum des Grundzustands (Abbildung 5.13) in diesem Wellenlängenbereich ($\lambda > 900$ nm) keine Banden aufweist, kann *ground state bleaching* als Ursache ausgeschlossen werden. Wir führen das Signal vielmehr auf *stimulierte Emission* zurück.

Der Elektronentransfer, der zur Ladungstrennung im Molekül führt, verläuft vermutlich im Sub-Pikosekundenbereich und damit zu schnell, um ihn mit unserer Anlage verfolgen zu können. Die Elektronenrücktransferraten lagen dagegen teilweise in einem messbaren Bereich. Die Rate ist stark vom Lösungsmittel abhängig, weshalb Verbindung **1** in *n*-Hexan, Cyclohexan, THF und Acetonitril vermessen wurde. Dabei konnten jedoch nur im Falle von *n*-Hexan und Cyclohexan die entsprechenden Ratenkonstanten bestimmt werden (Abbildungen 5.19 und 5.20).

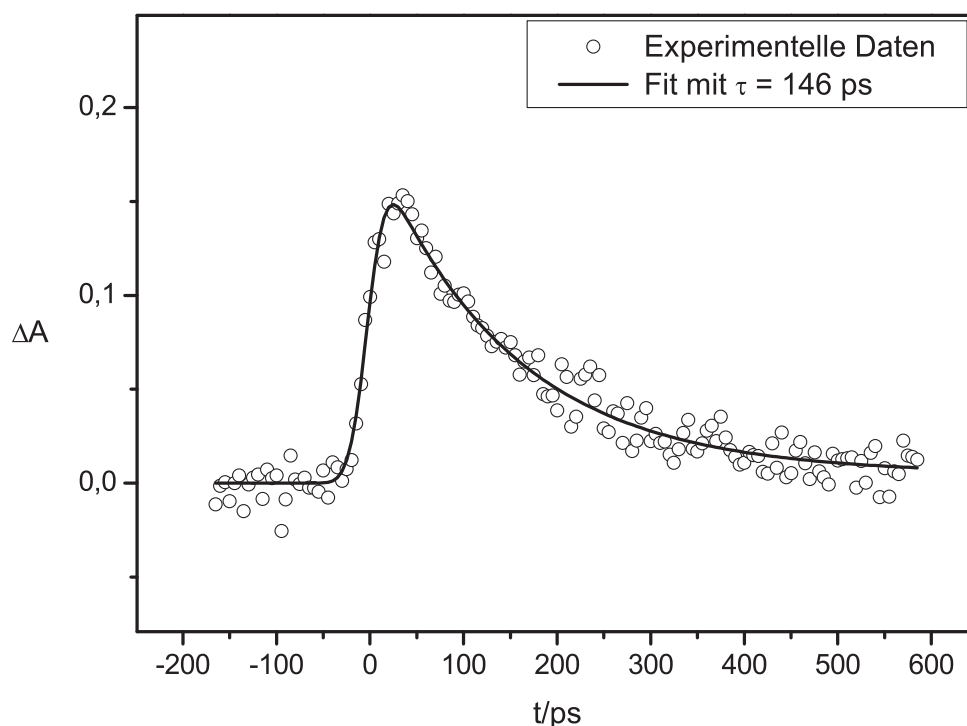


Abbildung 5.19: Profil der Bande bei 800 nm von **1** in *n*-Hexan.

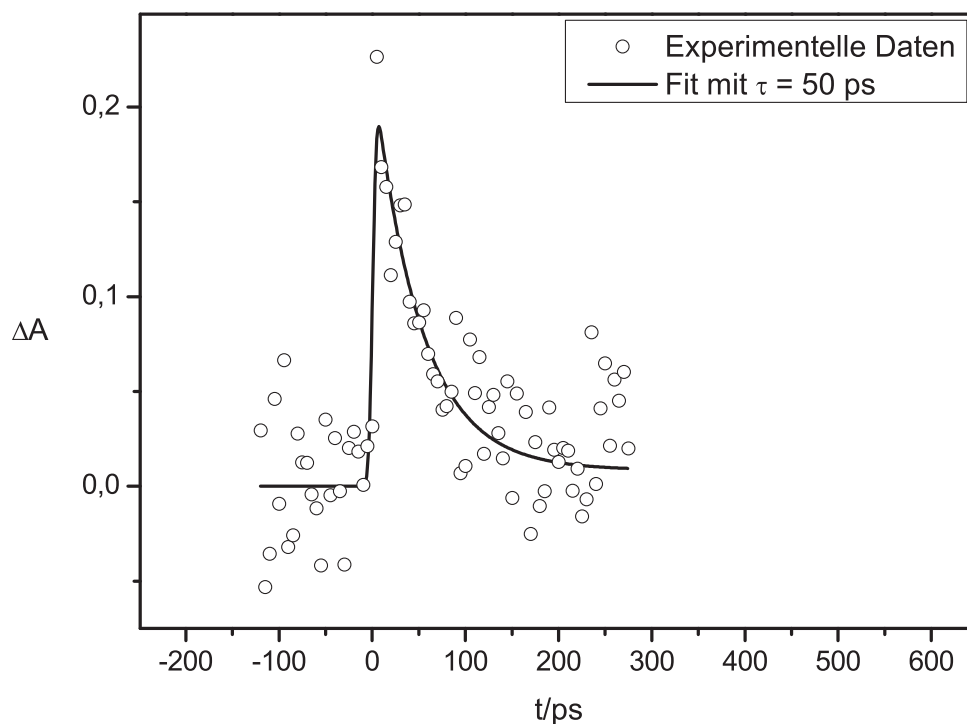


Abbildung 5.20: Profil der Bande bei 800 nm von **1** in Cyclohexan.

An die experimentellen Datenpunkte wurde die Funktion eines monoexponentiellen Zerfalls angepasst. Auf diese Weise wurde die Lebensdauer des angeregten Zustands von Verbindung **1** zu $\tau = 146 \text{ ps}$ ($k_{ET} = 6.85 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$) in *n*-Hexan und $\tau = 50 \text{ ps} \pm 20$ ($k_{ET} = 2.00 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$) in Cyclohexan bestimmt. Die Messungen in THF und Acetonitril verliefen dagegen ohne Ergebnis, da der Elektronenrücktransfer in diesen polaren Medien vermutlich zu schnell war, um mit unserer Apparatur beobachtet werden zu können.

Verbindung **2** (Abbildung 5.10.2) unterscheidet sich nur in der Art des Spacers von Verbindung **1**: Anstelle der Doppelbindung verknüpft hier eine Dreifachbindung die beiden Redoxzentren. Das transiente Absorptionsspektrum der Verbindung in *n*-Hexan ist in Abbildung 5.21 dargestellt. Die Anregung erfolgte mit 532 nm.

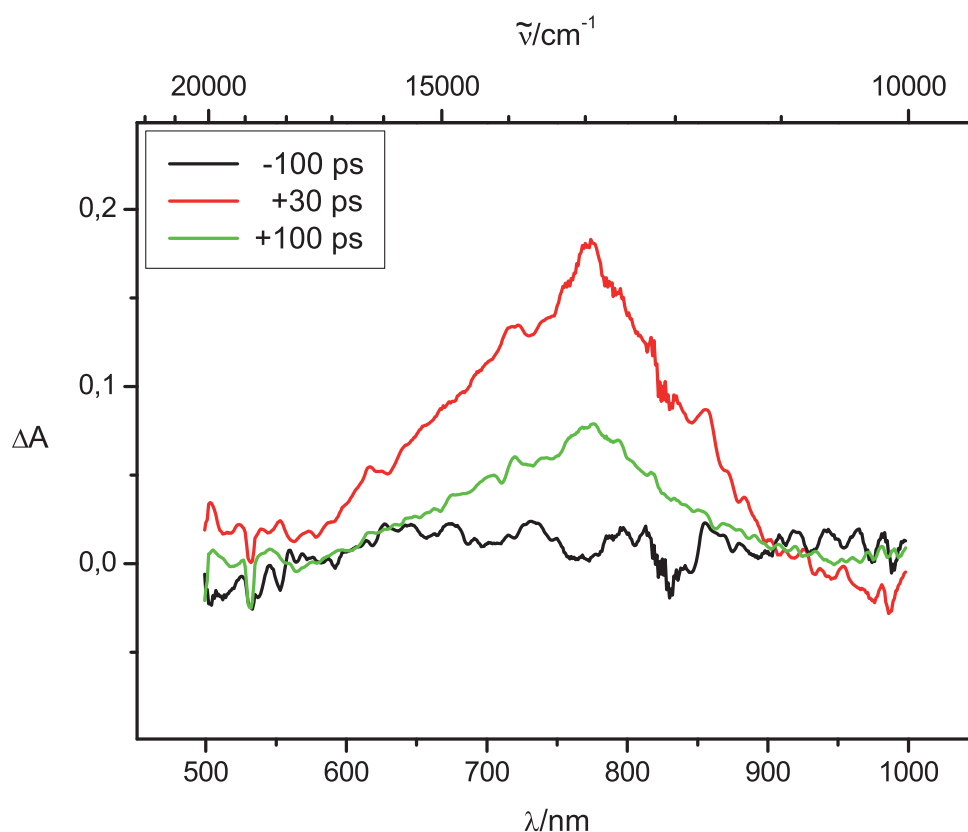


Abbildung 5.21: Absorptionsspektren von **2** zu verschiedenen Zeiten vor und nach der Anregung.

Das Spektrum ähnelt dem von Verbindung **1**; es besitzt eine breite Bande mit einem Maximum bei 775 nm. Diese kann wiederum auf das Triarylammonium-Radikalkation zurückgeführt werden. Die Lebensdauer des Kations und damit des angeregten, ladungstrennten Zustands wurde zu $\tau = 93$ ps ($k_{ET} = 1.08 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$) bestimmt (Abbildung 5.22). Wie beim Spektrum der Verbindung **1** findet man oberhalb 900 nm *stimulierte Emission* und zwischen 500 und 600 nm eine nur schwache Absorption, die auf die Bildung eines Triarylmethyl-Anions schließen lässt.

Bei Anregung von Verbindung **1** in *n*-Hexan mit $\lambda = 355$ nm wurden ein ähnliches Spektrum und eine ähnliche Lebensdauer erhalten wie bei der Anregung mit $\lambda = 532$ nm ($\tau = 150 \pm 20$ ps).

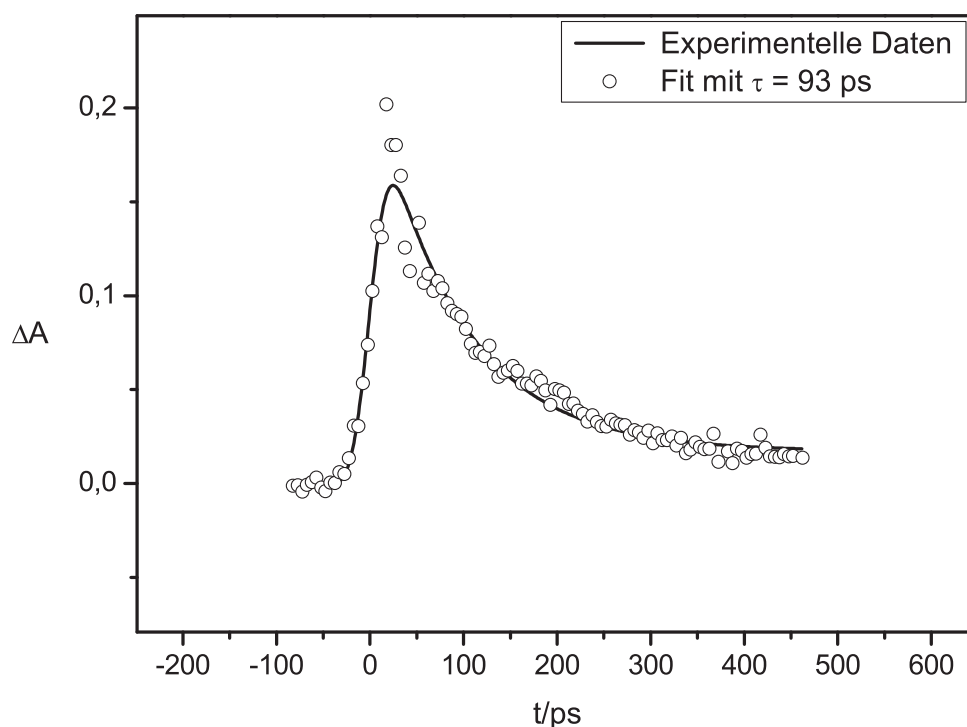


Abbildung 5.22: Profil der Bande bei 775 nm von **2** in *n*-Hexan.

5.3.5 Diskussion der Ergebnisse

Eine Berechnung der Ratenkonstante des Rückelektronentransfers nach der *Golden Rule*-Gleichung (Abschnitt 3.2.5) ergab eine Lebensdauer des ladungstrennten Zustands von $\tau = 5$ ps in *n*-Hexan und $\tau = 1.5$ fs in Acetonitril.^[60] Die einzelnen Parameter wurden dabei durch einen Fit der *IV-CT*-Bande ermittelt.^{[9]2}

Theoretische Verfahren haben jedoch häufig Schwierigkeiten, die Lebensdauer des ladungstrennten Zustands nach einem photoinduzierten Ladungstransfer in der *Marcus*-invertieren Region vorherzusagen.^[107] Dies mag zum einen an den verwendeten Modellen liegen, in die einige Werte nur näherungsweise eingehen (z. B. die gemittelte Molekülschwingung $\tilde{\nu}_v$), zum anderen an der verwendeten Methode der Bandenform-Analyse, bei der mehrere Parameter gleichzeitig gefittet werden, was ei-

²Dabei ergaben sich folgende Werte für die Parameter:

n-Hexan: $V = 2070 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta G^0 = -10\,400 \text{ cm}^{-1}$, $\lambda_o = 950 \text{ cm}^{-1}$, $\lambda_v = 1500 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}_v = 1\,100 \text{ cm}^{-1}$

Acetonitril: $V = 2120 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta G^0 = -7500 \text{ cm}^{-1}$, $\lambda_o = 4350 \text{ cm}^{-1}$, $\lambda_v = 1600 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}_v = 1850 \text{ cm}^{-1}$

Berechnet von A. Heckmann, AK Lambert, Institut für Organische Chemie, Universität Würzburg

ne gewisse Varianz der ermittelten Molekülparameter zur Folge hat. Die Folgen dieser Varianz sind besonders dramatisch bei der Bestimmung des Kopplungsmatrixelements V_{AB} , da dieses quadratisch in Gleichung 3.25 eingeht.

Wendet man das Verhältnis der theoretisch errechneten Lebensdauern auf den in *n*-Hexan erhaltenen experimentellen Wert an, so ergibt sich für die Lebensdauer des angeregten Zustands der Verbindung **1** in Acetonitril $\tau = 45$ fs und damit ein Wert, der mit unserer Anlage nicht mehr erfasst werden kann.

In einer neueren Veröffentlichung^[108] bestimmten *Heckmann* und *Lambert* die Molekülparameter für **1** und **2** in einer Fülle verschiedener Lösungsmittel über einen Fit der *IV-CT*-Bande z. T. neu. Die neuen Werte für die Molekülparameter unterscheiden sich dabei leicht von den zuerst ermittelten. Die Methode der Bandenform-Analyse ist demnach mit einem gewissen Fehler behaftet.

In Tabelle 5.1 sind die aus dem Fit erhaltenen Molekülparameter und die daraus folgenden theoretischen Raten für den Elektronenrücktransfer dargestellt. Als elektronische Kopplung V_{AB} für **2** wurde derselbe Wert wie für **1** eingesetzt.

	$\Delta G^0/\text{cm}^{-1}$	λ_v/cm^{-1}	λ_o/cm^{-1}	$\tilde{\nu}_v/\text{cm}^{-1}$	k_{ET}/s^{-1}	τ/ps
<i>n</i> -Hexan	10250	1250	1000	1150	$1.21 \cdot 10^{11}$	8.2
1 Cyclohexan	10200	1100	1050	1200	$9.43 \cdot 10^{10}$	11
Acetonitril	7250	1350	4150	1750	$5.41 \cdot 10^{14}$	$1.9 \cdot 10^{-3}$
2 <i>n</i> -Hexan	10900	650	1050	1650	$1.94 \cdot 10^{10}$	51

Tabelle 5.1: Über Bandenform-Analyse ermittelte Molekülparameter der Verbindungen **1** und **2**^[108] sowie die daraus resultierenden Elektronenrücktransferraten und Lebensdauern des angeregten Zustands.

Die erwarteten Elektronenrücktransferraten für **1** in *n*-Hexan und Acetonitril änderten sich nur unwesentlich. Für **1** in Cyclohexan und **2** in *n*-Hexan wird dagegen eine längere Lebensdauer als für **1** in *n*-Hexan vorhergesagt. Dies ändert sich auch nicht, wenn für V_{AB} nach einer *Lippert-Mataga*-Auftragung (Abschnitt 5.5) bestimmte Werte eingesetzt werden.^[108]

Die Ergebnisse unserer experimentellen Untersuchung werden demnach besser durch die zuerst erhaltenen Werte für die verschiedenen Molekülparameter wiedergegeben. In der folgenden Ergebnisdiskussion sollen deshalb nur die ursprünglich bestimmten Werte für die Molekülparameter Betrachtung finden.

Mit Hilfe der ermittelten Parameter lassen sich die diabatischen Potentiale der S_0 - und S_1 -Zustände in n -Hexan und Acetonitril anschaulich darstellen. (Abbildung 5.23). Das jeweils energetisch höher liegende Potential entspricht dabei dem ladungstrennten S_1 -, das niedriger liegende dem Grundzustand der Verbindung.³ Betrachten wir zuerst die Potentialkurven für n -Hexan (schwarze Linien). Beide Kurven schneiden sich bei $\Delta G \approx 23\,000\text{ cm}^{-1}$, also ungefähr $13\,000\text{ cm}^{-1}$ über dem Potentialminimum des S_1 -Zustands. Wird dagegen Acetonitril als Lösungsmittel verwendet (rote Linien), so liegt der Schnittpunkt beider Kurven energetisch deutlich niedriger ($\Delta G \approx 13\,000\text{ cm}^{-1}$), und nur ca. $5\,000\text{ cm}^{-1}$ über dem Potentialminimum des S_1 -Zustands.

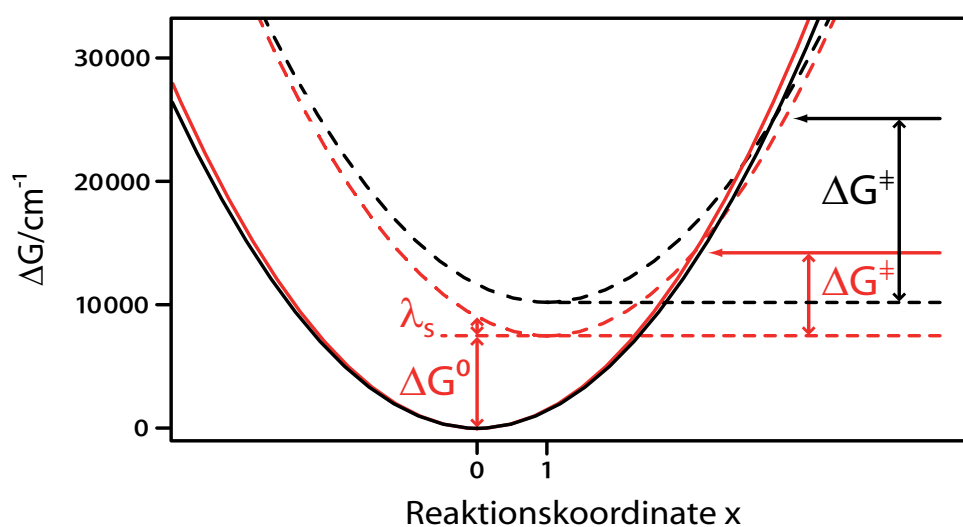


Abbildung 5.23: Diabatische, harmonisch genäherte Potentiale des Grund- (durchgezogene Linien) und des angeregten, ladungstrennten (gestrichelte Linien) Zustands von Verbindung **1** in n -Hexan (schwarze Linien) und Acetonitril (rote Linien).

³In unserem Fall erfolgt die Anregung des Moleküls zunächst in ein uns unbekanntes, höheres Niveau und relaxiert von dort in einer kurzen, von uns nicht messbaren Zeit in den S_1 -Zustand.

Die Barriere für den Rückelektronentransfer ΔG^\ddagger ist also im polaren Acetonitril deutlich geringer als im unpolaren *n*-Hexan, was die unterschiedliche Lebensdauer des ladungstrennten Zustands in beiden Lösungsmitteln erklärt. In beiden Fällen gilt $\lambda_v < \Delta G$, das System befindet sich demnach in der *Marcus*-inverierten Region. Die gemessene Elektronentransferrate ist verhältnismäßig klein im Vergleich zu anderen organischen Verbindungen. Die Ursache dafür ist das kleine elektronische Koppelungsmatrixelement V_{AB} . Wegen der Verdrillung der Aryleinheiten der beiden Redoxzentren besteht nämlich nur ein geringer elektronischer Überlapp der π -Systeme von Donor- und Akzeptorgruppe (Abbildung 5.11).

Hält man alle Molekülparameter außer V_{AB} konstant und setzt die experimentell bestimmte Lebensdauer $\tau = 146$ ps in die Formel ein, so errechnet sich V_{AB} zu 382 cm^{-1} .

5.3.6 Zusammenfassung

Die erste neutrale gemischtvalente Verbindung wurde mit verschiedenen spektroskopischen Methoden untersucht. Eine Anregung des Moleküls mit der Wellenlänge der *IV-CT*-Bande führte zur Anregung von Schwingungen in den Arylsystemen der Verbindung, sowie der verbrückenden Doppelbindung.

Anregung mit $\lambda = 532$ nm führt zu einer Ladungstrennung im Molekül. Die Lebensdauer des ladungstrennten Zustands wurde mit transientser pikosekundenzeit aufgelöster Spektroskopie zu rund 150 ps in *n*-Hexan und 50 ps in Cyclohexan bestimmt. Theoretische Rechnungen sagten eine rund 30 mal geringere Lebensdauer voraus.

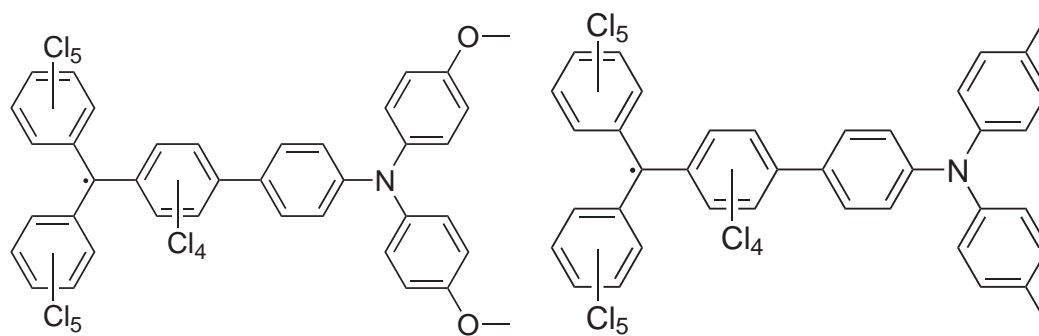
Die Untersuchung einer weiteren neutralen gemischtvalenten Verbindung mit einer Acetylen- statt einer Ethylenbrücke ergab eine geringere Lebensdauer für den angeregten Zustand. Eine Erklärung für diesen Umstand könnte die höhere „Steifheit“ der π -Brücke im Molekül sein. Diese führt zu höheren Frequenzen der für den Elektronentransfer relevanten Molekülschwingungen und damit auch zu einer Erhöhung der Elektronenrücktransferrate.

5.4 Gemischtvalente Verbindungen: A- π -D-Systeme ohne Spacer

5.4.1 Einleitung

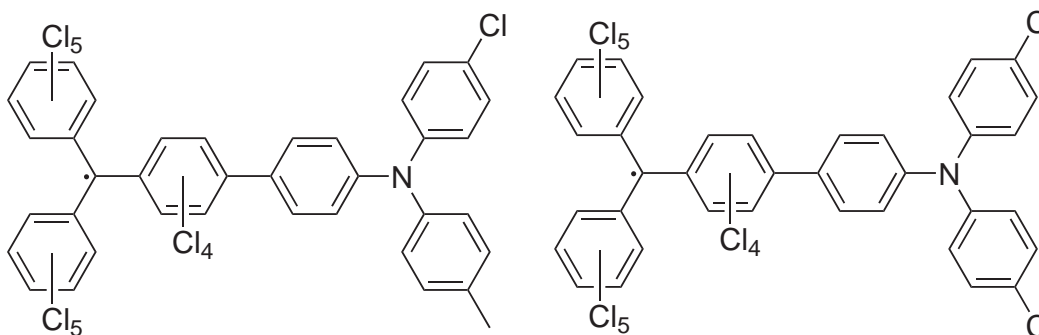
Um neben dem Einfluss der π -Brücke auch den der Substituenten am Triarylamin-Zentrum auf die Elektronenrücktransfergeschwindigkeit zu erforschen, wurden im weiteren Verlauf sieben weitere, den Verbindungen **1** und **2** ähnliche Systeme untersucht. Die neuen Verbindungen besitzen allerdings keinen Spacer zwischen ihren Redoxzentren, vielmehr sind beide Redoxsysteme direkt miteinander verbunden. Die Strukturformeln der Verbindungen sind in Abbildung 5.24 dargestellt. Sie unterscheiden sich durch die Substituenten der Triarylamin-Gruppe. Diese variieren von starken Elektronendonoren wie Methoxygruppen in Verbindung **3** bis hin zu starken Elektronenakzeptoren wie den Nitrogruppen in Verbindung **9**.

Die Systeme wurden mit einem Laserpuls angeregt und so in einen ladungstrennten Zustand versetzt (vgl. Abbildung 5.12). Durch transiente Absorptionsspektroskopie wurde danach die Elektronenrücktransferate in verschiedenen Lösungsmitteln bestimmt. Durch die Variation der Substituenten konnte so der Zusammenhang zwischen ΔG^0 und k_{ET} ermittelt werden.



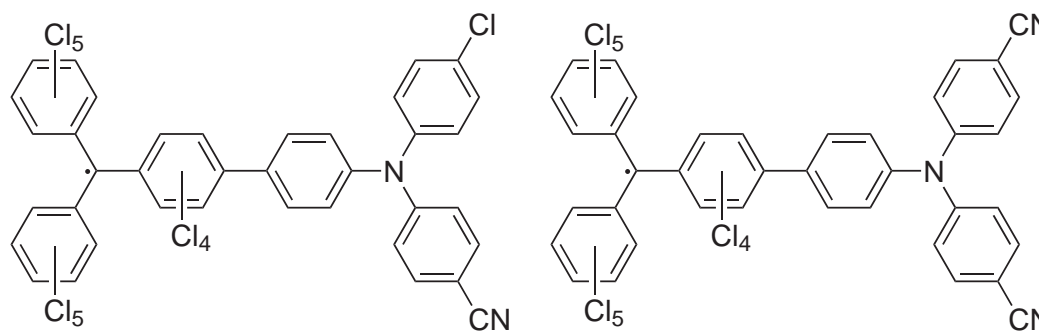
5.24.1: Verbindung 3

5.24.2: Verbindung 4



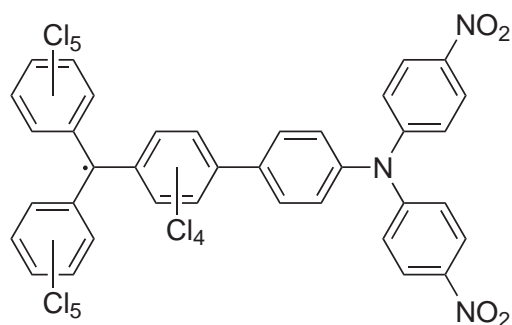
5.24.3: Verbindung 5

5.24.4: Verbindung 6



5.24.5: Verbindung 7

5.24.6: Verbindung 8



5.24.7: Verbindung 9

Abbildung 5.24: Sieben organische neutrale gemischtvalente Verbindungen, geordnet nach Elektronenreichtum der Aromaten der Triarylamineinheiten

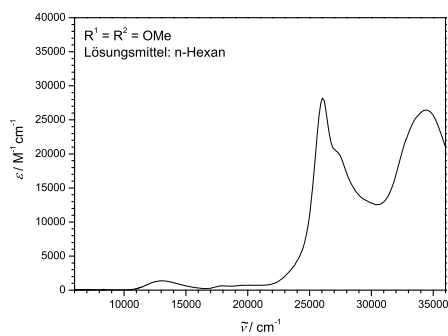
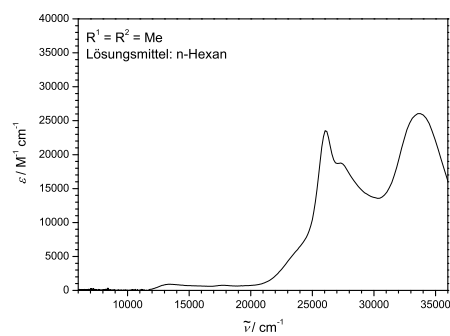
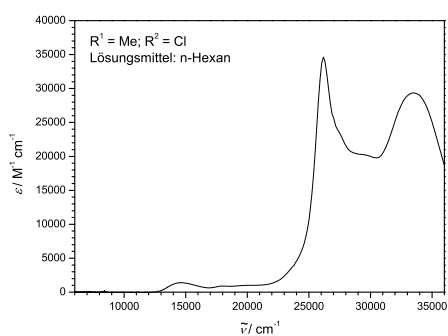
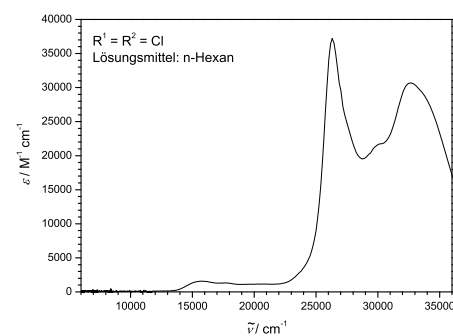
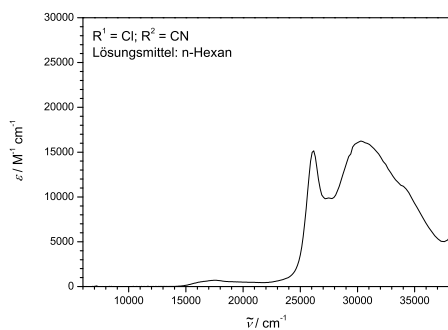
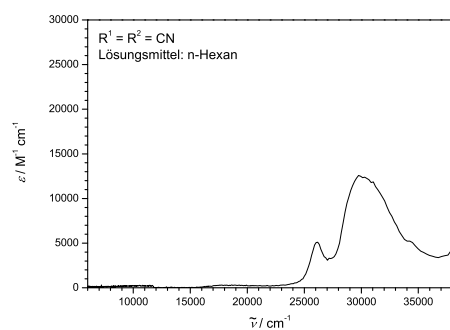
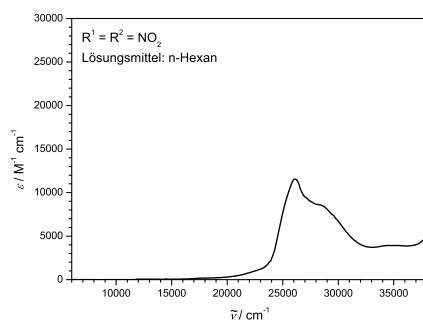
5.4.2 UV/Vis/NIR-Spektroskopie

Die UV/Vis-Spektren der Verbindungen **3** – **9** in *n*-Hexan sind in Abbildung 5.25 dargestellt. Die Zuordnung der Banden erfolgte dabei ähnlich derer der Verbindungen **1** und **2** (Abschnitt 5.3.2): Die Banden im Bereich von $17\,000\text{ cm}^{-1}$ bis $20\,000\text{ cm}^{-1}$ sowie bei rund $26\,000\text{ cm}^{-1}$ wurden dem Triarylmethyl-Radikal zugeordnet.^[98–100] Tri-*para*-substituierte Triarylamine absorbieren ebenfalls im Bereich um $26\,000\text{ cm}^{-1}$;^[9] im Bereich um $34\,000\text{ cm}^{-1}$ absorbieren schließlich perchlorierte Benzene.^[99]

Die *IV-CT*-Banden der Verbindungen verschieben sich mit größeren ΔG^0 -Werten zu immer höheren Wellenzahlen. Während die entsprechende Bande bei Verbindung **3** noch bei $13\,000\text{ cm}^{-1}$ und damit klar getrennt von den restlichen Absorptionsbanden des Moleküls vorliegt, ist eine eindeutige Trennung schon beim Spektrum der Verbindung **4** nicht mehr möglich. Bei den letzten Verbindungen der Reihe verschmilzt die *IV-CT*-Bande ($\tilde{\nu} \approx 19\,000\text{ cm}^{-1}$) schließlich gänzlich mit den Absorptionsbanden des Triarylammin-Radikals. Tabelle 5.2 gibt einen Überblick über die Lage des Maximums der *IV-CT*-Bande $\tilde{\nu}_{max}$ in *n*-Hexan.

	R ₁	R ₂	$\tilde{\nu}_{max}/\text{cm}^{-1}$
3	OMe	OMe	13 000
4	Me	Me	13 500
5	Me	Cl	14 500
6	Cl	Cl	16 000
7	Cl	CN	17 500
8	CN	CN	18 500
9	NO ₂	NO ₂	—

Tabelle 5.2: Übersicht über den hypsochromen Shift der *IV-CT*-Bande bei Substitution des Triarylammin-Zentrums mit immer besseren Elektronenakzeptoren. $\tilde{\nu}_{max}$ von **9** konnte nicht bestimmt werden, da die *IV-CT*-Bande zu sehr von anderen Banden überlagert wird.

5.25.1: Verbindung 3: $R_1 = R_2 = \text{OMe}$ 5.25.2: Verbindung 4: $R_1 = R_2 = \text{Me}$ 5.25.3: Verbindung 5: $R_1 = \text{Me}$ und $R_2 = \text{Cl}$ 5.25.4: Verbindung 6: $R_1 = R_2 = \text{Cl}$ 5.25.5: Verbindung 7: $R_1 = \text{Cl}$ und $R_2 = \text{CN}$ 5.25.6: Verbindung 8: $R_1 = R_2 = \text{CN}$ 5.25.7: Verbindung 9: $R_1 = R_2 = \text{NO}_2$ **Abbildung 5.25:** Absorptionsspektren der Verbindungen 3 – 9 in *n*-Hexan.

5.4.3 Transiente Spektroskopie

Die Anregung der Moleküle erfolgte durch einen Anregestrahls mit der Wellenlänge $\lambda = 355 \text{ nm}$ ($\tilde{\nu} \approx 28\,000 \text{ cm}^{-1}$). Somit wurden sowohl das Triarylamin- als auch das Triarylmethyl-Radikalsystem des Moleküls angeregt. Die Anregung erfolgte somit wiederum in einen höheren, nicht genau definierbaren Zustand, von dem aus die Verbindung in den ladungstrennten S_1 -Zustand relaxierte. Von hier aus erfolgte der Elektronenrücktransfer, der über den zeitlichen Verlauf der Absorptionsbanden des Triarylamin-Radikalkations und des Triarylmethyl-Anions verfolgt wurde.

Um den Einfluss von λ_o auf den Elektronentransfer zu bestimmen, wurden die Messungen in verschiedenen Lösungsmitteln vom apolaren *n*-Hexan bis hin zum polaren Acetonitril durchgeführt. Dabei gelang es wiederum nur in den relativ unpolaren Lösungsmitteln, den Elektronenrücktransfer zu verfolgen – in den polareren Solventien fand der ET einfach zu schnell statt.

Eine Faustregel bei der Bestimmung von Lebensdauern von Zuständen besagt, dass der gemessene Zeitbereich das dreifache, mindestens jedoch das doppelte der zu bestimmenden Lebensdauer betragen soll. Das maximale Zeitdelay zwischen Anregung und Abfragepuls unserer Anlage von 10 ns (Abschnitt 2.2.6) beschränkt die sichere Lebensdauerbestimmung von Zuständen also auf Lebensdauern $\leq 5000 \text{ ps}$.

Dagegen kann es bei kurzlebigen Zuständen durch die Faltung der Zerfallsfunktion mit der Gauß-förmigen Gerätefunktion zu einer Verfälschung der zu ermittelnden Zerfallskonstanten kommen. Dies wiederum limitiert den Einsatzbereich unserer Apparatur am unteren Ende auf die Bestimmung von Lebensdauern $\geq 20 \text{ ps}$. Werte, die unter- bzw. oberhalb dieser Grenzen liegen, konnten deshalb nur abgeschätzt werden. (Dies gilt für Verbindungen **4** und **9** in Methyl-*t*-Butylether sowie **7** in *n*-Hexan.)

Auf den folgenden Seiten ist jeweils eins der erhaltenen Spektren der Verbindungen in verschiedenen Lösungsmitteln abgebildet.⁴ Die Spektren enthalten dabei drei Ein-

⁴Auf eine Darstellung der Spektren, die aus oben genannten Gründen nicht zuverlässig ausgewertet werden konnten wurde verzichtet; eine Ausnahme bildet das Spektrum von Verbindung **9** in Methyl-*t*-Butylether, da dieses nur in diesem Lösungsmittel vermessen wurde.

zelspektren, die das transiente Spektrum zu einer bestimmten Zeit vor und nach dem gleichzeitigen Auftreffen von Anrege- und Abfragestrahl auf der Probe darstellen. Zudem wurde der jeweilige zeitliche Verlauf der An- und Kationenbanden abgebildet.

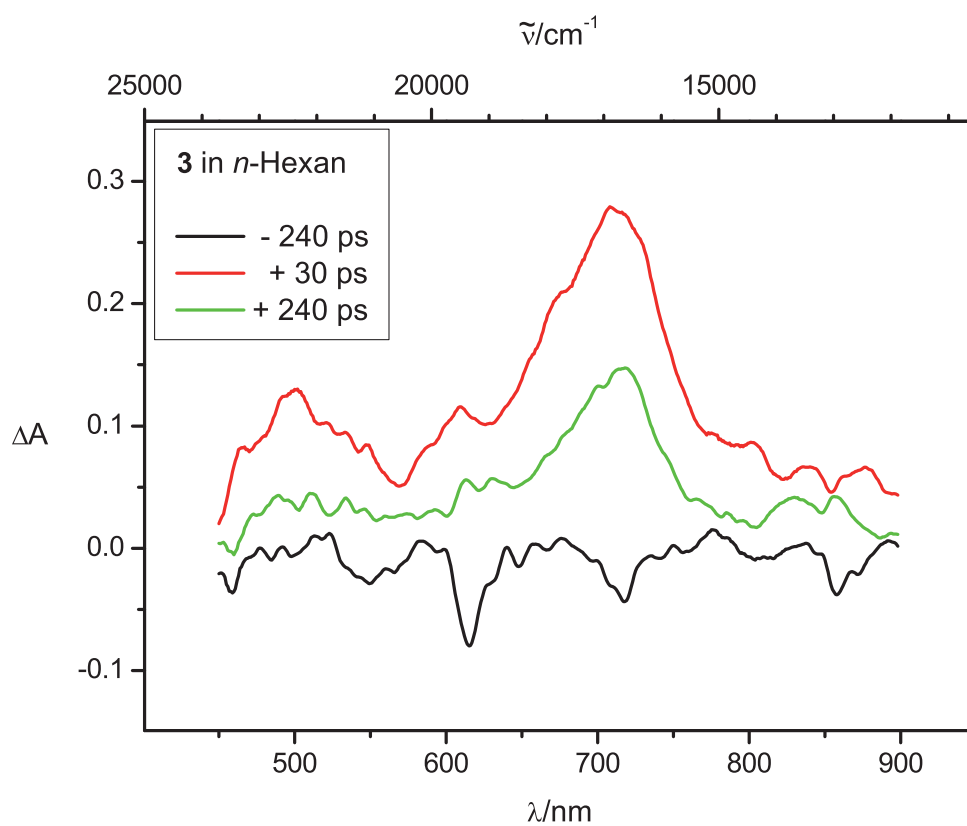
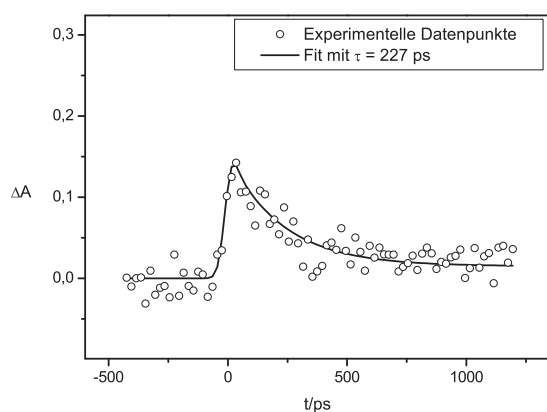
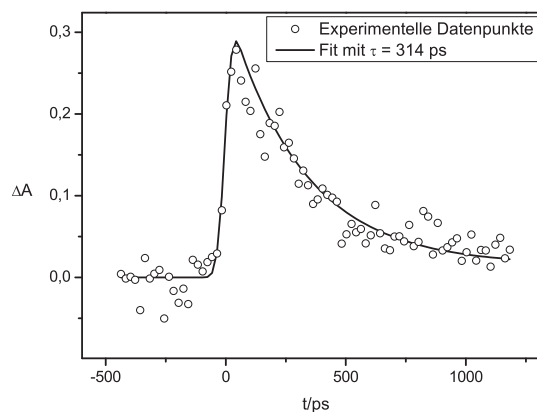


Abbildung 5.26: Absorptionsspektren von **3** in *n*-Hexan zu verschiedenen Zeiten vor und nach der Anregung.



5.27.1: Schnitt bei 510 nm (Anionenbande)



5.27.2: Schnitt bei 710 nm (Kationenbande)

Abbildung 5.27: Profil der Banden des transienten Absorptionsspektrums von **3** in *n*-Hexan.

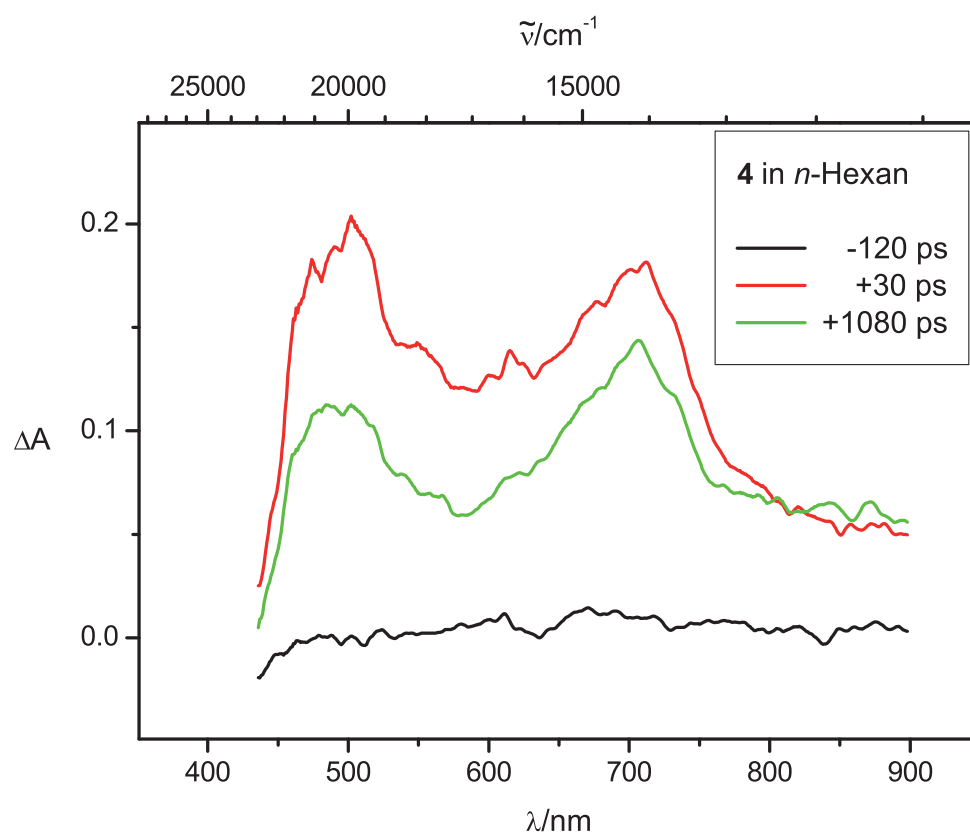
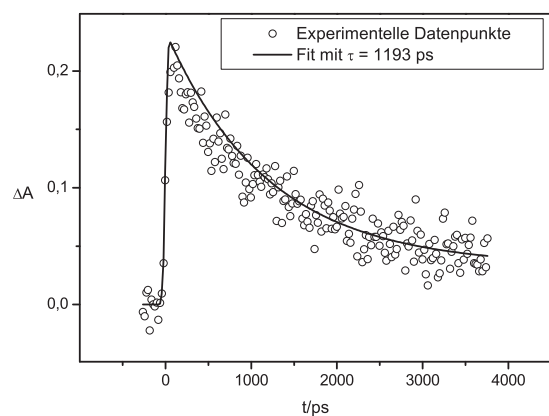
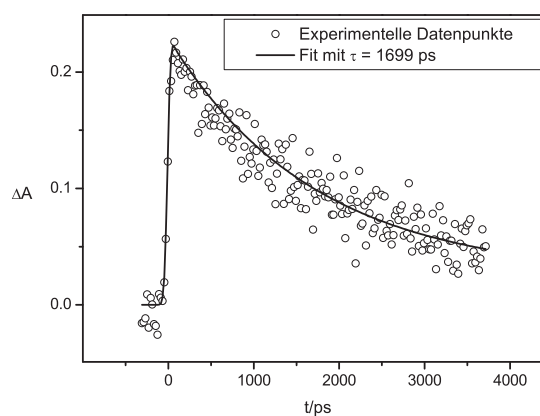


Abbildung 5.28: Absorptionsspektren von **4** in *n*-Hexan zu verschiedenen Zeiten vor und nach der Anregung.



5.29.1: Schnitt bei 510 nm (Anionenbande)



5.29.2: Schnitt bei 710 nm (Kationenbande)

Abbildung 5.29: Profil der Banden des transienten Absorptionsspektrums von **4** in *n*-Hexan.

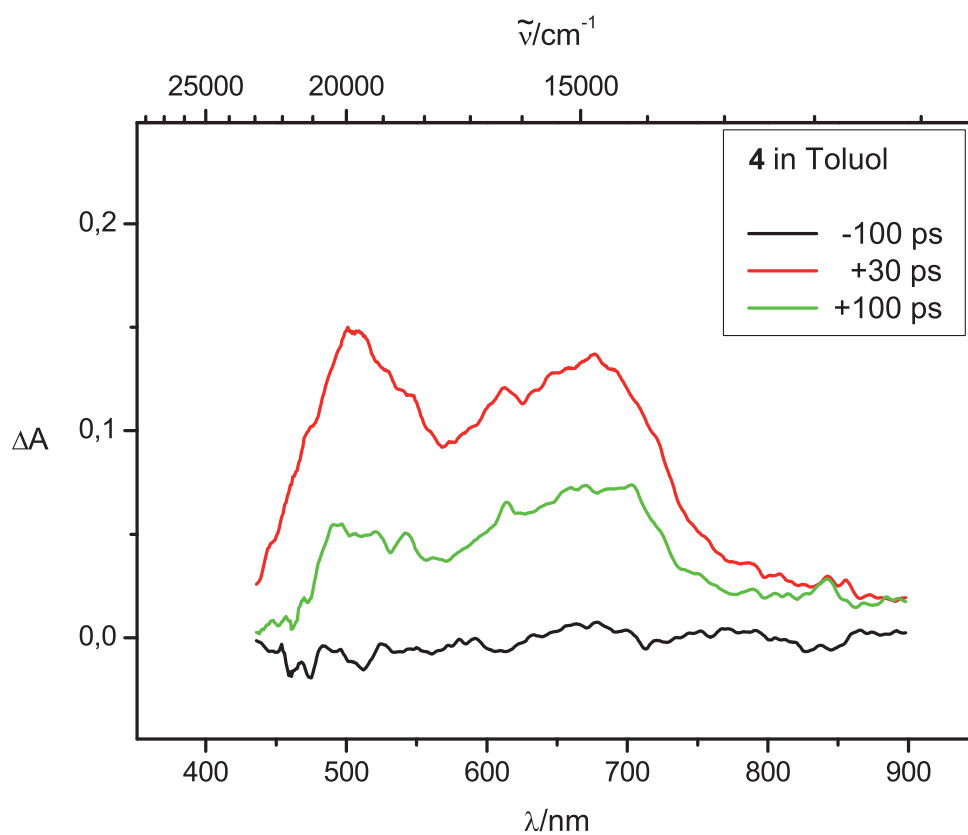
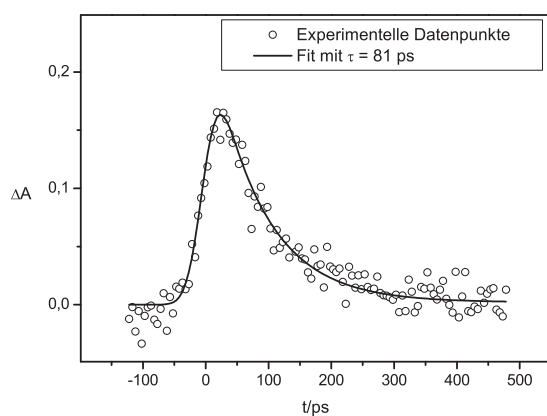
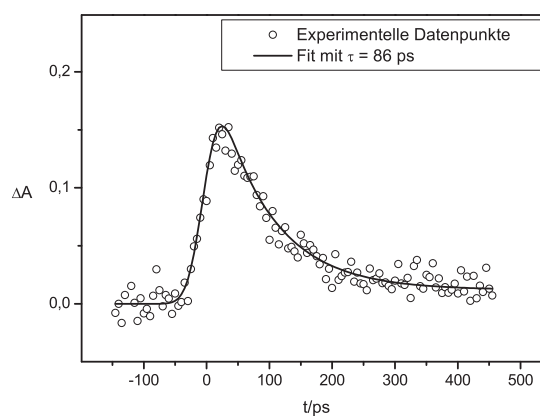


Abbildung 5.30: Absorptionsspektren von **4** in Toluol zu verschiedenen Zeiten vor und nach der Anregung.



5.31.1: Schnitt bei 500 nm (Anionenbande)



5.31.2: Schnitt bei 670 nm (Kationenbande)

Abbildung 5.31: Profil der Banden des transienten Absorptionsspektrums von **4** in Toluol.

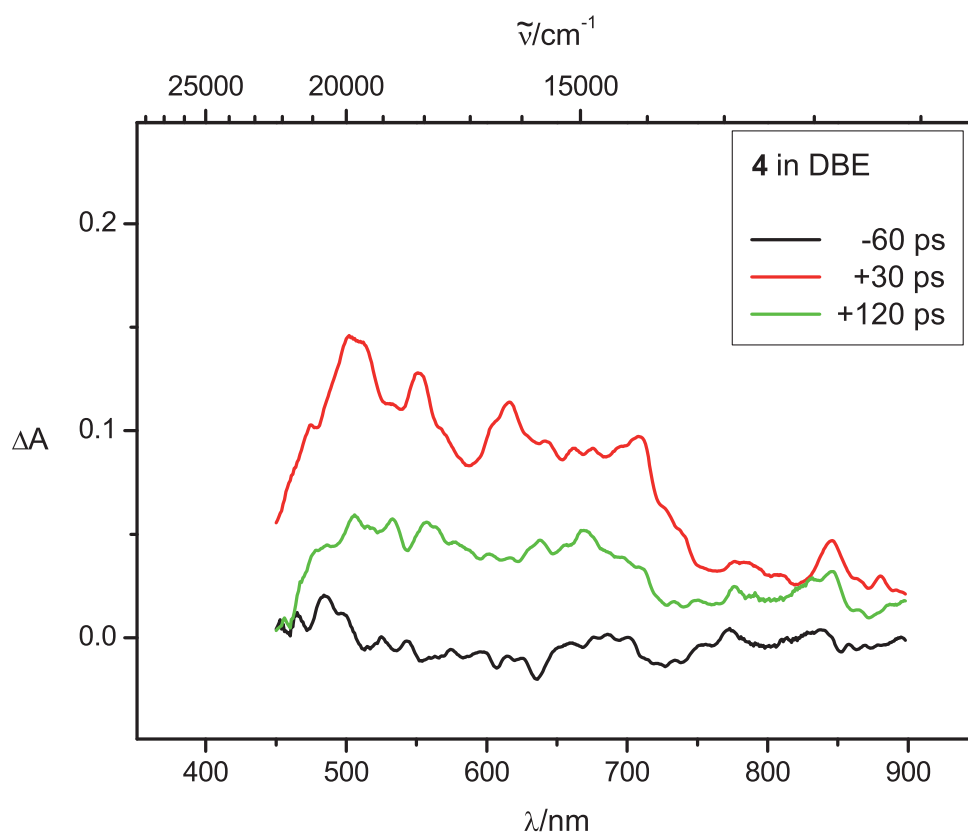
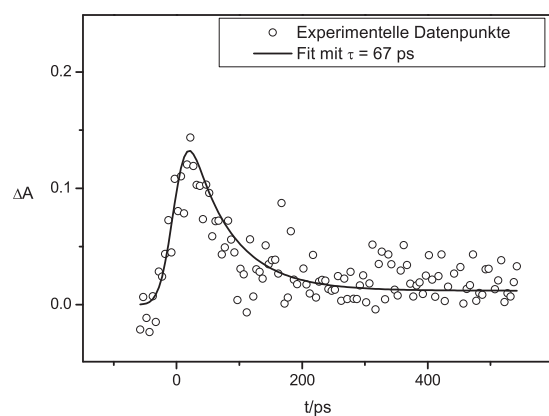
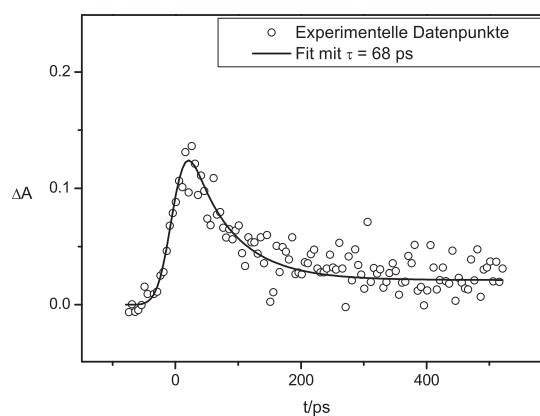


Abbildung 5.32: Absorptionsspektren von **4** in Dibutylether zu verschiedenen Zeiten vor und nach der Anregung.



5.33.1: Schnitt bei 510 nm (Anionenbande)



5.33.2: Schnitt bei 670 nm (Kationenbande)

Abbildung 5.33: Profil der Banden des transienten Absorptionsspektrums von **4** in Dibutylether.

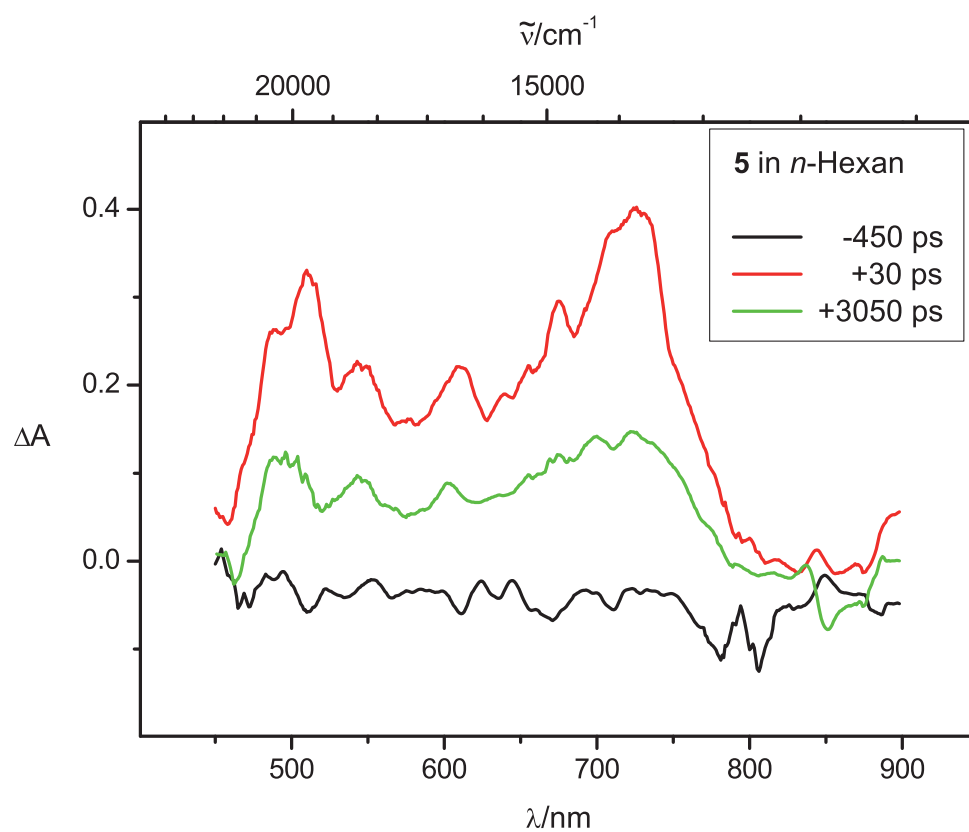
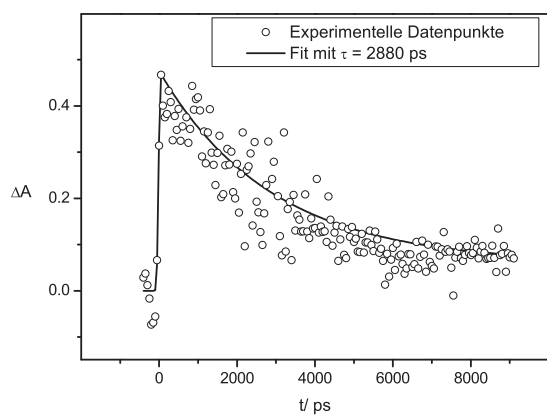
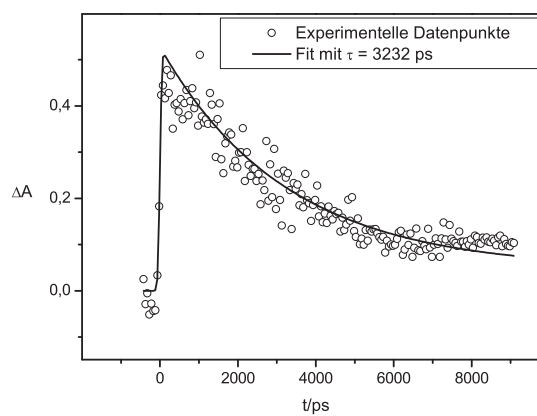


Abbildung 5.34: Absorptionsspektren von **5** in *n*-Hexan zu verschiedenen Zeiten vor und nach der Anregung.



5.35.1: Schnitt bei 510 nm (Anionenbande)



5.35.2: Schnitt bei 740 nm (Kationenbande)

Abbildung 5.35: Profil der Banden des transienten Absorptionsspektrums von **5** in *n*-Hexan.

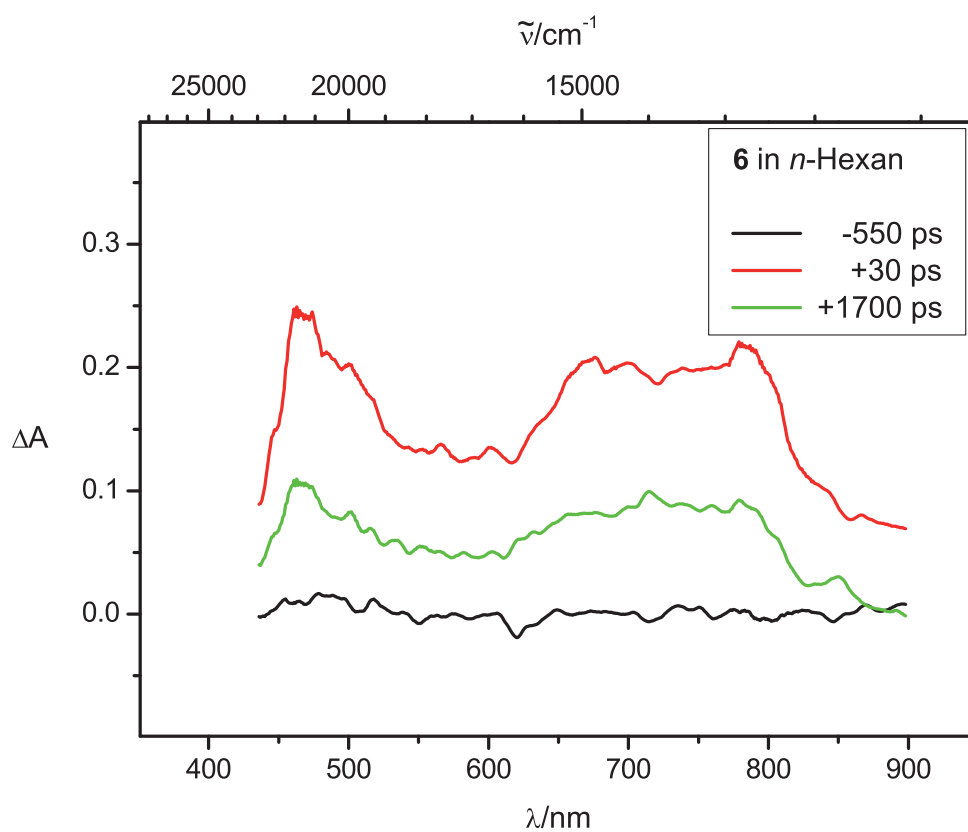
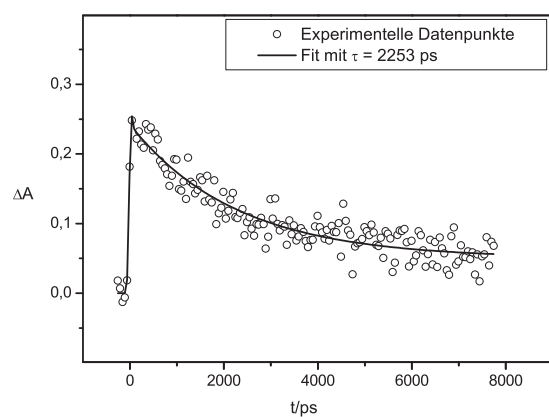
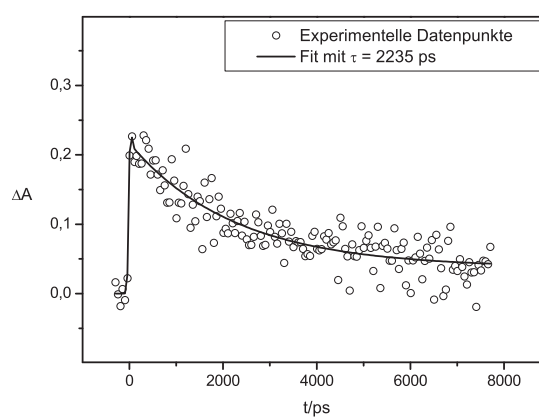


Abbildung 5.36: Absorptionsspektren von **6** in *n*-Hexan zu verschiedenen Zeiten vor und nach der Anregung.



5.37.1: Schnitt bei 470 nm (Anionenbande)



5.37.2: Schnitt bei 790 nm (Kationenbande)

Abbildung 5.37: Profil der Banden des transienten Absorptionsspektrums von **6** in *n*-Hexan.

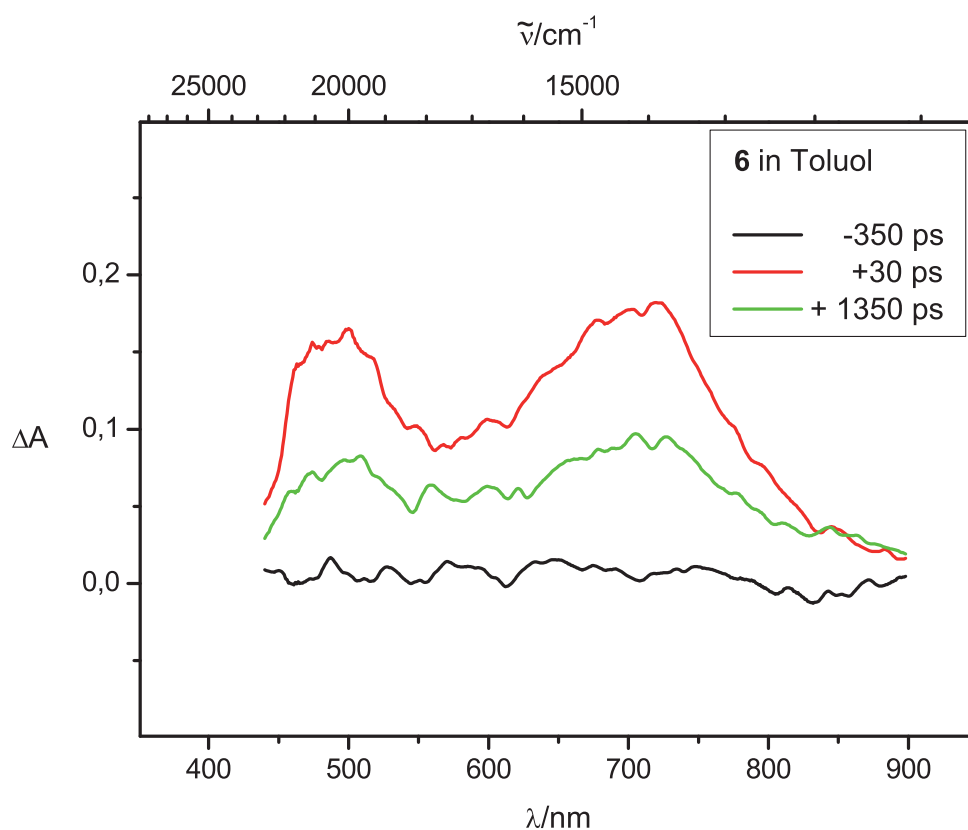
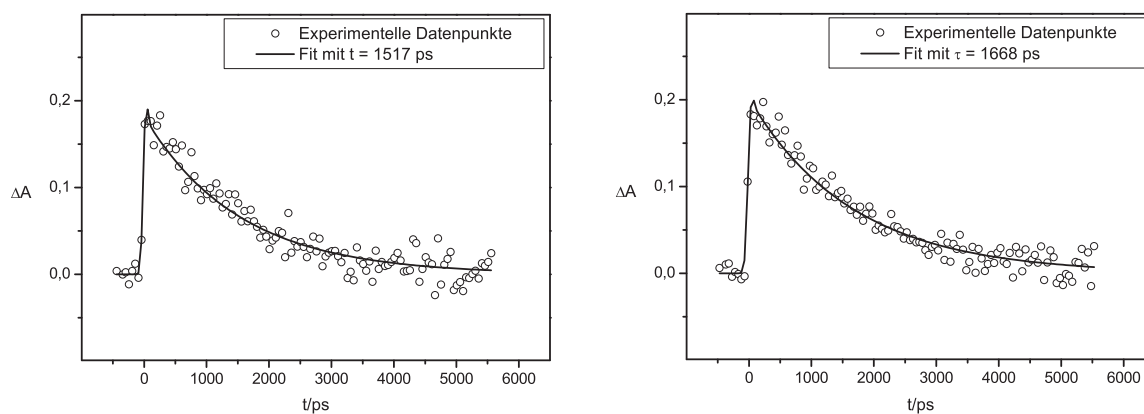


Abbildung 5.38: Absorptionsspektren von **6** in Toluol zu verschiedenen Zeiten vor und nach der Anregung.



5.39.1: Schnitt bei 510 nm (Anionenbande)

5.39.2: Schnitt bei 710 nm (Kationenbande)

Abbildung 5.39: Profil der Banden des transienten Absorptionsspektrums von **6** in Toluol.

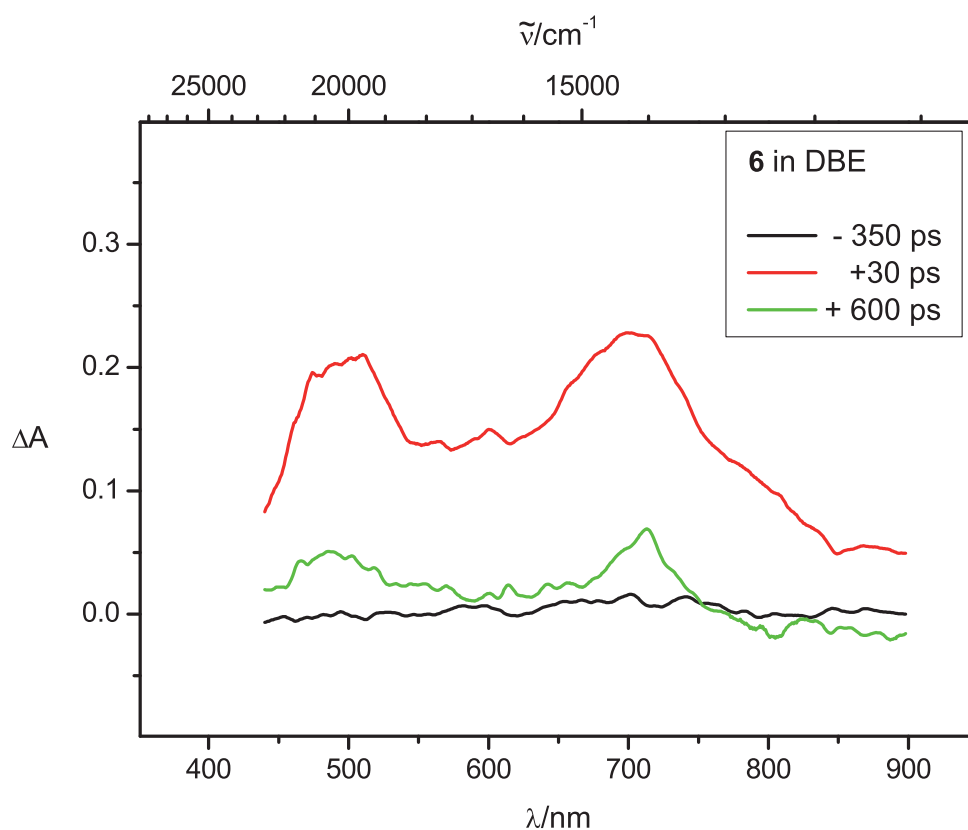
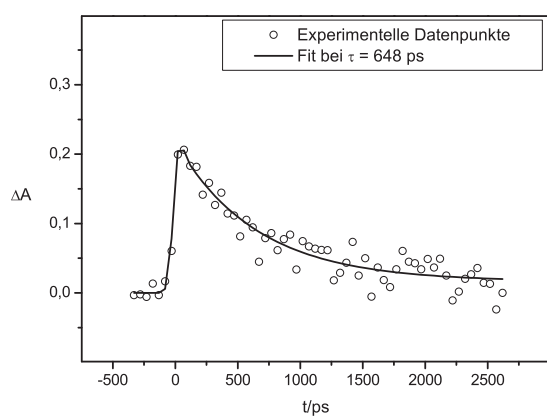
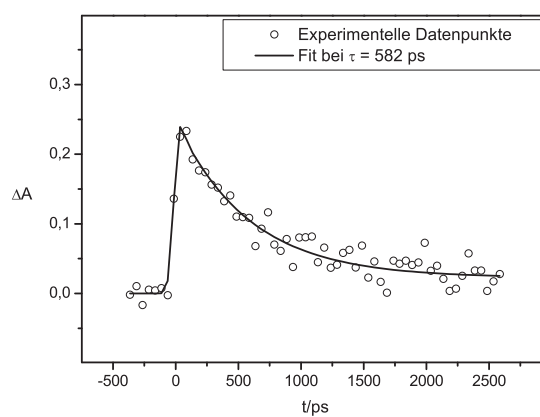


Abbildung 5.40: Absorptionsspektren von **6** in Dibutylether zu verschiedenen Zeiten vor und nach der Anregung.



5.41.1: Schnitt bei 500 nm (Anionenbande)



5.41.2: Schnitt bei 710 nm (Kationenbande)

Abbildung 5.41: Profil der Banden des transienten Absorptionsspektrums von **6** in Dibutylether.

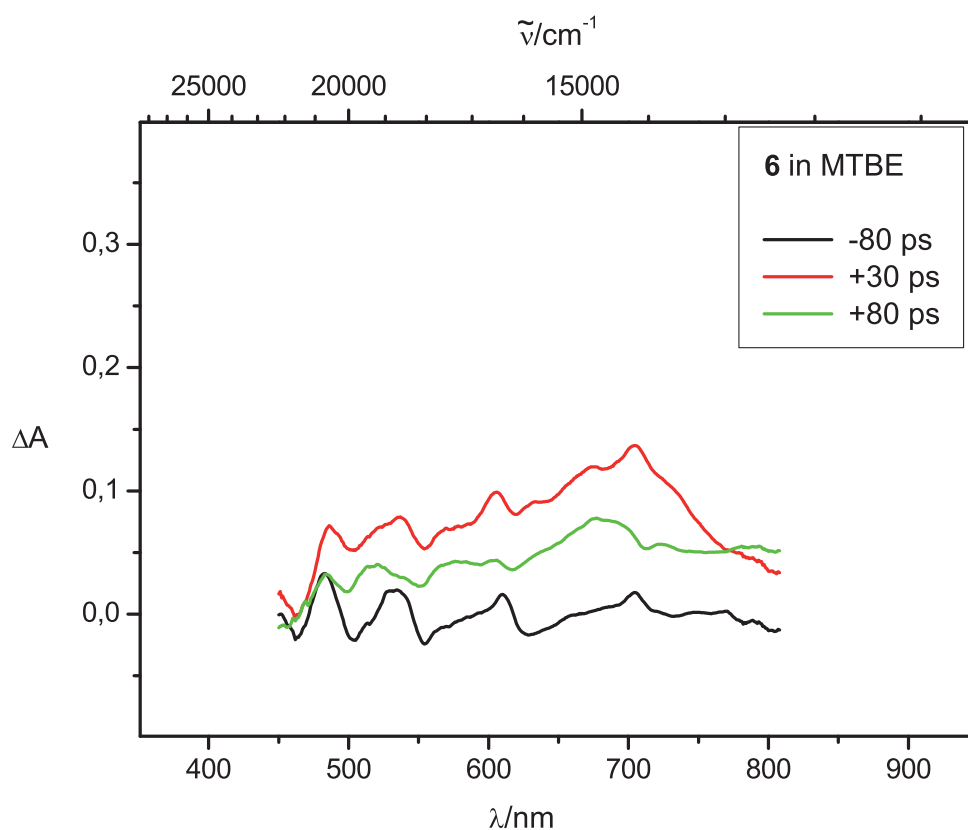
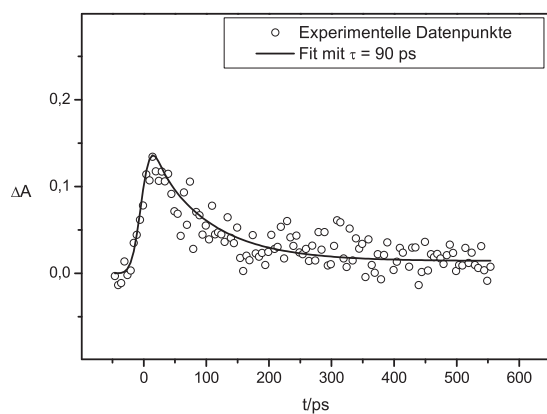
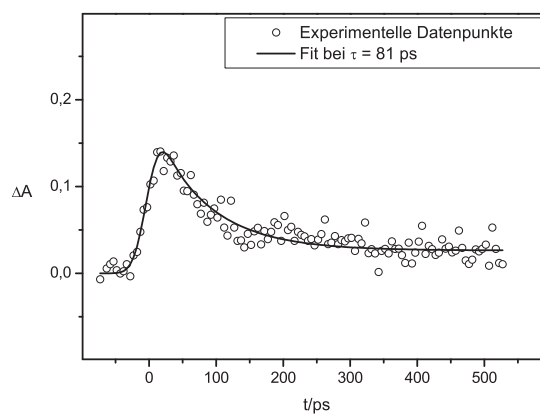


Abbildung 5.42: Absorptionsspektren von **6** in Methyl-*t*-Butylether zu verschiedenen Zeiten vor und nach der Anregung.



5.43.1: Schnitt bei 515 nm (Anionenbande)



5.43.2: Schnitt bei 710 nm (Kationenbande)

Abbildung 5.43: Profil der Banden des transienten Absorptionsspektrums von **6** in Methyl-*t*-Butylether.

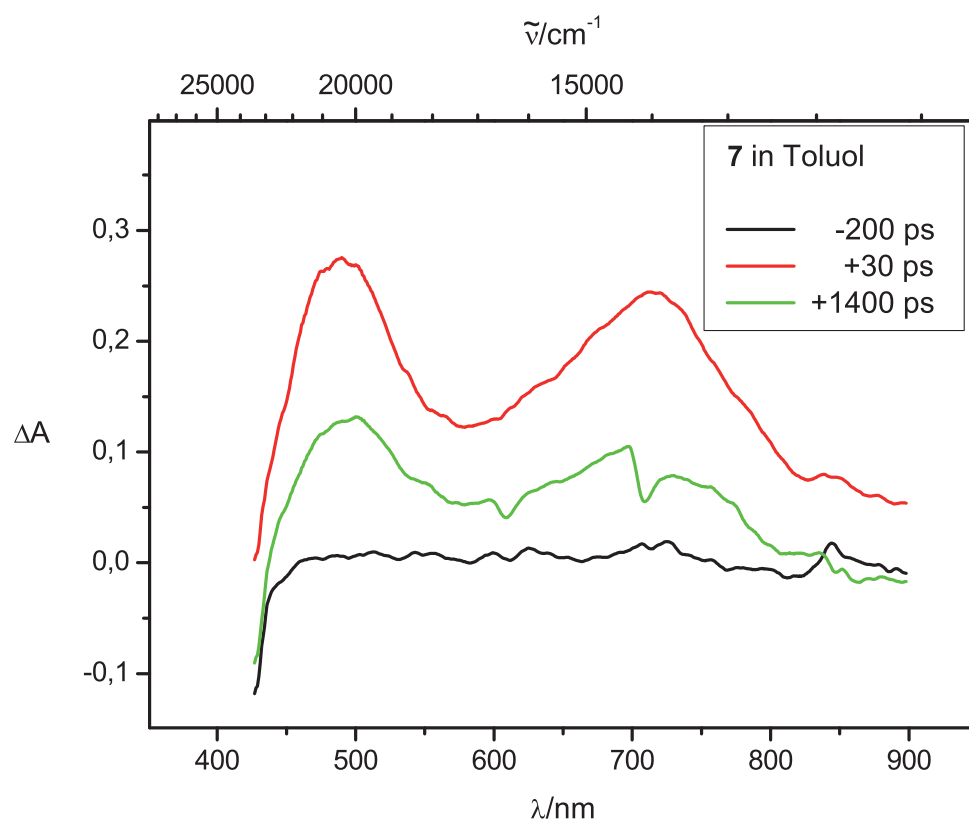
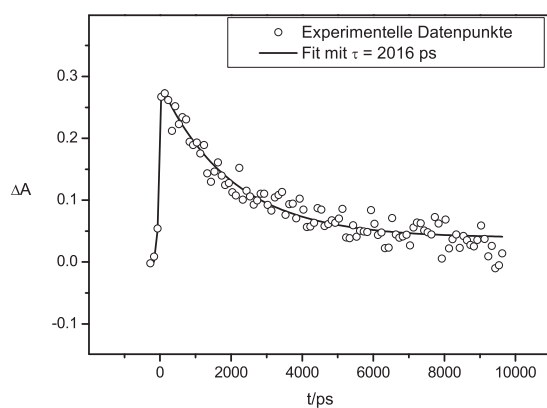
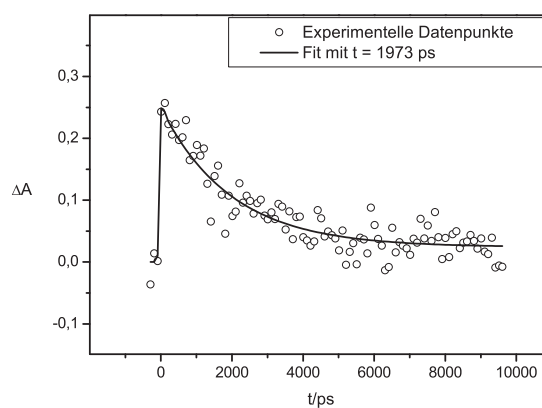


Abbildung 5.44: Absorptionsspektren von 7 in Toluol zu verschiedenen Zeiten vor und nach der Anregung.



5.45.1: Schnitt bei 500 nm (Anionenbande)



5.45.2: Schnitt bei 715 nm (Kationenbande)

Abbildung 5.45: Profil der Banden des transienten Absorptionsspektrums von 7 in Toluol.

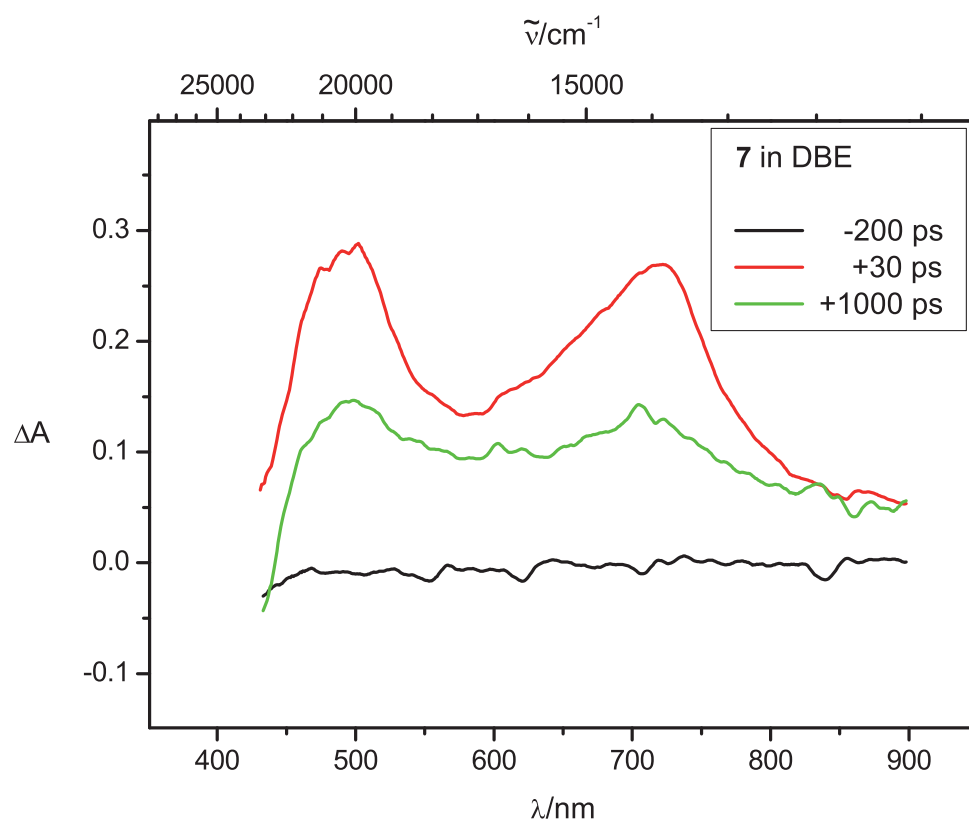
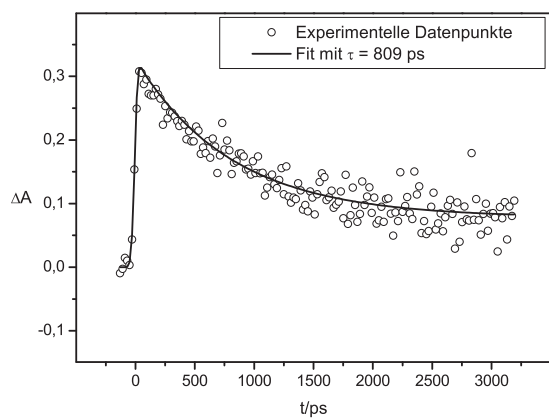
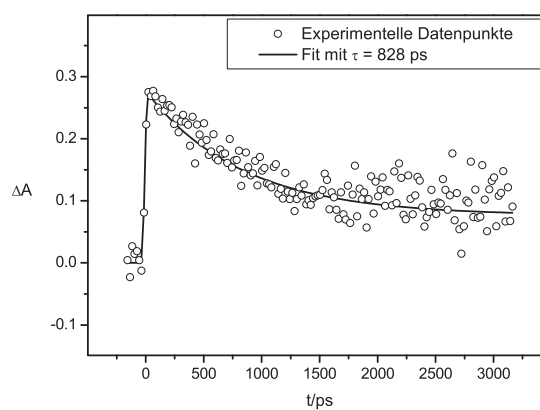


Abbildung 5.46: Absorptionsspektren von 7 in Dibutylether zu verschiedenen Zeiten vor und nach der Anregung.



5.47.1: Schnitt bei 500 nm (Anionenbande)



5.47.2: Schnitt bei 720 nm (Kationenbande)

Abbildung 5.47: Profil der Banden des transienten Absorptionsspektrums von 7 in Dibutylether.

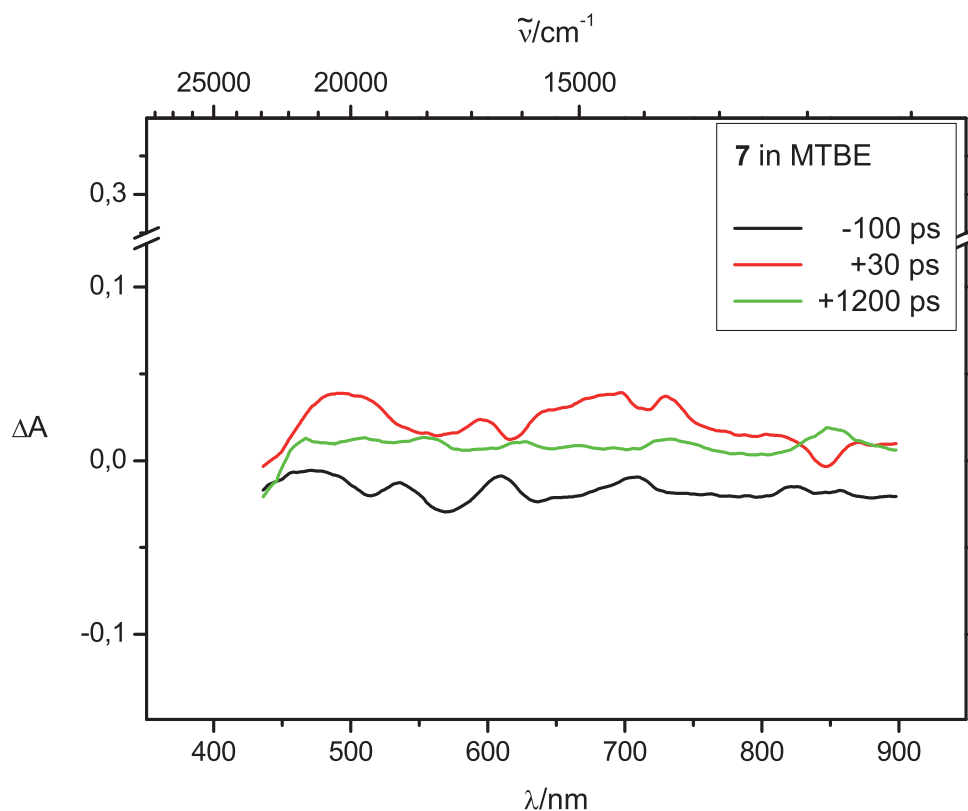
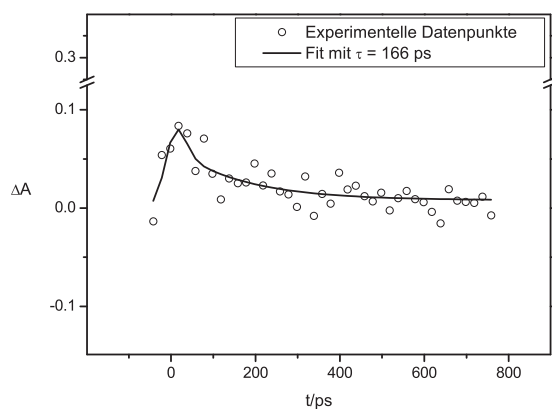
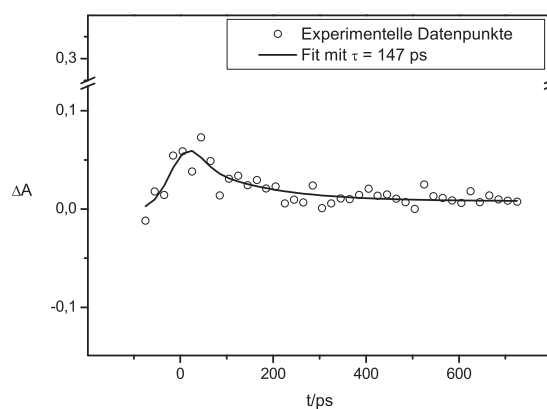


Abbildung 5.48: Absorptionsspektren von **7** in Methyl-*t*-Butylether zu verschiedenen Zeiten vor und nach der Anregung. Alle erhaltenen Spektren dieser Verbindung in MTBE besaßen eine geringe Bandenintensität.



5.49.1: Schnitt bei 500 nm (Anionenbande)



5.49.2: Schnitt bei 700 nm (Kationenbande)

Abbildung 5.49: Profil der Banden des transienten Absorptionsspektrums von **7** in Methyl-*t*-Butylether.

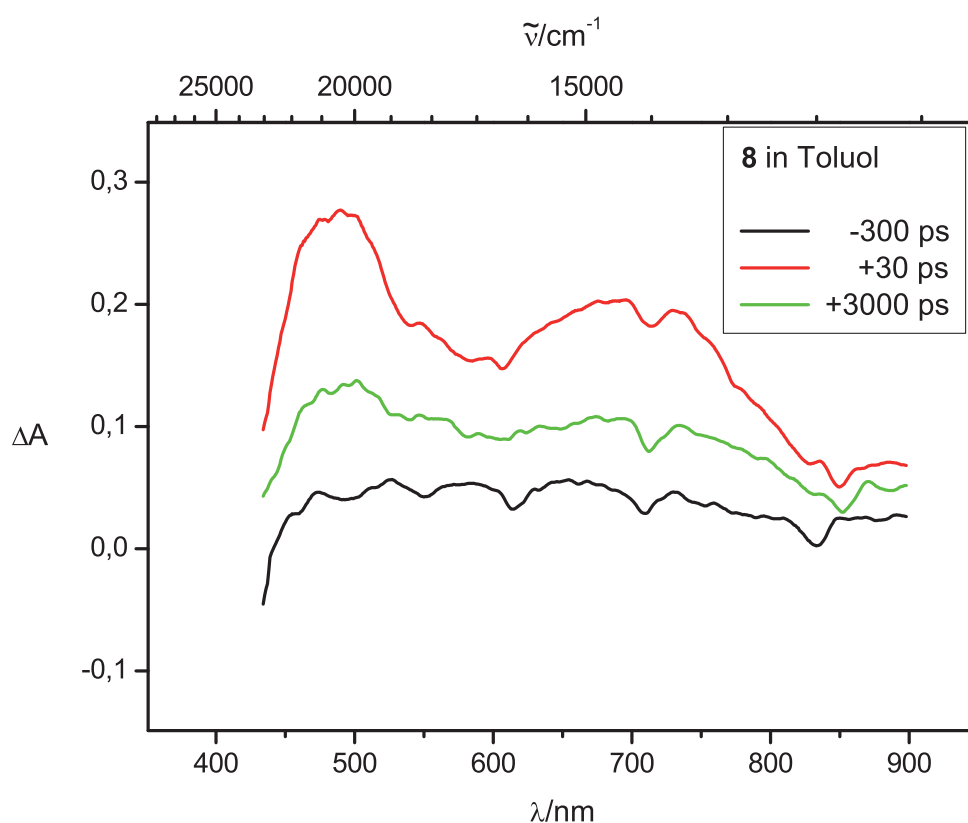
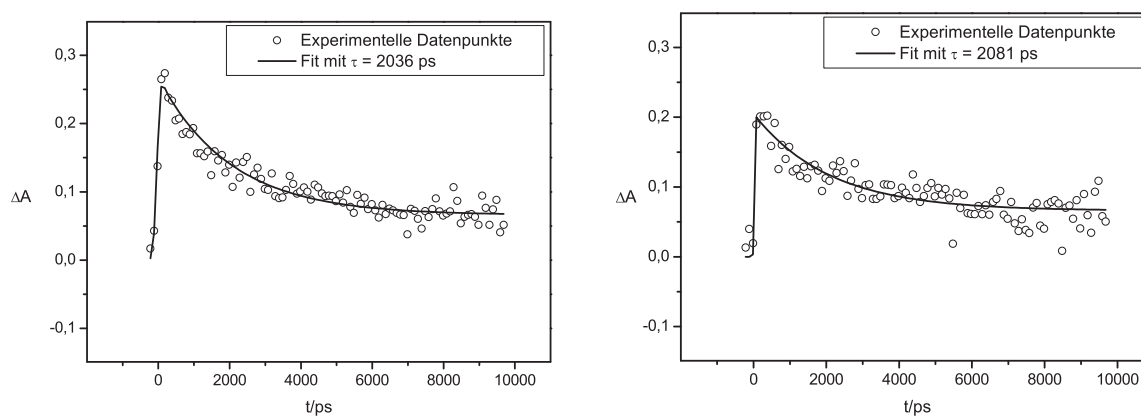


Abbildung 5.50: Absorptionsspektren von **8** in Toluol zu verschiedenen Zeiten vor und nach der Anregung.



5.51.1: Schnitt bei 485 nm (Anionenbande)

5.51.2: Schnitt bei 700 nm (Kationenbande)

Abbildung 5.51: Profil der Banden des transienten Absorptionsspektrums von **8** in Toluol.

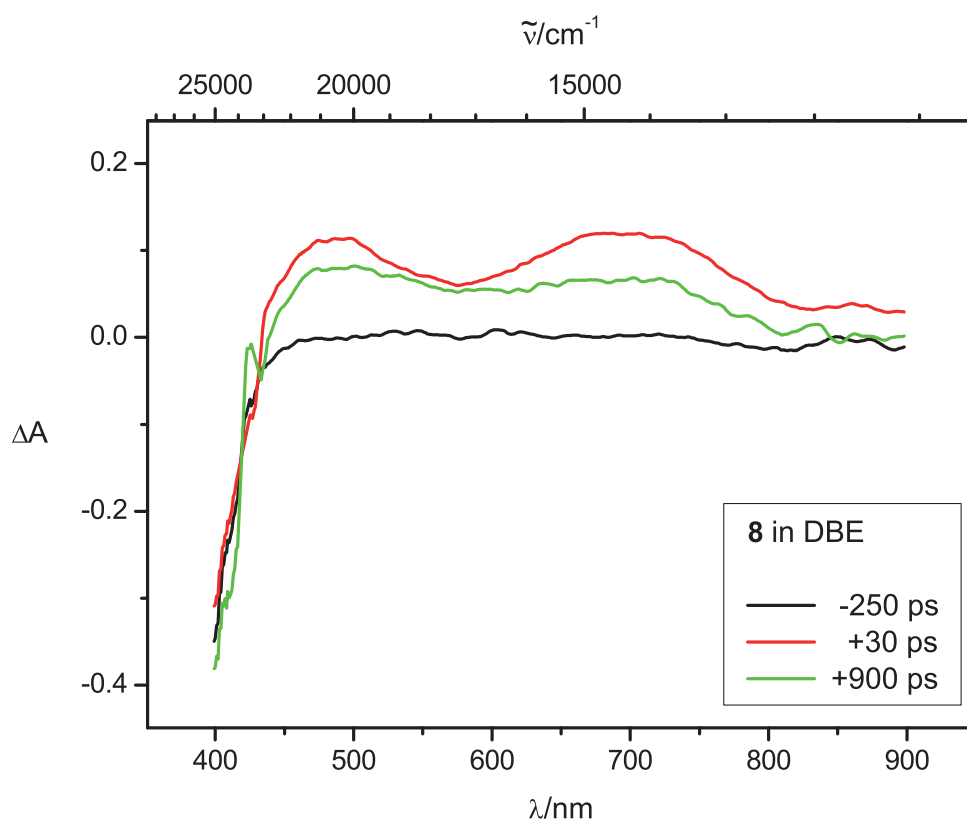
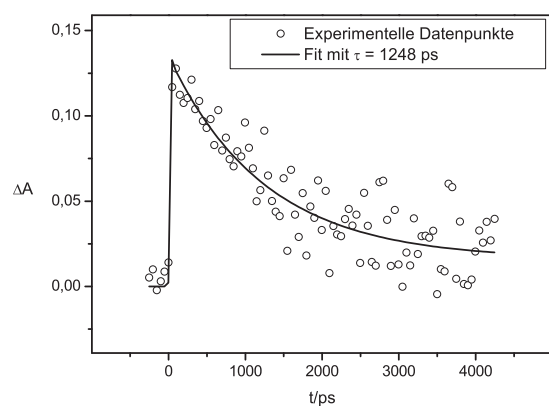
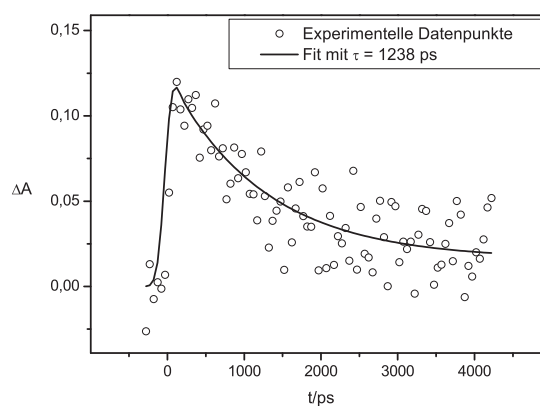


Abbildung 5.52: Absorptionsspektren von **8** in Dibutylether zu verschiedenen Zeiten vor und nach der Anregung.



5.53.1: Schnitt bei 500 nm (Anionenbande)



5.53.2: Schnitt bei 700 nm (Kationenbande)

Abbildung 5.53: Profil der Banden des transienten Absorptionsspektrums von **8** in Dibutylether.

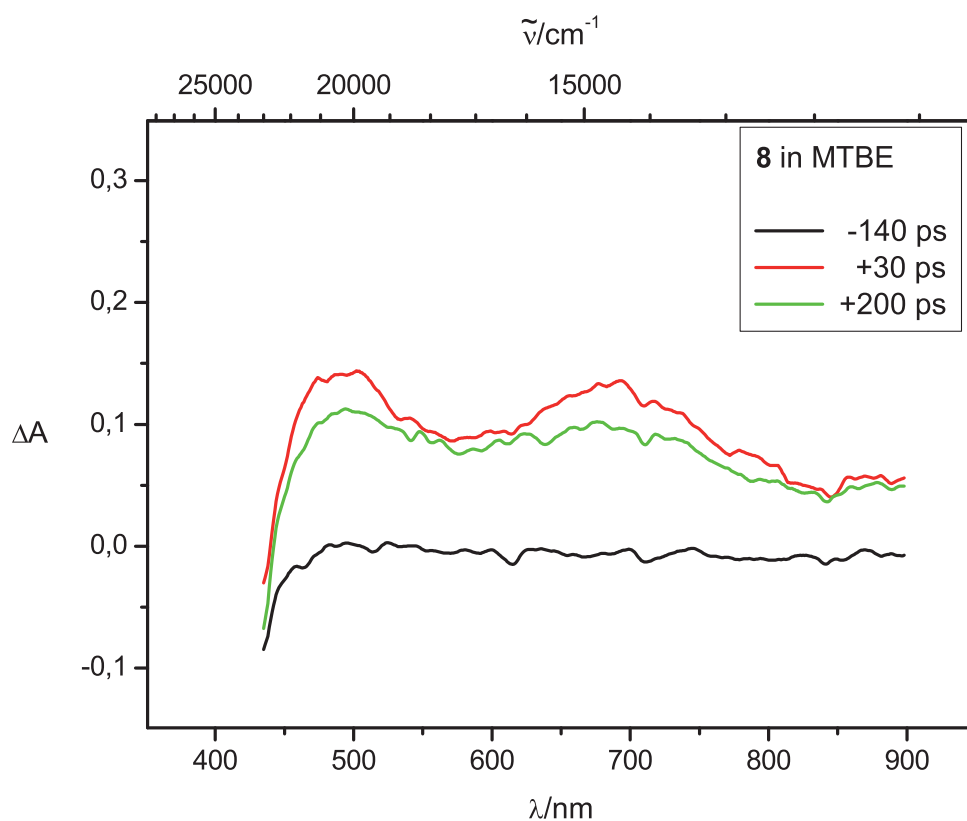
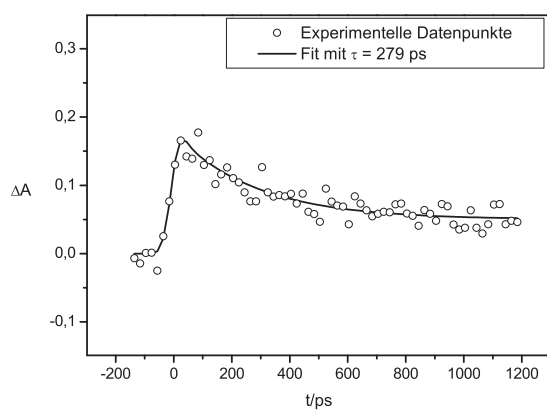
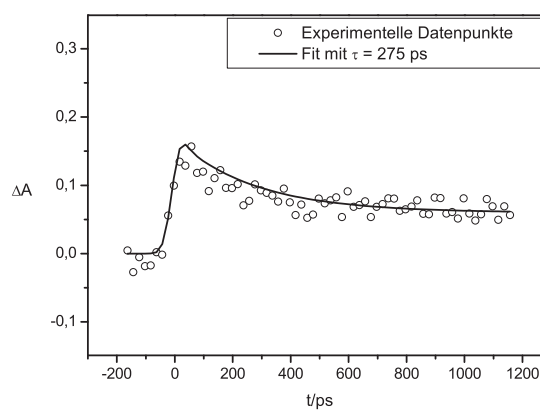


Abbildung 5.54: Absorptionsspektren von **8** in Methyl-*t*-Butylether zu verschiedenen Zeiten vor und nach der Anregung.



5.55.1: Schnitt bei 500 nm (Anionenbande)



5.55.2: Schnitt bei 690 nm (Kationenbande)

Abbildung 5.55: Profil der Banden des transienten Absorptionsspektrums von **8** in Methyl-*t*-Butylether.

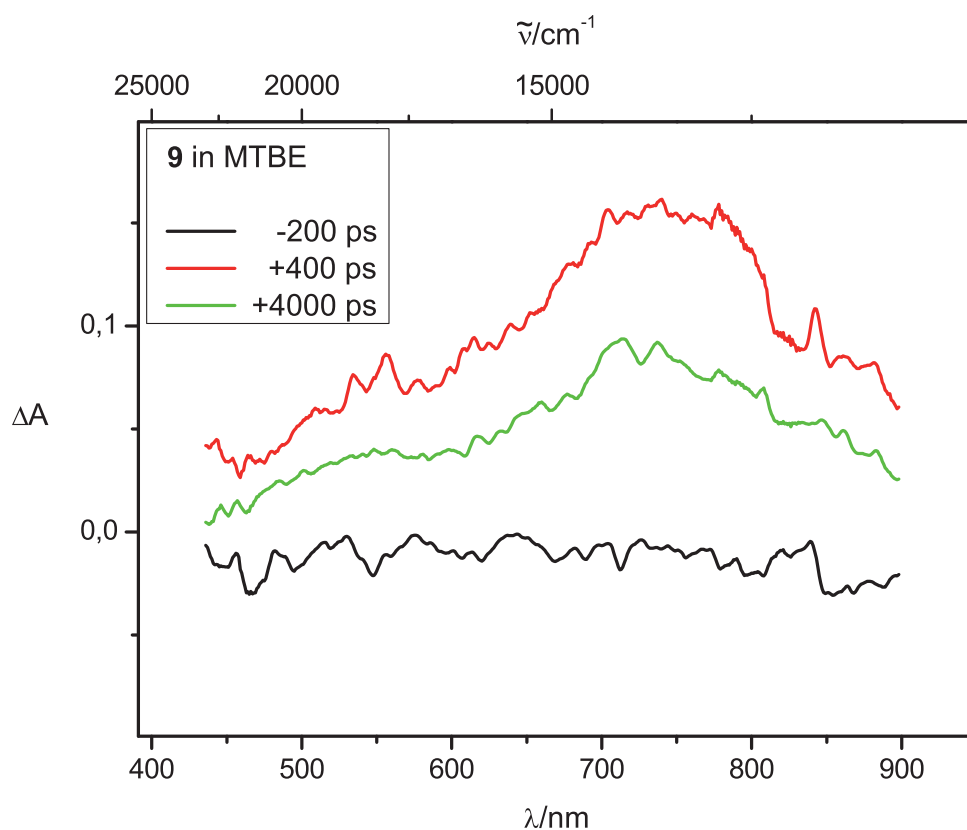
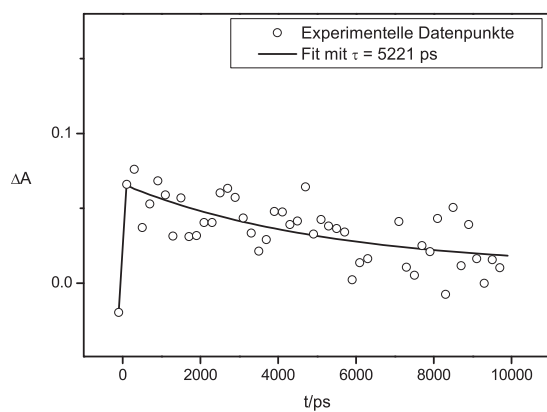
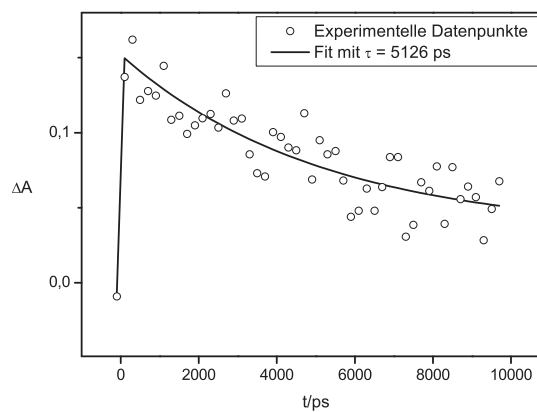


Abbildung 5.56: Absorptionsspektren von **9** in Methyl-*t*-Butylether zu verschiedenen Zeiten vor und nach der Anregung.



5.57.1: Schnitt bei 550 nm (Anionenbande)



5.57.2: Schnitt bei 740 nm (Kationenbande)

Abbildung 5.57: Profil der Banden des transienten Absorptionsspektrums von **9** in Methyl-*t*-Butylether.

Die Spektren werden in den meisten Fällen dominiert durch eine breite Bande um die 700 nm. In diesem Bereich absorbieren typischerweise Triarylammonium-Kationen.^[60,73,103,109,110] Die Bande des Triarylmethyl-Radikals ($\lambda \approx 500$ nm) ist in einigen Fällen nicht besonders ausgeprägt.

Einige der Spektren zeigen Anzeichen negativer Absorption bei Wellenlängen von $\lambda < 450$ nm. Dies sind die Spektren von **4** in *n*-Hexan, **7** in Toluol und Dibutylether und **8** in Toluol, Dibutylether und Methyl-*t*-Butylether. Eine Unterscheidung von *ground state bleaching*, *spontaner* oder *stimulierter Emission* (s. Abschnitt 5.2.2) ist jedoch in manchen Fällen nicht möglich, da die negative Absorption im Grenzbereich des von uns messbaren Spektrums liegt und meist nur angedeutet ist. In den Spektren von **7** in Toluol sowie allen erwähnten Spektren von **8** erscheint die Bande jedoch eindeutig zeitunabhängig, weshalb wir die Bande in diesen Fällen auf *spontane Emission* zurückführen.

Tabelle 5.3 gibt einen Überblick über die Lebensdauern der entstandenen Kationen bzw. Anionen in verschiedenen Lösungsmitteln. Das Profil beider Banden ergibt in den meisten Fällen übereinstimmende Lebensdauern für An- und Kationbande; dies ist ein Indiz dafür, dass unsere Interpretation der Spektren bzgl. des Auftretens eines ladungstrennten Zustands richtig ist. Lediglich die Messungen von **4** in *n*-Hexan und **6** in Toluol weisen eine größere Differenz in den Lebensdauern der entstandenen An- bzw. Kationen auf.

Um die Lebensdauern τ der Kationen bzw. Anionen zu bestimmen, wurden die Delaykurven mit einem LabVIEW-Programm von *Dr. Thomas Schultz* (Max-Born-Institut Berlin) angefitet. Dabei wird von einem monoexponentiellen Zerfall ausgegangen; außerdem erfolgt eine numerische Faltung mit dem Gauß-förmigem Zeitprofil der *Pump-Probe*-Kreuzkorrelation.^[111] Die Lebensdauern wurden unter Minimierung der Fehlerquadrate nach dem *Levenberg-Marquardt*-Algorithmus bestimmt.^[111,112]

Die in der Tabelle 5.3 aufgeführten Werte für τ sind die Mittelwerte mehrerer Messungen; die aus der Mittelwertbildung resultierende Standardabweichung ist direkt dahinter angegeben. Messungen, deren mse (*mean squared error*)-Wert schlechter

war als der in der Tabelle aufgeführte, wurden nicht berücksichtigt.⁵

Mit * markierte Werte wurden mittels zeitaufgelöster Spektroskopie von *Dr. Raman Maksimenka* im Femtosekundenlabor des Instituts ermittelt und sind der Vollständigkeit halber angegeben. Die Anregung erfolgte dabei mit einer Wellenlänge von $\lambda = 760$ nm, es wurde also direkt im Bereich der *IV-CT*-Bande angeregt. Die Messungen von Verbindung **3** zeigten dabei keine Polarisationsabhängigkeit.

⁵Die mittlere quadratische Abweichung (mse-Wert) ist ein Parameter, der vom Fit-Programm herausgegeben wird und Auskunft über die Güte einer Messung gibt.

	<i>n</i> -Hexan		Toluol		Dibutylether		Methyl- <i>t</i> -Butylether		
	Kationbande	Anionbande	Kationbande	Anionbande	Kationbande	Anionbande	Kationbande	Anionbande	
3	294 ± 16	292 ± 21	6.6*	6.6*	6.4*	6.4*	1.2*	1.2*	τ /ps
	0.0005	0.0005	—	—	—	—	—	—	mse
4	1753 ± 217	1428 ± 130	96 ± 4	92 ± 6	87 ± 10	70 ± 2	< 50	< 50	τ /ps
	0.0003	0.0005	0.0003	0.0005	0.0004	0.0005	—	—	mse
5	2899 ± 302	3073 ± 79	—	—	—	—	—	—	τ /ps
	0.0012	0.0042	—	—	—	—	—	—	mse
6	2211 ± 240	2379 ± 172	1466 ± 105	1198 ± 103	627 ± 63	622 ± 33	95 ± 19	92 ± 7	τ /ps
	0.0008	0.0005	0.0002	0.0003	0.0007	0.0007	0.0002	0.0004	mse
7	> 3000	> 3000	2008 ± 23	2047 ± 18	854 ± 26	874 ± 65	157 ± 40	177 ± 5	τ /ps
	—	—	0.0008	0.0006	0.0007	0.0005	0.0007	0.0006	mse
8	—	—	2319 ± 127	2367 ± 155	1263 ± 65	1271 ± 23	300 ± 22	283 ± 8	τ /ps
	—	—	0.0005	0.0005	0.0005	0.0003	0.0007	0.0009	mse
9	—	—	—	—	—	—	≥ 5000	≥ 5000	τ /ps
	—	—	—	—	—	—	—	—	mse

Tabelle 5.3: Übersicht über den zeitlichen Verlauf der Kation- und Anionbande der Verbindungen **3 – 9** und damit die Lebensdauer τ des ladungstrennten Zustands.

Bei — wurden keine Messungen durchgeführt, mit * markierte Werte wurden durch zeitaufgelöste Femtosekundenspektroskopie bestimmt.

Dabei erfolgte die Anregung im Bereich der *IV-CT*-Bande.

5.4.4 Diskussion der Ergebnisse

Analog zu den Experimenten von Müller, Calcaterra und Gloss^[54,113] wurde die Geschwindigkeit des Elektronentransfers in Abhängigkeit der freien Enthalpie ΔG^0 und der Solvenspolarität untersucht. Der Abstand beider Redoxzentren ist in unserem wie in ihrem Fall konstant.

Die die Werte für die freie Enthalpie der Verbindungen wurden mittels Cyclovoltametrie von A. Heckmann bestimmt; ΔG^0 lässt sich dabei aus der Differenz der Halbstufenpotentiale $\Delta E_{1/2}$ in einem Cyclovoltamogramm ermitteln. Bei diesen Experimenten wird je nach Richtung des Stromflusses das Trimethylradikal zum Carbanion reduziert, bzw. das Triarylamin-System zum Radikalkation oxidiert. Dies entspricht also den Vorgängen eines photoinduzierten Elektronentransfers in den Verbindungen. Dabei wird allerdings die Annahme gemacht, dass die Substituenten der Triarylamineinheit keinen Einfluss auf die Reorganisationsenergien λ_v und λ_o besitzen. Abbildung 5.58 zeigt exemplarisch das Cyclovoltamogramm von Verbindung 7. Alle Messungen wurden in Dichlormethan mit Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat ($c = 0.1 \text{ mol/l}$) als Leitsalz durchgeführt. Die Vorschubgeschwindigkeit betrug 250 mV/s .

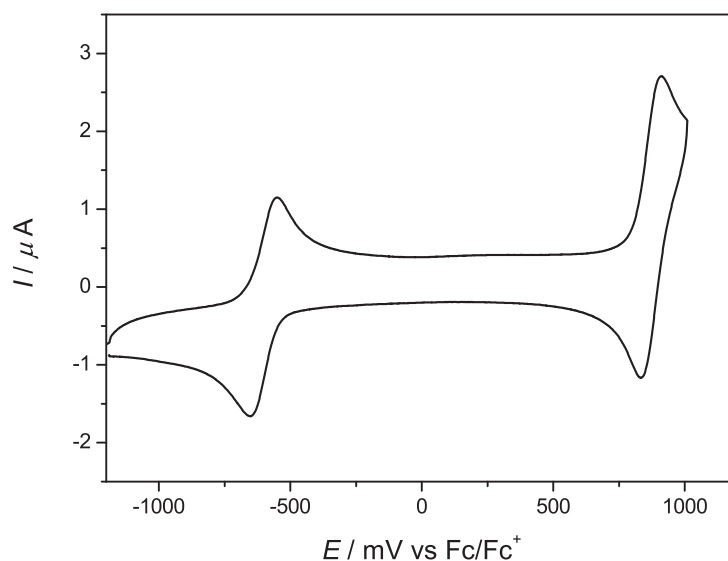


Abbildung 5.58: Cyclovoltammogramm von Verbindung 7 in Dichlormethan.

In Tabelle 5.4 sind die erhaltenen Daten für $\Delta E_{1/2}$ und ΔG^0 aufgelistet. Mit steigender Elektronenakzeptor-Qualitäten der Substituenten geht eine Vergrößerung der Differenz der freien Enthalpie des Grund- und des angeregten, ladungstrennten Zustands einher. Der Elektronenübergang vom Triarylamin- zum Triarylmethylradikal-Zentrum wird also durch elektronenziehendere Substituenten erschwert. Die cyclovoltametrische Bestimmung von $\Delta E_{1/2}$ von Verbindung **9** war nicht möglich, da sich die Verbindung dabei zersetzte.

	$\Delta G^0/\text{cm}^{-1}$	$\Delta E_{1/2}/\text{mV}$
3	7662	950
4	8872	1100
5	10 082	1250
6	11 292	1400
7	11 937	1480
8	12 945	1606
9	—	—

Tabelle 5.4: Mittels Cyclovoltametrie bestimmte Redoxpotentialdifferenz ΔE und daraus bestimmte, mit einem Elektronenübergang einhergehende Änderungen der freien Enthalpie ΔG^0 für die Verbindungen **3** – **8** in Dichlormethan.

Da die ΔG^0 -Werte einer Verbindung abhängig vom Lösungsmittel sind, konnten sie nicht direkt mit den von uns experimentell bestimmten Lebensdauern verglichen werden. Kürzlich bestimmten jedoch *Heckmann* und *Lambert* die ΔG^0 -Werte ähnlicher Verbindungen in verschiedenen Lösungsmitteln über eine Bandenformanalyse der *IV-CT*-Bande, darunter auch derer von Verbindung **3** (Abschnitte 3.3 und 5.3).^[108] Leider konnten gerade bei dieser Verbindung für die meisten Lösungsmittel keine verlässlichen Daten ermittelt werden, da für polare Lösungsmittel die *IV-CT*-Bande eine zu symmetrische Form annahm, um sie mit vier Parametern zu fitten. Sie nahmen an, dass das Fehlen des ungesättigten Spacers zu einer im Vergleich zu den Verbindungen **1** und **2** kleineren mittleren Molekülschwingungsmode $\tilde{\nu}_v$ führt, was wiederum einen großen *Huang-Rhys*-Faktor S

und damit eine symmetrische Form der *IV-CT*-Bande zur Folge hat (Abschnitt 3.2.5).

Die Auftragung der ΔG^0 -Werte der anderen Verbindungen untereinander offenbart jedoch einen linearen Zusammenhang zwischen den ΔG^0 -Werten der Verbindungen in den verschiedenen Lösungsmitteln. In Abbildung 5.59 sind besagte ΔG^0 -Werte der Verbindungen in *n*-Hexan, Dibutylether und Methyl-*t*-Butylether gegen die entsprechenden Werte in Dichlormethan aufgetragen.

Die roten Punkte entsprechen dabei den cyclovoltammetrisch bestimmten ΔG^0 -Wert von Verbindung **3** in Dichlormethan aufgetragen gegen ihre mittels Bandenform-Analyse ermittelten ΔG^0 -Werte in Dibutylether und *n*-Hexan. Der Vergleichswert für Dibutylether weicht stark von der errechneten Ausgleichsgeraden ab, während sich der für *n*-Hexan nahe der entsprechenden Ausgleichsgeraden befindet. Angesichts der erwähnten Schwierigkeiten des Fits der *IV-CT*-Bande in polarerer Lösungsmitteln nehmen wir dies zum Anlass einer kritischen Betrachtung der durch die Bandenform-Analyse ermittelten Molekülparameter für Verbindung **3** in Dibutylether.

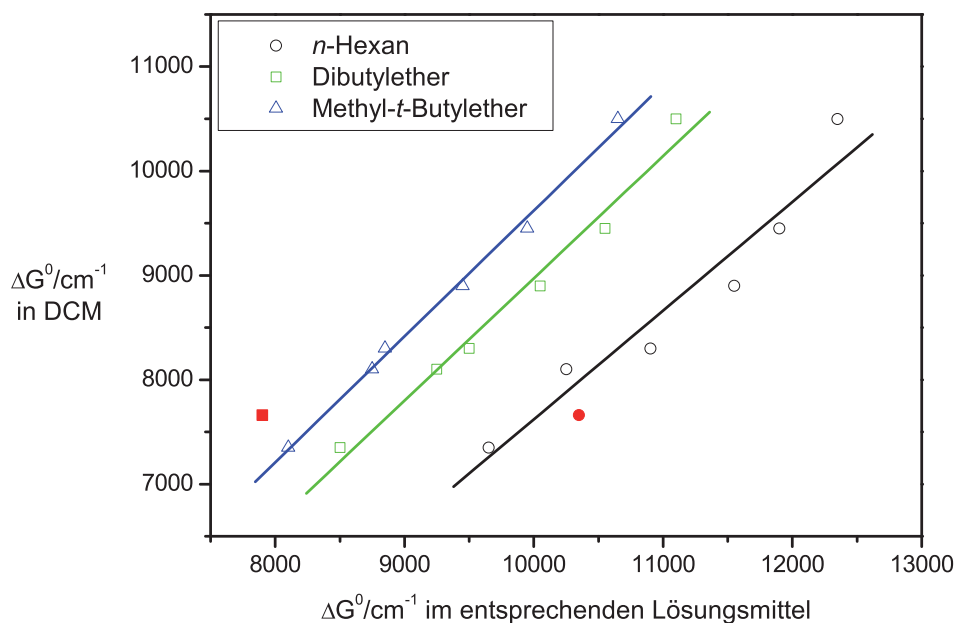


Abbildung 5.59: Auftragung der ΔG^0 -Werte ähnlicher Verbindungen in Dichlormethan gegen ihre Pendanten in anderen Lösungsmitteln. Die roten Punkte entsprechen dabei den cyclovoltammetrisch bestimmten ΔG^0 -Wert von Verbindung **3** in DCM aufgetragen gegen ihre mittels Bandenform-Analyse ermittelten ΔG^0 -Werte in DBE und *n*-Hexan.

Unter Einbeziehung der entsprechenden Gleichung der Ausgleichsgeraden konnten so aus den in Dichlormethan cyclovoltametrisch bestimmten ΔG^0 -Werten der Verbindungen **3** – **8** ihre entsprechenden Pendants in *n*-Hexan, Dibutylether und Methyl-*t*-Butylether berechnet werden (Tabelle 5.5).

	$\Delta G^0/\text{cm}^{-1}$ in			
	Dichlormethan	<i>n</i> -Hexan	Dibutylether	Methyl- <i>t</i> - Butylether
3	7662	10 050	8900	8350
4	8872	11 200	9950	9350
5	10 082	12 400	11 000	10 350
6	11 292	13 550	12 000	11 450
7	11 937	14 150	12 550	11 900
8	12 945	15 150	13 400	12 700

Tabelle 5.5: Aus den ΔG^0 -Werten in Dichlormethan errechnete ΔG^0 -Werte der Verbindungen **3** – **8** in anderen Lösungsmitteln.

Eine Auftragung der Elektronenrücktransferraten ($k_{ET} = \tau^{-1}$) gegen die ΔG^0 -Werte ist in Abbildung 5.60 dargestellt. Dabei wurde auf die Eintragung der abgeschätzten Werte verzichtet. Das Inset zeigt das gleiche Bild in einem kleineren Ausschnitt, ohne die mittels Femtosekundspektroskopie bestimmten Werte.

Mit steigendem ΔG^0 nimmt die Elektronenrücktransferrate ab, die Reaktionen finden also in der *Marcus*-invertierten Region statt. Die Werte für k_{ET} scheinen sich für hohe ΔG^0 -Werte einem Grenzwert anzunähern, der im Bereich von $k_{ET} \approx 10^9 \text{ s}^{-1}$ liegt. Dies deutet darauf hin, dass Konkurrenzprozesse zum Elektronenrücktransfer mit dieser Ratenkonstante auftreten.

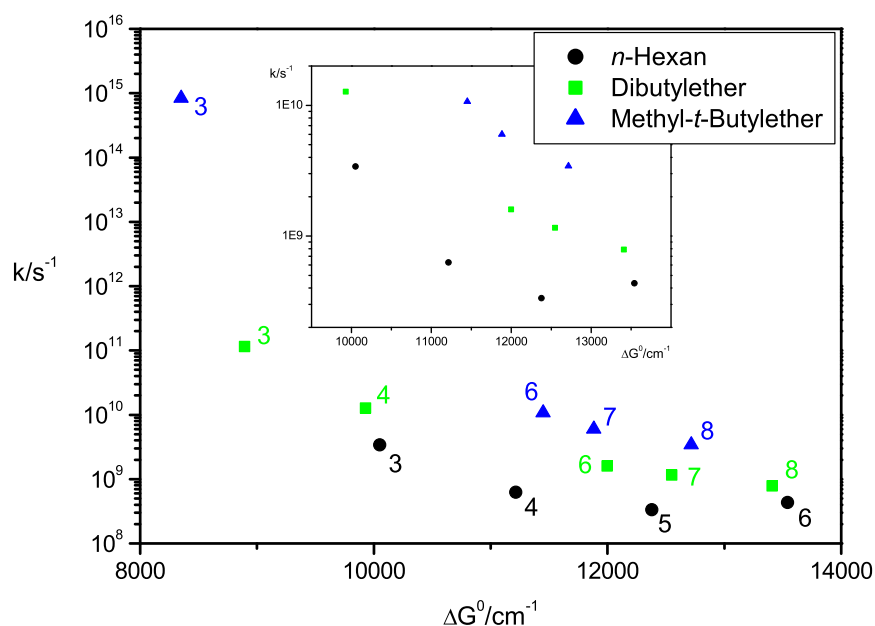


Abbildung 5.60: Auftragung der ΔG^0 -Werte der Verbindungen **3 - 8** gegen ihre experimentell bestimmten Elektronenrücktransferraten. Man beachte die logarithmische Auftragung.

Heckmann und *Lambert* bestimmten ΔG^0 , λ_v , λ_o und $\tilde{\nu}_v$ für Verbindung **3** in verschiedenen Lösungsmitteln durch Bandenform-Analyse.^[108] Die so ermittelten Daten für n -Hexan, Dibutylether und Diethylether sind in Tabelle 5.6 aufgeführt. Da die Molekülparameter in Methyl-*t*-Butylether nicht bestimmt werden konnten, werden die für Diethylether herangezogen, da sich die Werte für λ_v/cm^{-1} , λ_o/cm^{-1} und $\tilde{\nu}_v/\text{cm}^{-1}$ der Vergleichsverbindungen in beiden Lösungsmitteln sehr ähneln.

	$\Delta G^0/\text{cm}^{-1}$	λ_v/cm^{-1}	λ_o/cm^{-1}	$\tilde{\nu}_v/\text{cm}^{-1}$
n -Hexan	10 350	700	2350	1600
Dibutylether	7900	500	4700	2450
Diethylether	7600	550	5000	1950

Tabelle 5.6: Mittels Bandenform-Analyse ermittelte Molekülparameter für **3** in n -Hexan, Dibutylether und Diethylether.^[108]

Mit diesen Werten lassen sich mit der Formel zur Bestimmung der Elektronenrücktransferrate aus Abschnitt 3.2.5 die erwarteten Werte für k_{ET} in *n*-Hexan, Dibutylether und Methyl-*t*-Butylether berechnen. Tabelle 5.7 stellt die Ergebnisse einer solchen Berechnung unseren experimentell ermittelten Lebensdauern gegenüber. Diese wurde aus dem Mittelwert des zeitlichen Verlaufs von Anionen- und Kationenbande bestimmt. Als Wert für das elektronische Kopplungsmatrixelement V_{AB} wurde der mittels Elektrooptischer Absorptionsmessungen (EOAM) bestimmte Wert für Verbindung **1** ($V_{AB} = 2070 \text{ cm}^{-1}$) verwendet.^[60] Die ermittelten Werte für V_{AB} erwiesen sich bei *Heckmann* und *Lambert* als weitgehend unabhängig von der Lösungsmittelpolarität.^[108]

Grundlage der theoretischen Berechnungen der Raten sind in Ansatz (1) die aus den Cyclovoltametriedaten abgeschätzten ΔG^0 -Werte aus Tabelle 5.5 und die mittels Bandenform-Analyse erhaltenen Werte für λ_v , λ_0 und $\tilde{\nu}_v$ aus Tabelle 5.6; in Ansatz (2) wurden nur die mittels Bandenform-Analyse bestimmten Werte eingesetzt. Als Wert für die elektronische Kopplung wurde $V_{AB} = 2070 \text{ cm}^{-1}$ verwendet.

		k_{ET}/s^{-1}	k_{ET}/s^{-1}	τ/ps	τ/ps
		berechnet	experimentell	berechnet	experimentell
<i>n</i> -Hexan	(1)	$1.27 \cdot 10^{12}$	$3.41 \cdot 10^9$	0.79	293
	(2)	$8.20 \cdot 10^{11}$		1.22	
Dibutylether	(1)	$2.21 \cdot 10^{14}$	$1.56 \cdot 10^{11}$	$4.35 \cdot 10^{-3}$	6.4
	(2)	$4.81 \cdot 10^{14}$		$2.08 \cdot 10^{-3}$	
Methyl- <i>t</i> -Butylether	(1)	$3.65 \cdot 10^{14}$	$8.33 \cdot 10^{11}$	$2.74 \cdot 10^{-3}$	1.2
	(2)	$2.93 \cdot 10^{14}$		$3.35 \cdot 10^{-3}$	

Tabelle 5.7: Vergleich der theoretisch mit der experimentell bestimmten Elektronenrücktransferraten von **3** in *n*-Hexan, Dibutylether und Methyl-*t*-Butylether.

Die errechneten Elektronentransferraten k_{ET} für die Ansätze (1) und (2) unterscheiden sich nur wenig voneinander. Die experimentell ermittelte Werte unterscheiden sich dagegen deutlich von den errechneten, die Abweichung ist sogar noch extremer

als bei Verbindung **1** in Abschnitt 5.3.

Eine Erklärung für die schlechte Übereinstimmung könnte das verwendete Kopplungsmatrixelement V_{AB} sein. Mit den mittels Bandenformanalyse erhaltenen Daten und der Lebensdauer des angeregten Zustands aus unserem Experiment errechnet es sich für **3** in *n*-Hexan zu $V_{AB} = 134 \text{ cm}^{-1}$, bzw. zu $V_{AB} = 107 \text{ cm}^{-1}$, wenn der aus den Cyclovoltamogrammen ermittelte Wert für ΔG^0 verwendet wird. Dies wiederum lässt sich über einen noch weiter verschlechterten Überlapp der π -Systeme beider Redoxzentren gegenüber Verbindung **1** erklären.

Dieser Wert ist sehr klein im Vergleich zu anderen, ebenfalls von *Heckmann* und *Lambert* über *Lippert-Mataga*-Plots^[114,115] ermittelten Kopplungsmatrixelementen ähnlicher Verbindungen: Diese liegen alle im Bereich zwischen 2300 und 3000 cm^{-1} .^[108] *Rosokha et al.* bestimmten dagegen für eine Verbindung, deren π -System ähnlich verdrillt ist wie in unserem Fall eine Kopplung von nur 170 cm^{-1} , *Johnson et al.* für das ähnlich verdrehte Betain eine Kopplung von 1400 cm^{-1} .^[116-118]

Ein Vergleich zwischen den experimentell bestimmten Elektronenrücktransferraten mit den theoretischen Werten aus Tabelle 5.7 ist wegen der großen Abweichung nicht sinnvoll. Um die theoretischen Elektronenrücktransferraten in den experimentell bestimmten Bereich zu legen, wurde deshalb der wohl am schwersten bestimmbare Molekülparameter, V_{AB} , aus einem gemessenen Wert abgeleitet ($V_{AB} = 107 \text{ cm}^{-1}$ für **3** in *n*-Hexan, s. o.) und in die Gleichung 3.25 zur Berechnung von k_{ET} eingesetzt. Die verwendeten ΔG^0 -Werte sind die aus Tabelle 5.5, die Werte für λ_v , λ_o und $\tilde{\nu}_v$ stammen aus Tabelle 5.6.

Auftragungen der so theoretisch und der experimentell ermittelten Elektronenrücktransferraten gegen die entsprechenden ΔG^0 -Werte sind in den Abbildungen 5.61, 5.62 und 5.63 dargestellt.

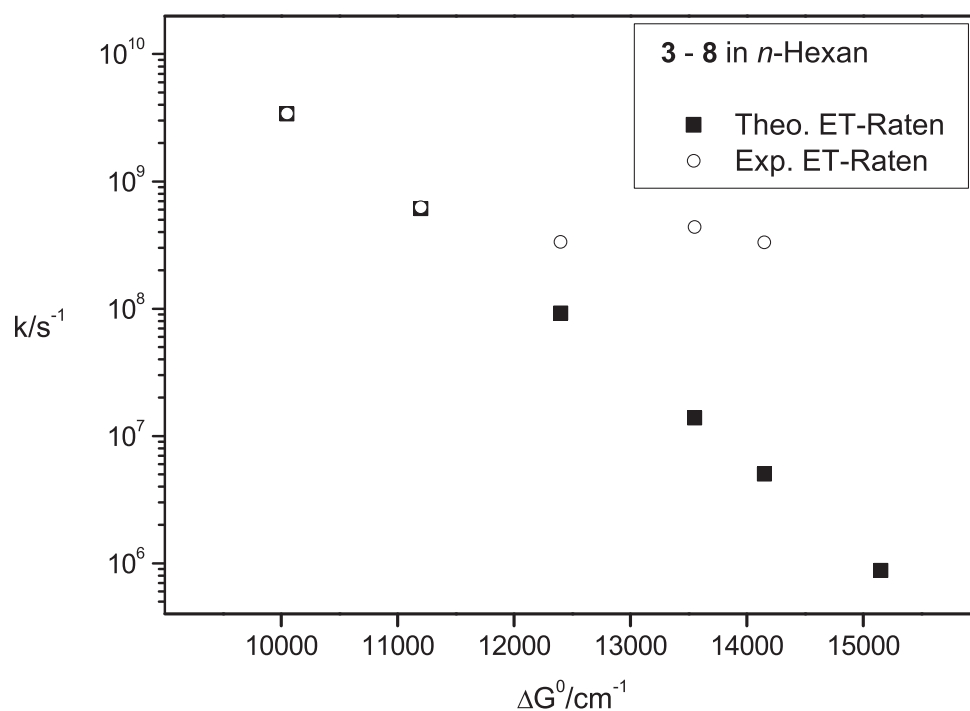


Abbildung 5.61: Auftragung der theoretisch und experimentell bestimmten Elektronenrücktransferraten der Verbindungen **3 – 8** gegen ihre ΔG^0 -Werte in *n*-Hexan.

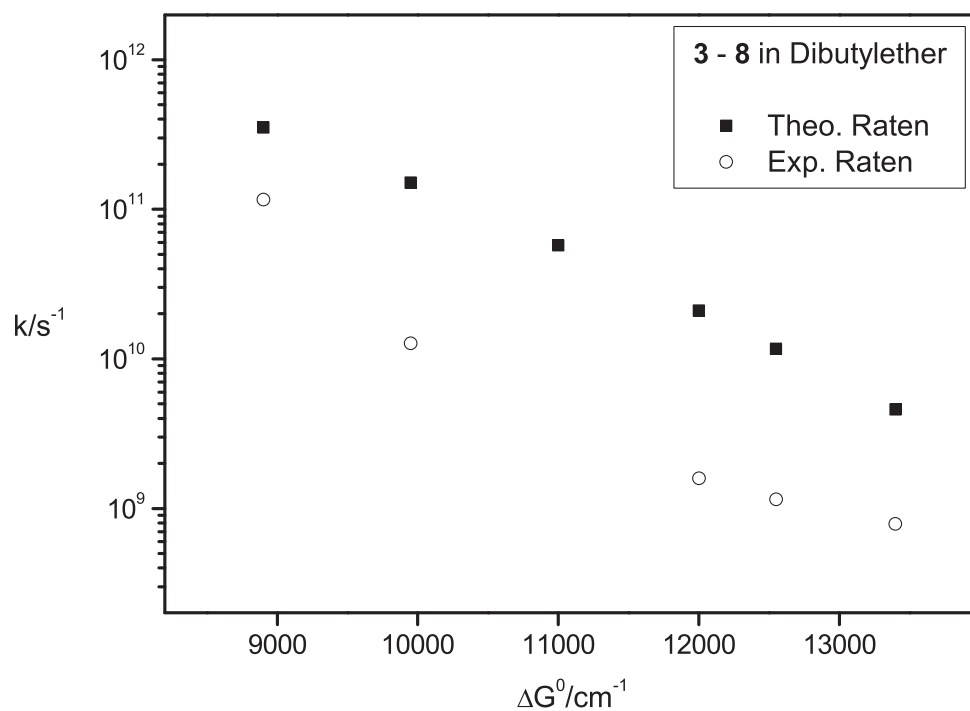


Abbildung 5.62: Auftragung der theoretisch und experimentell bestimmten Elektronenrücktransferraten der Verbindungen **3 – 8** gegen ihre ΔG^0 -Werte in Dibutylether.

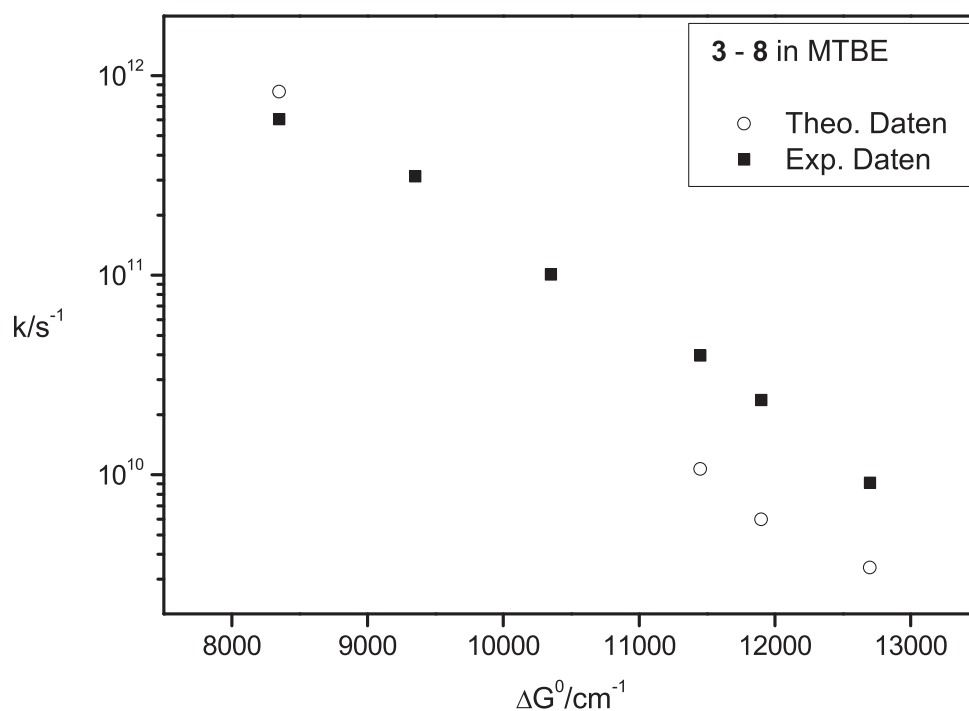


Abbildung 5.63: Auftragung der theoretisch und experimentell bestimmten Elektronenrücktransferraten der Verbindungen **3 – 8** gegen ihre ΔG^0 -Werte in Methyl-*t*-Butylether.

Während die berechneten Raten bei logarithmischer Auftragung eine Gerade bilden, scheinen sich die experimentellen Daten für *n*-Hexan und Dibutylether einem Grenzwert bei $k_{ET} = 10^{-9} \text{ s}^{-1}$ zu nähern (Abbildungen 5.60, 5.61 und 5.62). Dies lässt darauf schließen, dass ein Konkurrenzprozess zum Elektronenrücktransfer mit dieser Ratenkonstante, z. B. Fluoreszenz, auftritt.

Johnson et al. stellten bei ähnlichen Experimenten mit Betain fest, dass die Ratenkonstante des Elektronentransfers bei polaren Solventien, die sich schnell auf die veränderte elektronische Situation nach dem ET einstellen können, nicht mehr vom System, sondern ausschließlich vom Lösungsmittel abhängt. In langsam relaxierenden und apolaren Solventien dagegen hing die Elektronentransferrate allein vom zu vermessenden System ab.^[117] Alle von uns abgebildeten Spektren wurden in Lösungsmitteln aufgenommen, die in die zweite Kategorie fallen.

5.4.5 Zusammenfassung

Sieben gemischtvalente Verbindungen wurden mittels transientser Absorptionsspektroskopie untersucht. Nach Anregung der Moleküle durch den *Pump*-Strahl in einen S_N -Zustand erfolgte eine schnelle, von uns nicht detektierbare Relaxation in den ladungstrennten S_1 -Zustand. Die Geschwindigkeit des von hier aus erfolgenden Elektronenrücktransfers wurde gemessen und mit berechneten Daten verglichen. Die theoretischen Raten waren in allen Fällen um den Faktor 10^3 größer als die gemessenen. Eine Anpassung des elektronischen Matrixelementes V_{AB} war nötig, um Theorie und Experiment miteinander vergleichen zu können. Die Verbindungen unterschieden sich in ihren Substituenten am Elektronendonozentrum, so konnte die thermodynamische Triebkraft ΔG^0 des Elektronenrücktransfers variiert werden. Durch das Vermessen der Systeme in verschiedenen Lösungsmitteln konnte deren Einfluss auf die Ratenkonstante des Elektronenrücktransfergeschwindigkeit bestimmt werden.

In nanosekunden-zeitaufgelösten transienten Experimenten mit den Verbindungen **3** – **8** stellten Mitarbeiter des AK Lambert eine zum Teil deutlich kleinere Ratenkonstante für den Elektronenrücktransfer fest. Dennoch beobachteten sie die Banden des transienten Spektrums bei den selben Wellenlängen wie wir. Wir führen die unterschiedlichen Ratenkonstanten auf die Intensitätsunterschiede der in den beiden Systemen verwendeten *Pump*-Strahlen zurück; diese Annahme muss jedoch noch durch Experimente mit und ohne Fokus des Anregungsstrahls auf die Probe überprüft werden.

5.5 Gemischtvalente Verbindungen:

D- π -D/D-A-D-Systeme

5.5.1 Einleitung

Chromophore mit großem Zwei-Photonen-Absorptions-Querschnitt σ (*Two Photon Absorption*, TPA) fanden in den letzten Jahren zahlreiche Anwendungen in Chemie, Physik und den Lebenswissenschaften (z. B. in 3D-Speichersystemen, 3D-Mikrofabrikation, *Photodynamic Therapy*, etc.).^[119–127] Obwohl die TPA ein Phänomen der nichtlinearen Optik ist, sind auch Kenntnisse über die linearen optischen Eigenschaften solcher Chromophore wichtig, um gezielt Verbindungen mit den gewünschten Eigenschaften herstellen zu können.

Verbindungen mit D- π -D-Systemen besitzen ein großes σ und fanden deshalb vielfach Eingang in die neuen Anwendungsgebiete. Um den Einfluss der Art der π -Brücke der Systeme auf die Elektronentransfereigenschaften derartiger Verbindungen zu untersuchen, synthetisierten S. Amthor *et al.* vier D- π -D-Systeme, die sich in ihrer π -Brücke oder der Art der Elektronendonorsubstituenten unterschieden (Abbildungen 5.64.1 - 5.64.4):^[75]

Verbindung **10** besitzt ein *p*-Xylol als Brücke, die Verbindungen **12** und **13** ein Anthracen. Anthracen besitzt im Vergleich zum *p*-Xylol eine kleinere HOMO-LUMO-Lücke, und sollte demnach bessere Elektronenakzeptoreigenschaften besitzen. Die beiden Donorzentren von Verbindung **11** sind nicht direkt π -konjugiert. Es ist aber schon lange bekannt, dass es im als Brücke verwendeten [2.2]-Paracyclophan zu einem Orbitalüberlapp der π -Ebenen kommt,^[128–131] weshalb diese und strukturell ähnliche Verbindungen in den letzten Jahren vermehrt als Bauteile für organische Halbleiter verwendet wurden.^[3, 132, 133] Auch das Graduiertenkolleg 1221 „Control of electronic properties of aggregated π -conjugated molecules“, an dem zahlreiche Arbeitskreise der Universität Würzburg beteiligt sind, beschäftigt sich mit speziell diesen Verbindungen.

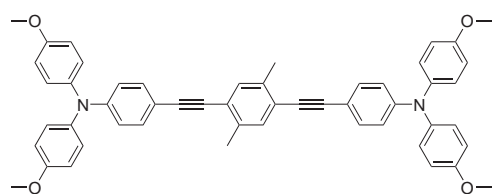
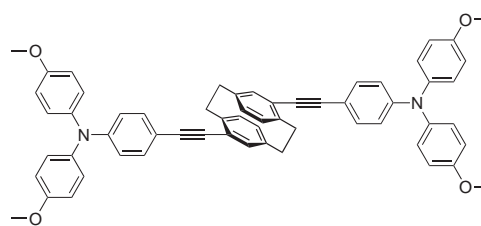
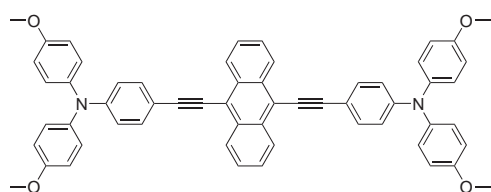
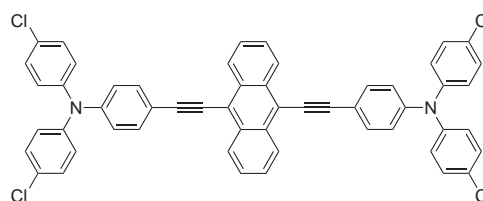
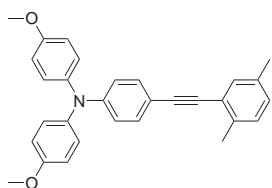
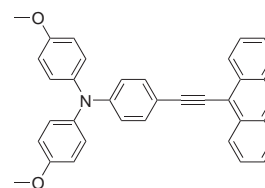
5.64.1: Verbindung **10**5.64.2: Verbindung **11**5.64.3: Verbindung **12**5.64.4: Verbindung **13**5.64.5: Verbindung **14**5.64.6: Verbindung **15**

Abbildung 5.64: Strukturformeln der sechs untersuchten D- π -D-, bzw. D- π -Systeme.

Den Verbindungen **14** und **15** (Abbildungen 5.64.5 und 5.64.6) fehlt eine zweite Donoreinheit – sie stellen gewissermaßen die „Hälften“ der Verbindungen **10** und **12** dar und wurden vermessen, um von Donor-Donor-Wechselwirkungen stammende Banden identifizieren zu können.

Die Funktion des Elektronendonors übernehmen wie in den Kapiteln 5.3 und 5.4 in *para*-Position methoxysubstituierte Triarylamine. Eine Ausnahme bildet Verbindung **13**, die Chlor- anstelle der Methoxysubstituenten am Triarylaminzentrum und deshalb schlechtere Elektronendoneigenschaften besitzt (s. Abschnitt 5.4).

Im Gegensatz zu den Verbindungen in den Kapiteln 5.3 und 5.4 sind die untersuchten Systeme in diesem Kapitel symmetrisch aufgebaut und liegen im Grundzustand nicht als Radikal, sondern als gesättigte Verbindung vor. Die Verbindungen können

deshalb eigentlich erst dann als „gemischtvalent“ bezeichnet werden, wenn sie sich im angeregten, ladungstrennten Zustand befinden (Abbildung 5.65).

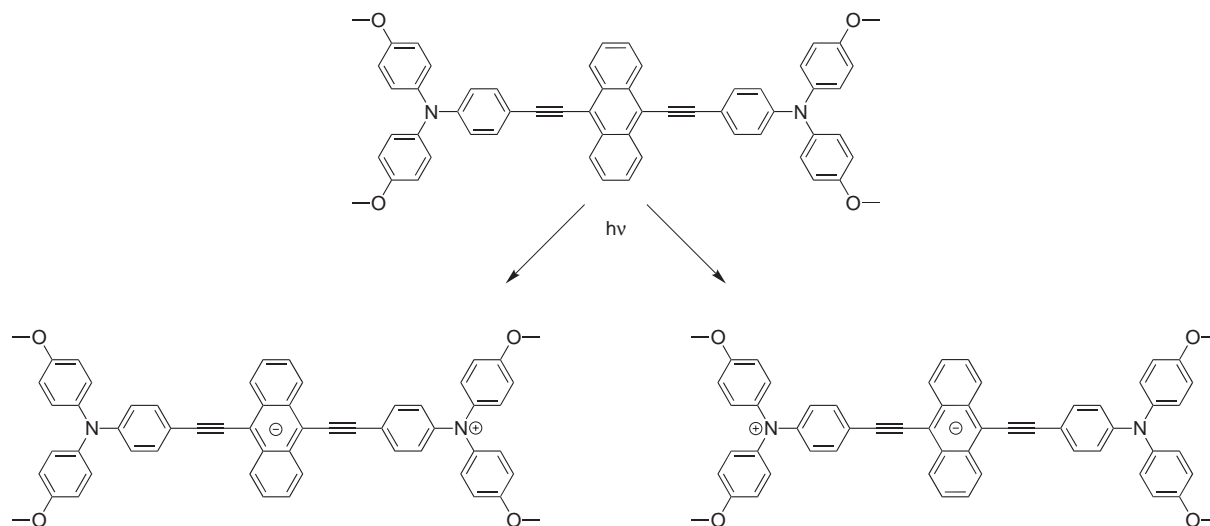


Abbildung 5.65: Photoinduzierter Ladungstransfer, dargestellt für Verbindung **12**.

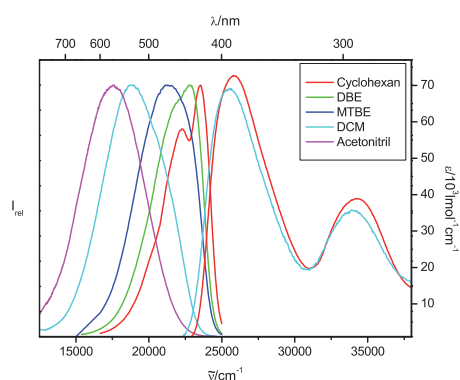
Die positive Ladung der Donorzentren ist nach erfolgter Anregung durch den Pump-laser auf beiden Donorzentren je nach Verbindung und Lösungsmittel mehr oder weniger delokalisiert. Bei den Verbindungen **14** und **15** kann keine derartige Delokalisierung erfolgen; durch den Vergleich ihrer Spektren mit denen der Verbindungen **10** und **12** können deshalb Rückschlüsse auf die Delokalisierung der positiven Ladung und damit der elektronischen Kopplung zwischen den beiden Zentren geschlossen werden. Der Mittelbau der Verbindungen übernimmt also zwei verschiedene Aufgaben: Er fungiert zum einen als Elektronenakzeptor und zum anderen als π -Brücke zwischen den Donorzentren.

5.5.2 UV/Vis-Spektroskopie/Fluoreszenzspektroskopie

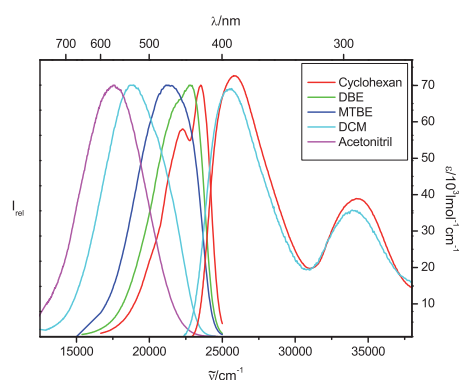
In Abbildung 5.66 sind die Absorptions- und Fluoreszenzspektren der Verbindungen **10** – **15** dargestellt.

Während die Lage der Absorptionsbanden (rechte Seite der Spektren) weitgehend unbeeinflusst bleibt von der Art des Lösungsmittels, variiert die Lage der Fluoreszenzbanden (linke Seite) über einen großen Wellenlängenbereich. Je polarer

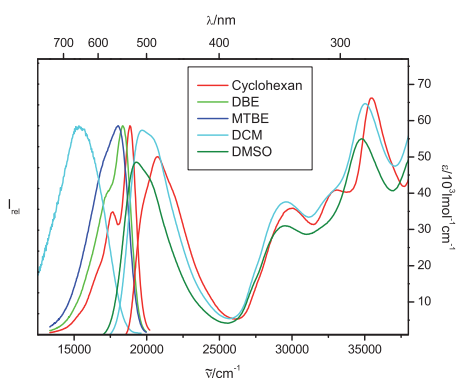
das Lösungsmittel, desto größer die Verschiebung der Fluoreszenzbanden hin zu niedrigeren Energien. In unpolaren Lösungsmitteln tritt bei allen Verbindungen eine mehr oder weniger ausgeprägte Schwingungsfeinstruktur in den Fluoreszenzbanden auf.



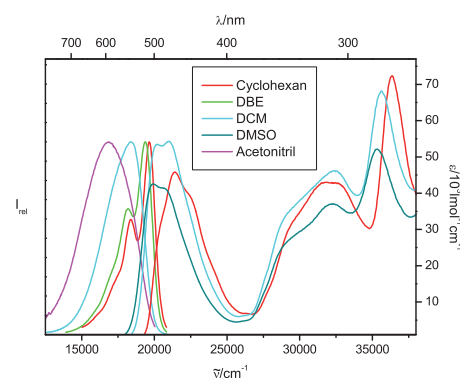
5.66.1: Verbindung 10



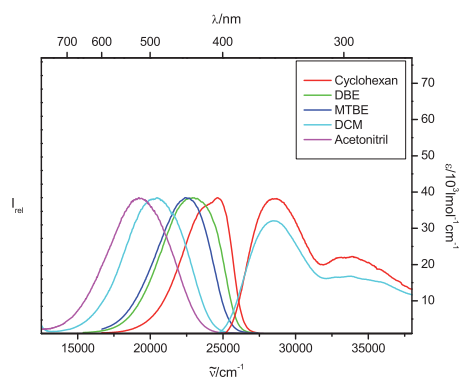
5.66.2: Verbindung 11



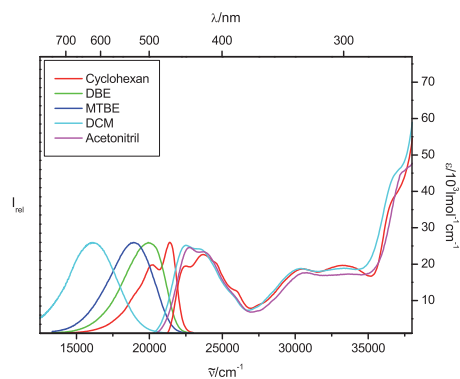
5.66.3: Verbindung 12



5.66.4: Verbindung 13



5.66.5: Verbindung 14



5.66.6: Verbindung 15

Abbildung 5.66: Absorptions- und Fluoreszenzspektren der Verbindungen 10 - 15.^[75]

Der $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergang liegt bei den *p*-Xylen-haltigen Verbindungen **10**, **11** und **14** oberhalb von $25\,000\text{ cm}^{-1}$, bei den Anthracen-haltigen Verbindungen **12** und **13** dagegen schon um die $20\,000\text{ cm}^{-1}$. Dies ist auf den im Vergleich zum Xylen kleineren *HOMO-LUMO*-Abstand im Anthracen zurückzuführen und ein Indiz für die nach der Anregung auftretende Ladungstrennung im Molekül. Das Anthracen-„Monomer“ **15** absorbiert dagegen erst bei rund $22\,000\text{ cm}^{-1}$.

Aus den Absorptions- und Fluoreszenzspektren lassen sich direkt die Werte für ΔG^0 und λ ablesen. Betrachten wir dazu Abbildung 5.67: Das System, bestehend aus einem Chromophor- und den umgebenden Solvensmolekülen, liegt zunächst im S_0 -Zustand vor. Nach erfolgter Anregung befindet sich das System im S_1' -Zustand: Ein Ladungstransfer im Chromophor ist erfolgt, die Lösungsmittelmoleküle haben sich aber noch nicht auf die veränderte Situation eingestellt. Nach erfolgter Umlagerung der Solvensmoleküle befindet sich das System im S_1 -Zustand, von dem es durch Fluoreszenz oder strahlungslose Relaxationsprozesse in einen S_0' -Zustand zurückkehrt. Nun befindet sich das Chromophor wieder im Grundzustand, eine Umlagerung der Solvensmoleküle hat jedoch noch nicht stattgefunden.⁶

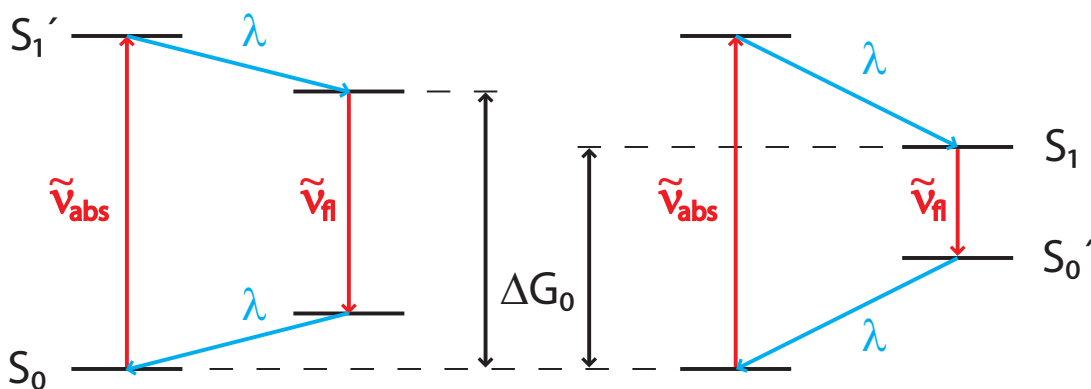


Abbildung 5.67: Detaillierter Ablauf eines Absorptions-/Fluoreszenzprozesses eines Chromophors im apolaren (links) und polaren (rechts) Lösungsmittel.

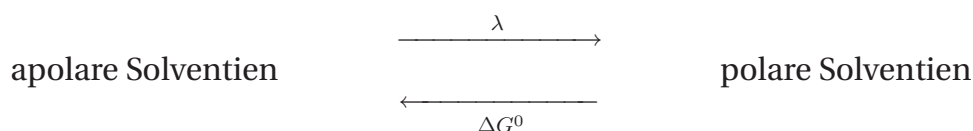
⁶Die Dauer eines Absorptionsprozesses liegt im Bereich von 10^{-15} s, die eines Fluoreszenzprozesses zwischen 10^{-9} und 10^{-15} s. Die Umlagerung der Solvensmoleküle dauert zwischen 10^{-10} und 10^{-13} s. Aus unseren Experimenten mit transientser Spektroskopie schließen wir auf eine Lebensdauer des S_1 -Zustands im Bereich von 10^{-9} s.

Unter der Annahme, dass die Reorganisationsenergien λ für den $S_1' \rightarrow S_1$ -Übergang und den $S_0' \rightarrow S_0$ -Übergang gleich sind, lassen sich für ein einfaches Modell mit parabelförmigen Potentialen im S_0 - und S_1 -Zustand folgende Gleichungen für die Berechnung von ΔG^0 und λ aufstellen:

$$\Delta G^0 = \frac{\tilde{\nu}_{abs} + \tilde{\nu}_{fl}}{2} \quad (5.1)$$

$$\lambda = \lambda_o + \lambda_v = \frac{\tilde{\nu}_{abs} - \tilde{\nu}_{fl}}{2} \quad (5.2)$$

Abbildung 5.67 gibt die Situation für verschieden polare Lösungsmittel wieder: Links für ein apolares, rechts für ein polares Lösungsmittel. Man erkennt, dass für das Verhältnis von λ zu ΔG^0 die Beziehung in Schema 5.2 gilt: Je polarer das Lösungsmittel, desto größer λ und desto kleiner ΔG^0 .



Schema 5.2: Zusammenhang zwischen λ und ΔG^0 im Bezug auf die Polarität des Lösungsmittels.

Tabelle 5.8 gibt die Werte der verschiedenen Molekülparameter der Verbindungen **10** – **15** in *n*-Hexan und Acetonitril wieder. Die zur Bestimmung der Werte verwendeten Methoden finden sich in der Literatur.^[73]

		$\tilde{\nu}_{abs}$ /cm ⁻¹	μ_{abs} /D	f_{abs}	$\tilde{\nu}_{fl}$ /cm ⁻¹	ϕ	τ_{fl} /ns	k_{fl} /ns ⁻¹	k_{nr} /ns ⁻¹	μ_{fl} /D	f_{fl}	λ /cm ⁻¹	ΔG^0 /cm ⁻¹
10	<i>n</i> -Hexan	26 860	9.3	1.09	21 860	0.81	0.8	1.03	0.24	10.9	1.22	2510	24 360
	Toluol	26 350	9.1	1.03	21 240	0.80						2550	23 790
	MeCN	26 650	10.5	1.38	16 480	0.36	1.4	0.25	0.45	8.9	0.61	5090	21 570
11	<i>n</i> -Hexan	28 040	8.8	1.02	22 750	0.52	1.1	0.48	0.44	7.0	0.52	2650	25 390
	Toluol	27 590	9.1	1.07	21 670	0.71						2960	24 630
	MeCN	28 480	9.9	1.31	18 050	0.77	3.7	0.22	0.06	7.1	0.43	5220	23 270
12	<i>n</i> -Hexan	21 370	7.3	0.54	17 650	0.74	2.4	0.31	0.11	8.2	0.56	1860	19 150
	Toluol	20 770	8.4	0.69	17 240	0.78						1760	19 000
	MeCN						0.9						
13	<i>n</i> -Hexan	22 140	7.3	0.55	18 380	0.94	2.4	0.40	0.03	8.8	0.67	1880	20 260
	Toluol	21 580	7.7	0.60	17 890	1.00						1840	19 740
	MeCN	21 170			16 000	0.78	3.2	0.24	0.047	9.1	0.62	2580	18 580
14	<i>n</i> -Hexan	29 220	6.9	0.65	23 180	0.35	1.1	0.32	0.60	5.6	0.34	3020	26 200
	Toluol	28 810	6.3	0.54	22 200	0.44						3310	25 500
	MeCN	29 470	6.7	0.62	18 260	0.46	5.0	0.09	0.11	4.6	0.18	5600	23 870
15	<i>n</i> -Hexan	23 960	5.3	0.32	19 910	0.97	2.6	0.37	0.01	9.0	0.76	2030	21 930
	Toluol	23 600	5.7	0.36	18 970	0.99						2310	21 290
	MeCN	23 600	5.7	0.36			0.2						

Tabelle 5.8: Aus den Absorptions- und Fluoreszenzspektren ermittelte Molekülparameter λ und ΔG^0 der Verbindungen **10** – **15** in *n*-Hexan, Toluol und Acetonitril.^[111] Alle Angaben in cm⁻¹.

Mit Hilfe der Auftragung des Shifts der Fluoreszenzbande gegen den *Onsager*-Lösungsmittelparameter nach der Methode von *Lippert* und *Mataga* ermittelten *Amthor et al.* die Dipolmoment-Differenz zwischen dem Grund- und dem angeregten Zustand (Gleichung 5.3, s. a. Abschnitt 4.2).^[114,115]

$$\tilde{\nu}_{abs} - \tilde{\nu}_{fl} = \frac{(\vec{\mu}_e - \vec{\mu}_g)^2}{2\pi\epsilon_0 h c a_0^3} (f(\epsilon) - f(n^2)) + (\tilde{\nu}_{abs}^{gas} - \tilde{\nu}_{fl}^{gas}) \quad (5.3)$$

$$\text{mit } f(\epsilon) = \frac{\epsilon-1}{2\epsilon+1} \text{ und } f(n^2) = \frac{n^2-1}{2n^2-1}$$

μ_e und μ_g stehen für die Dipolmomente im angeregten (engl.: *excited*) und im Grundzustand. Die Steigung der resultierenden Geraden ergibt die Dipolmomentdifferenz $\Delta\mu$. Diese fiel in apolaren Lösungsmitteln geringer aus als in polaren Lösungsmitteln, was auf eine größere Reorganisation der Solvensmoleküle für den polaren Fall schließen lässt. Für Verbindung **13** wurde eine relativ kleine Änderung des Dipolmoments gefunden. Tabelle 5.9 gibt eine Übersicht über die ermittelten Dipolmomentdifferenzen $\Delta\mu$ sowie über die aus AM1-Rechnungen abgeschätzten Lösungsradien a_0 .

	10	11	12	13	14	15
$a_0/\text{\AA}$	7.61	7.83	7.60	6.82	7.61	7.60
$\Delta\mu/\text{D}$	17.8/36.2	20.1/35.0	13.6/35.8	3.0/20.4	19.2/33.8	20.5/43.2

Tabelle 5.9: Lösungsradien a_0 und Dipolmomentdifferenzen $\Delta\mu$ zwischen S_0 - und S_1 -Zustand in apolaren/polaren Lösungsmitteln der Verbindungen **10** – **15**.

5.5.3 Transiente Spektroskopie

Die transienten Untersuchungen erfolgten im polaren Benzonitril und im apolaren Toluol. Die Konzentration der verwendeten Lösungen lag typischerweise zwischen 10^{-4} mol/l und 10^{-5} mol/l.

Die Anregung der Moleküle erfolgte mit wenigen Ausnahmen bei $\lambda = 355$ nm ($\tilde{\nu} = 28\,200$ cm^{-1}). Bei den Messungen von **12** in Toluol und **13** in Toluol und Benzeni-

tril wurde mit $\lambda = 532 \text{ nm}$ ($\tilde{\nu} = 18\,800 \text{ cm}^{-1}$) angeregt. Die Anregungswellenlänge lag damit bei allen Messungen im Bereich des $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergangs.

Die transienten Absorptionsspektren sind in den Abbildungen 5.68 bis 5.90 dargestellt. In den einzelnen Spektren beschreibt die schwarze Linie das Absorptionsspektrum vor dem Zeitnullpunkt, die rote Linie das Spektrum kurz nach dem Zeitnullpunkt. Bedingt durch den Chirp des Systems konnte kein einheitlicher Zeitnullpunkt für den gesamten Spektralbereich des Spektrums bestimmt werden, weshalb i. Allg. das Maximum der intensivsten Bande zur Bestimmung des Zeitnullpunkts herangezogen wurde. Die grüne Linie gibt das Spektrum zu einem späteren Zeitpunkt wieder. In den Abbildungen 5.69 bis 5.91 ist der zeitliche Verlauf der einzelnen Banden des jeweiligen Spektrums wiedergegeben. Eine Übersicht über alle gefundenen Banden samt ihrer aus mehreren Spektren gemittelten Lebensdauern gibt Tabelle 5.10. Die Lebensdauern der einzelnen Banden wurden mit einem LabVIEW-Programm von *Dr. Thomas Schultz* (Max-Born-Institut Berlin) angefitet. Das Programm faltet einen monoexponentiellen Zerfall mit dem Gauß-förmigem Zeitprofil der *Pump-Probe-Kreuzkorrelation*.^[111] Während sich die Lebensdauern der Banden positiver Absorption in einem Spektrum in den meisten Fällen ähnlich sind, besitzen die Banden negativer Absorption durchweg eine kleinere Zeitkonstante als die positiven Banden im selben Spektrum. Dies ist auf das Auftreten von Konkurrenzprozessen wie *ground state bleaching* sowie *spontaner* und *stimulierter Emission* zurückzuführen (s. Abschnitt 5.3). Kommt es gar zu einer Überlagerung dieser Prozesse, so besitzt die resultierende Bande ein multiexponentielles Zeitverhalten und unser Fit-Programm kann nicht zur Ratenkonstantenbestimmung herangezogen werden. Da in den meisten Fällen das Signal-Rausch-Verhältnis der positiven Absorptionsbanden besser war als das der negativen und wir nur Vermutungen über die Ursache der negativen Absorptionsbanden anstellen können, wurde auf eine genauere Betrachtung der negativen Banden verzichtet.

	Benzonitril		Toluol	
	λ_{max} in nm	τ in ps	λ_{max} in nm	τ in ps
10	460	2249 ± 241	600	1088 ± 17
	580	2984 ± 429	670	1245 ± 39
	720	2909 ± 93	750	1118 ± 88
11	490	3367 ± 295	530	2071 ± 188
	740	3535 ± 440	710	2909 ± 93
12	580	418 ± 18	545*	1341 ± 273
	770	440 ± 18	715	1675 ± 322
	830	368 ± 18	885	1803 ± 343
13	550*	1011 ± 176	520*	1531 ± 211
	700	2904 ± 159	550*	1249 ± 47
	885	2642 ± 75	670	2124 ± 91
			920	2113 ± 130
14	460	4248 ± 138	510	2889 ± 180
	750	4431 ± 18	550	3113 ± 240
			710	3491 ± 242
15			510*	2044 ± 87
	750	1503 ± 17	700	2784 ± 163
			930	3257 ± 42

Tabelle 5.10: Übersicht über die Lebensdauern der Banden der transienten Absorptionsspektren der Verbindungen **10** – **15**. Mit * markierte Banden sind Banden negativer Absorption.

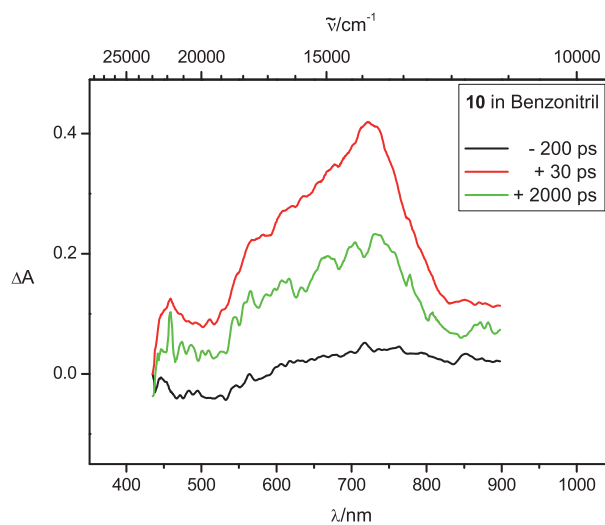


Abbildung 5.68: Absorptionsspektren von **10** in Benzonitril zu verschiedenen Zeiten vor und nach der Anregung.

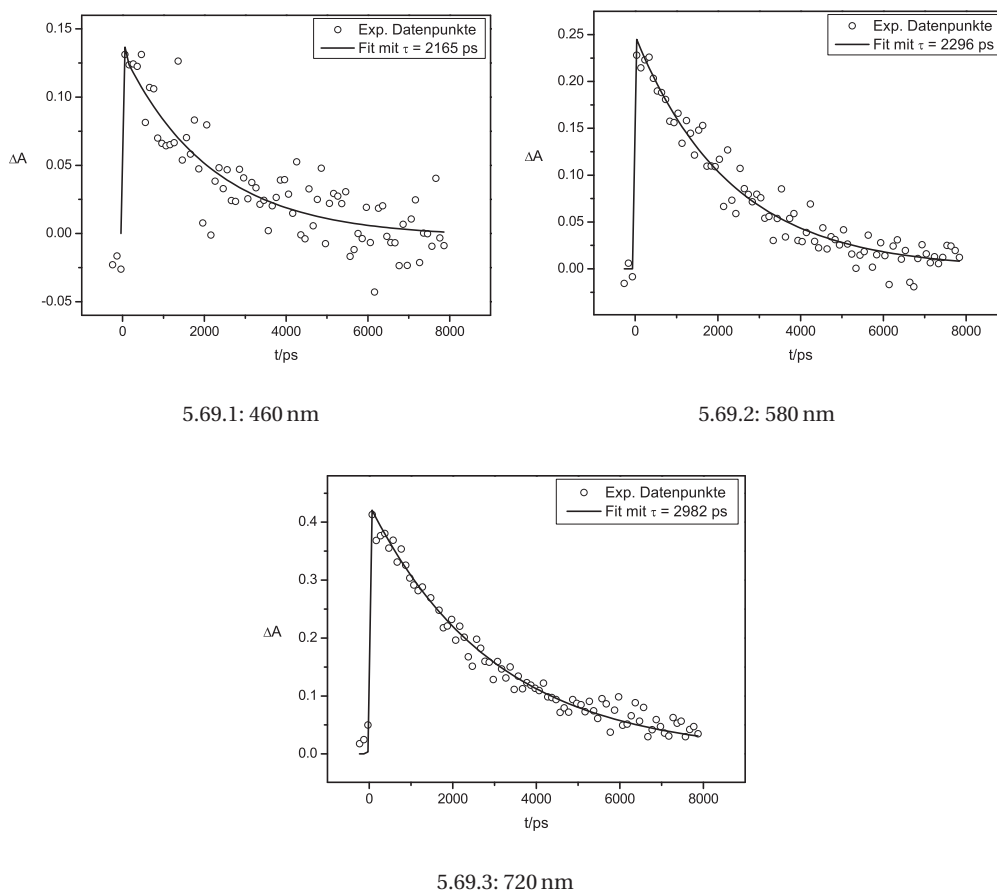


Abbildung 5.69: Profil der Banden des transienten Absorptionsspektrums von **10** in Benzonitril.

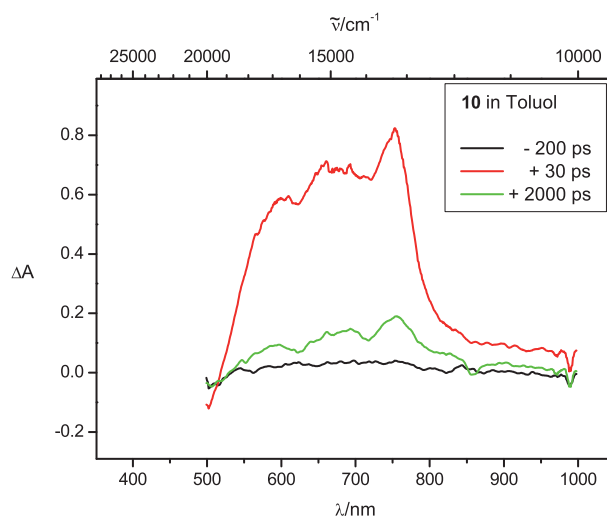


Abbildung 5.70: Absorptionsspektren von **10** in Toluol zu verschiedenen Zeiten vor und nach der Anregung.

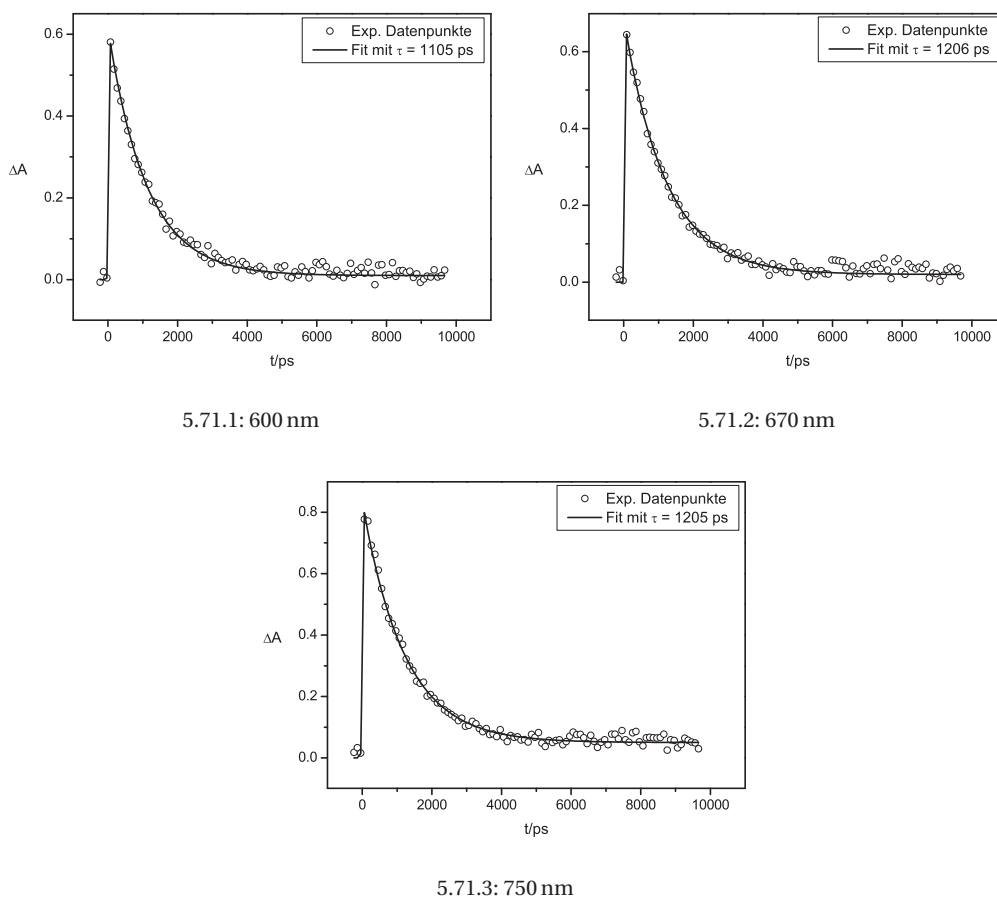


Abbildung 5.71: Profil der Banden des transienten Absorptionsspektrums von **10** in Toluol.

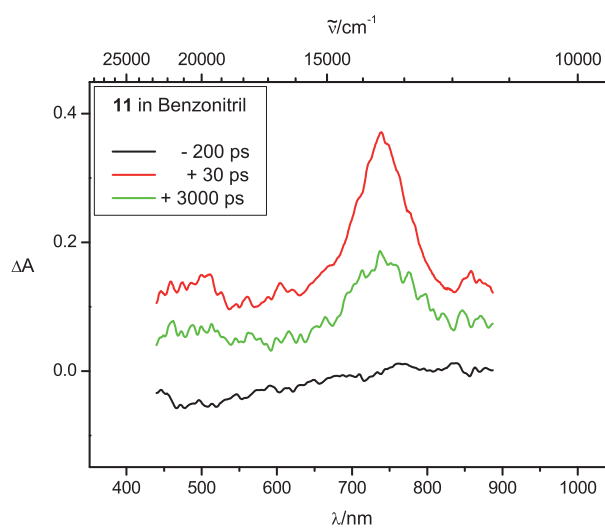


Abbildung 5.72: Absorptionsspektren von **11** in Benzonitril zu verschiedenen Zeiten vor und nach der Anregung.

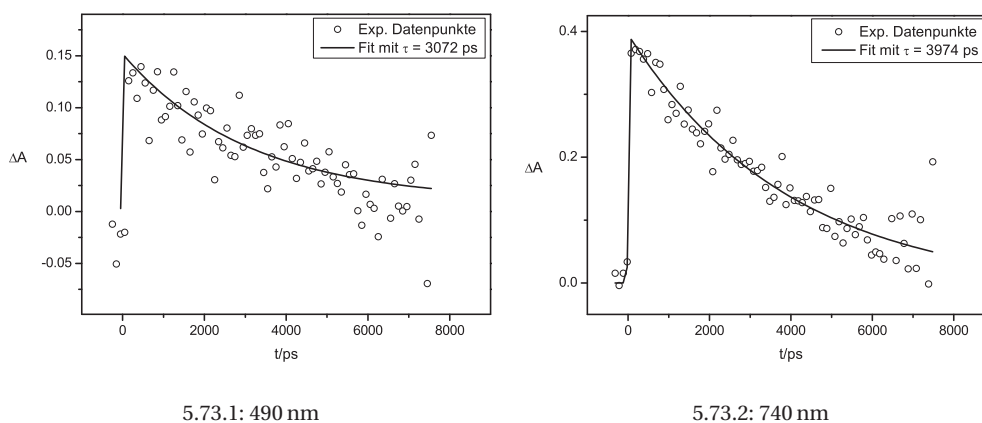


Abbildung 5.73: Profil der Banden des transienten Absorptionsspektrums von **11** in Benzonitril.

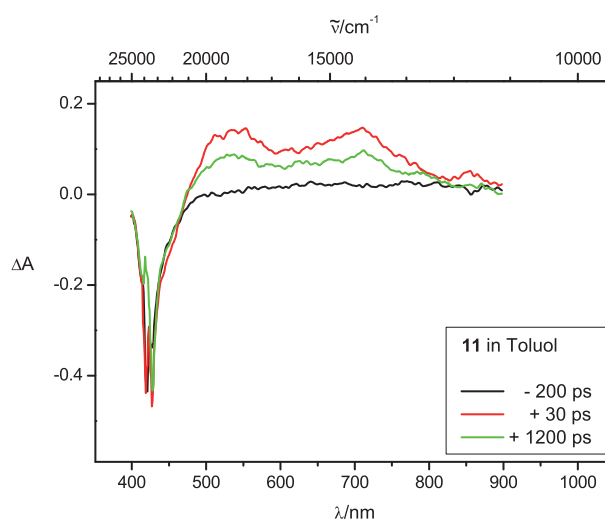


Abbildung 5.74: Absorptionsspektren von **11** in Toluol zu verschiedenen Zeiten vor und nach der Anregung.

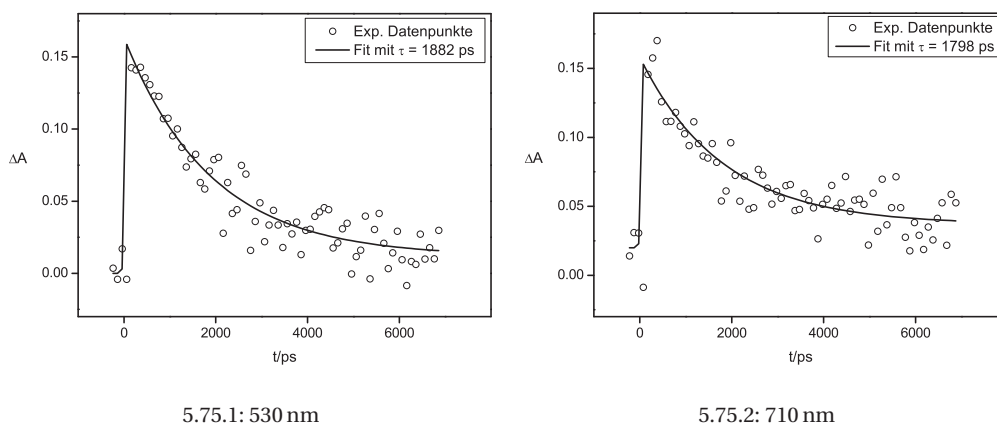


Abbildung 5.75: Profil der Banden des transienten Absorptionsspektrums von **11** in Toluol.

Wegen starken Rauschens im Bereich der Bande negativer Absorption bei $\lambda \approx 420$ nm konnte keine Rate für die Bande bestimmt werden.

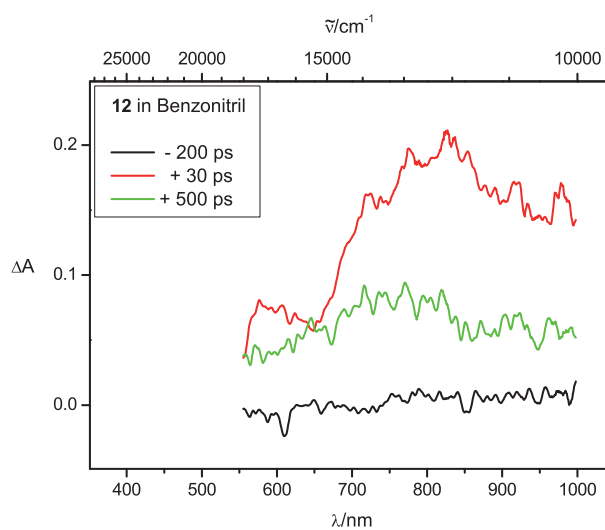


Abbildung 5.76: Absorptionsspektren von **12** in Benzonitril zu verschiedenen Zeiten vor und nach der Anregung.

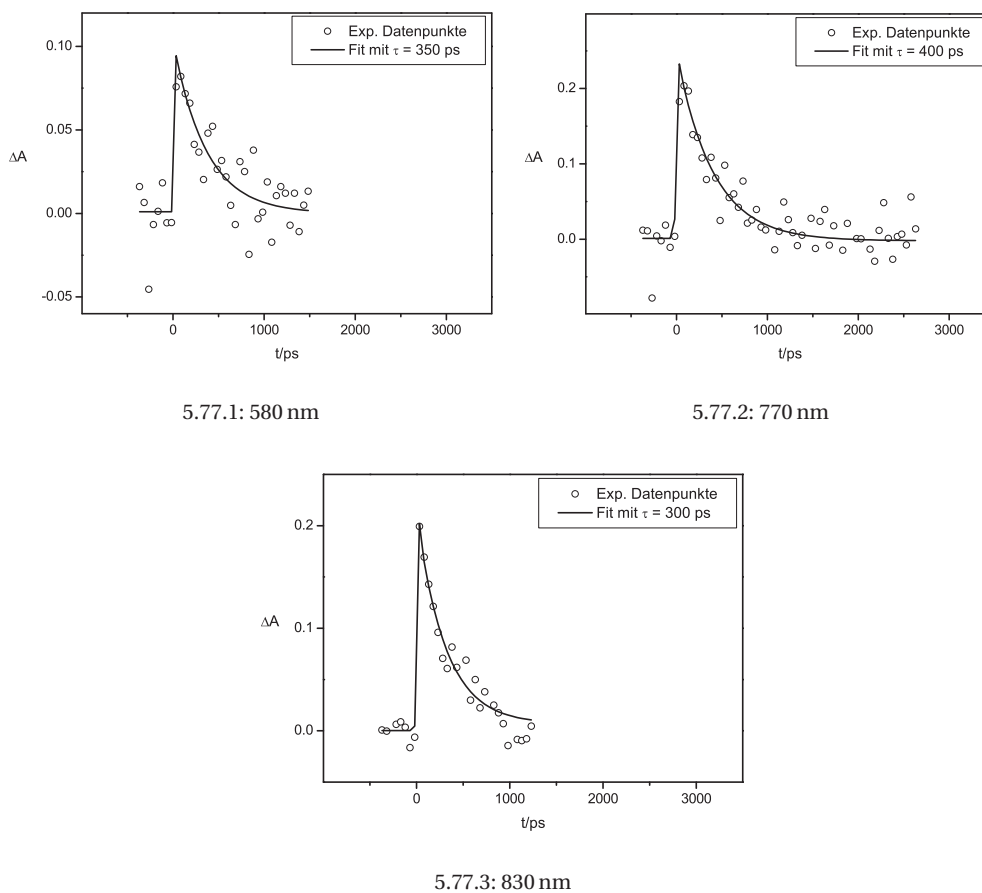


Abbildung 5.77: Profil der Banden des transienten Absorptionsspektrums von **12** in Benzonitril.

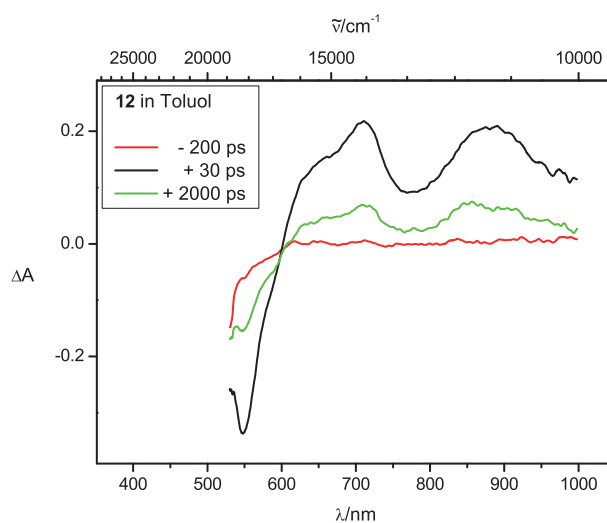


Abbildung 5.78: Absorptionsspektren von **12** in Toluol zu verschiedenen Zeiten vor und nach der Anregung.

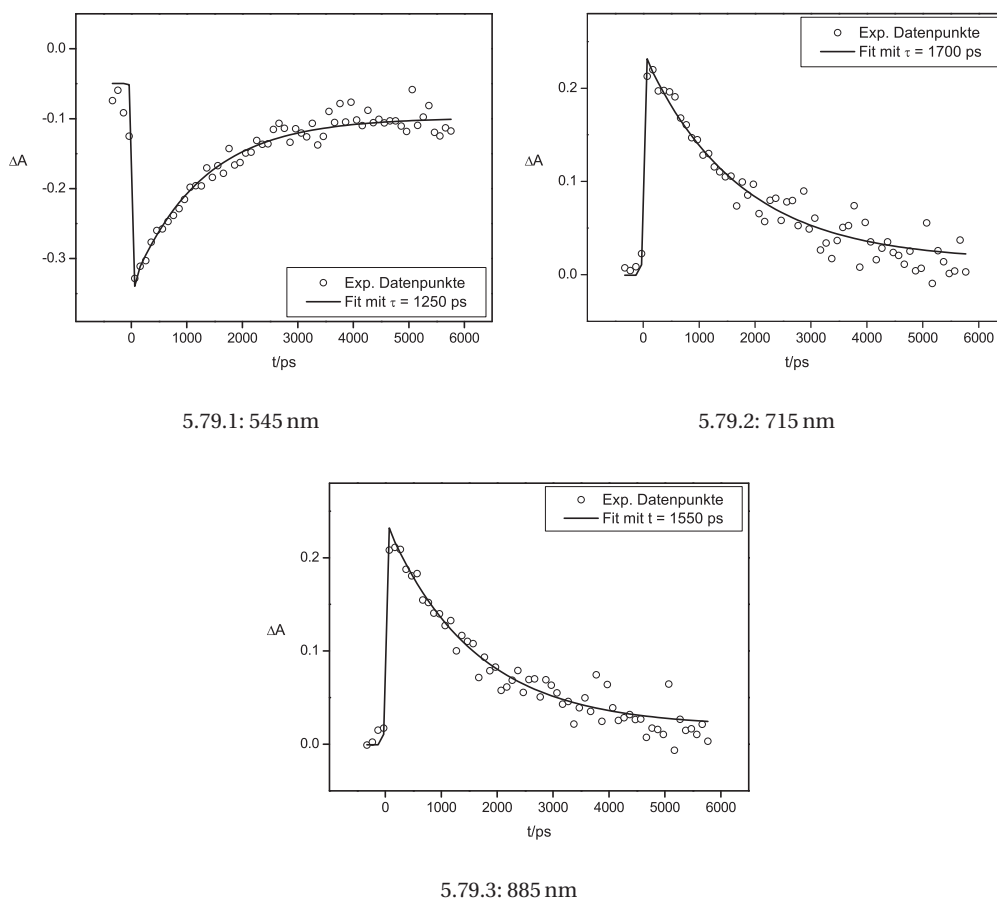


Abbildung 5.79: Profil der Banden des transienten Absorptionsspektrums von **12** in Toluol.

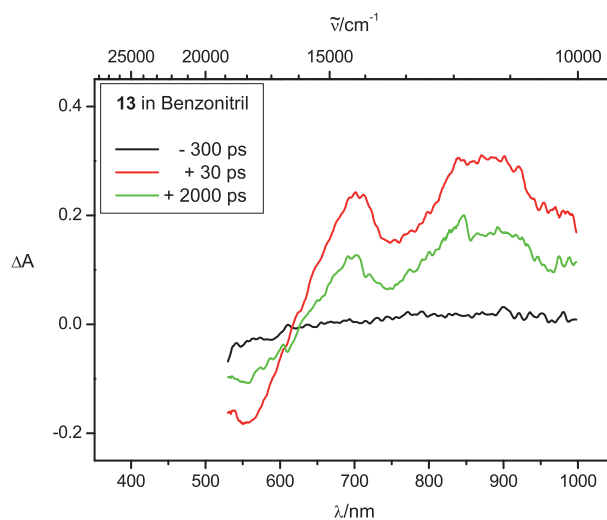


Abbildung 5.80: Absorptionsspektren von **13** in Benzonitril zu verschiedenen Zeiten vor und nach der Anregung.

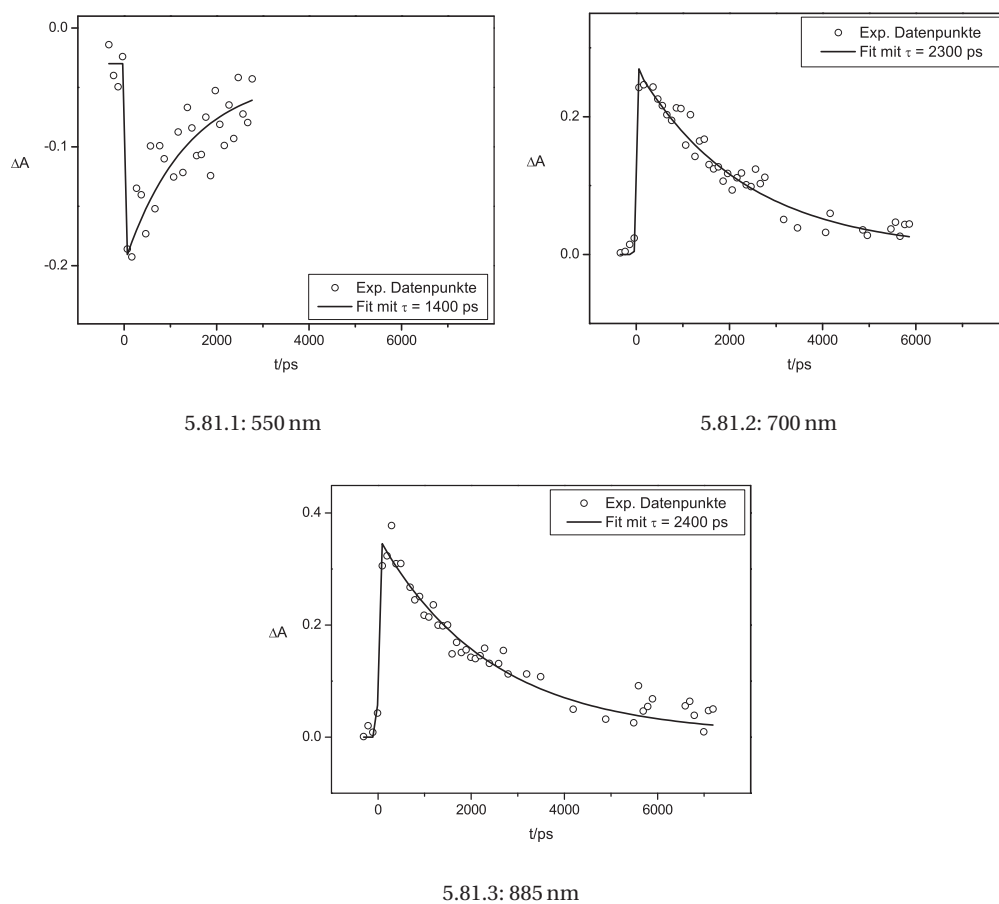


Abbildung 5.81: Profil der Banden des transienten Absorptionsspektrums von **12** in Benzonitril.

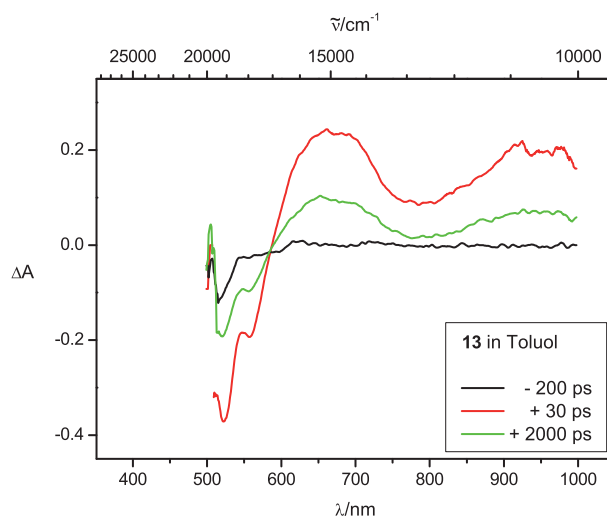


Abbildung 5.82: Absorptionsspektren von **13** in Toluol zu verschiedenen Zeiten vor und nach der Anregung.

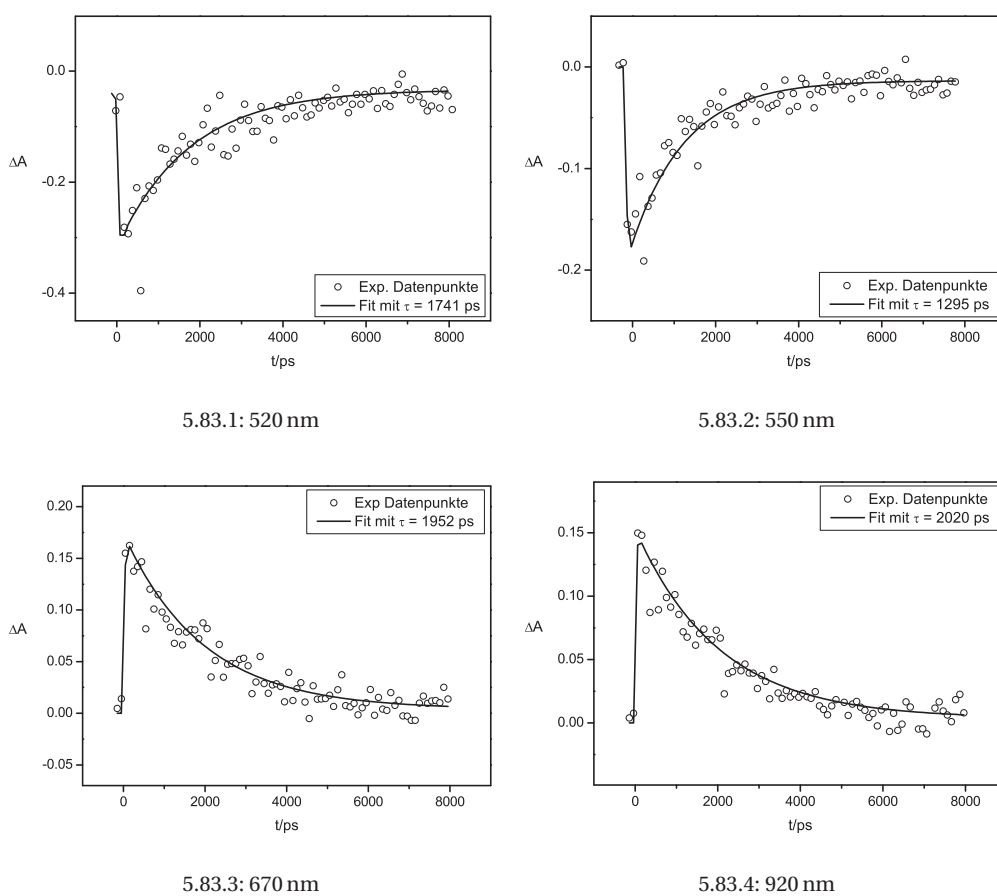


Abbildung 5.83: Profil der Banden des transienten Absorptionsspektrums von **13** in Toluol.

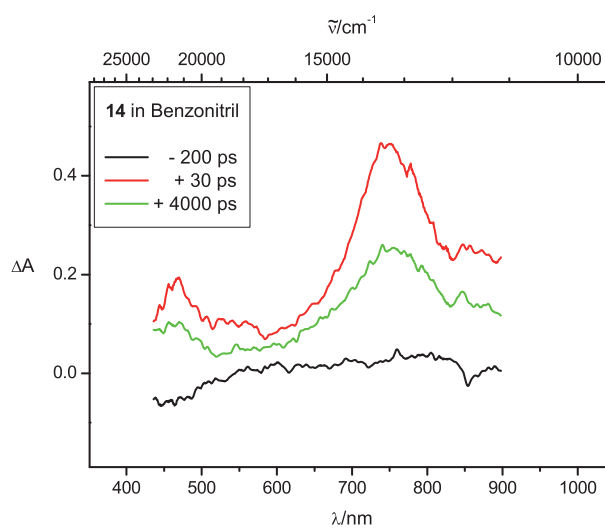


Abbildung 5.84: Absorptionsspektren von **14** in Benzonitril zu verschiedenen Zeiten vor und nach der Anregung.

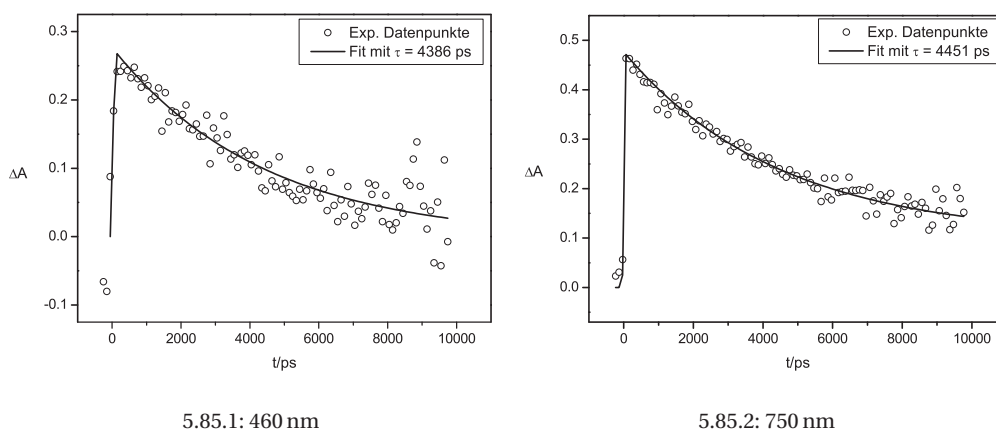


Abbildung 5.85: Profil der Banden des transienten Absorptionsspektrums von **14** in Benzonitril.

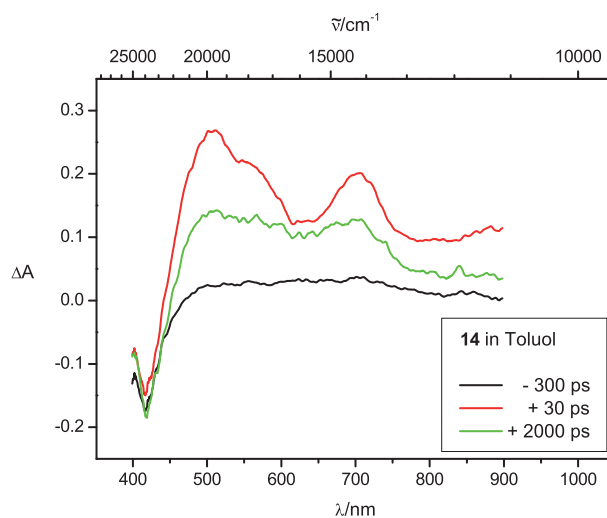


Abbildung 5.86: Absorptionsspektren von **14** in Toluol zu verschiedenen Zeiten vor und nach der Anregung.

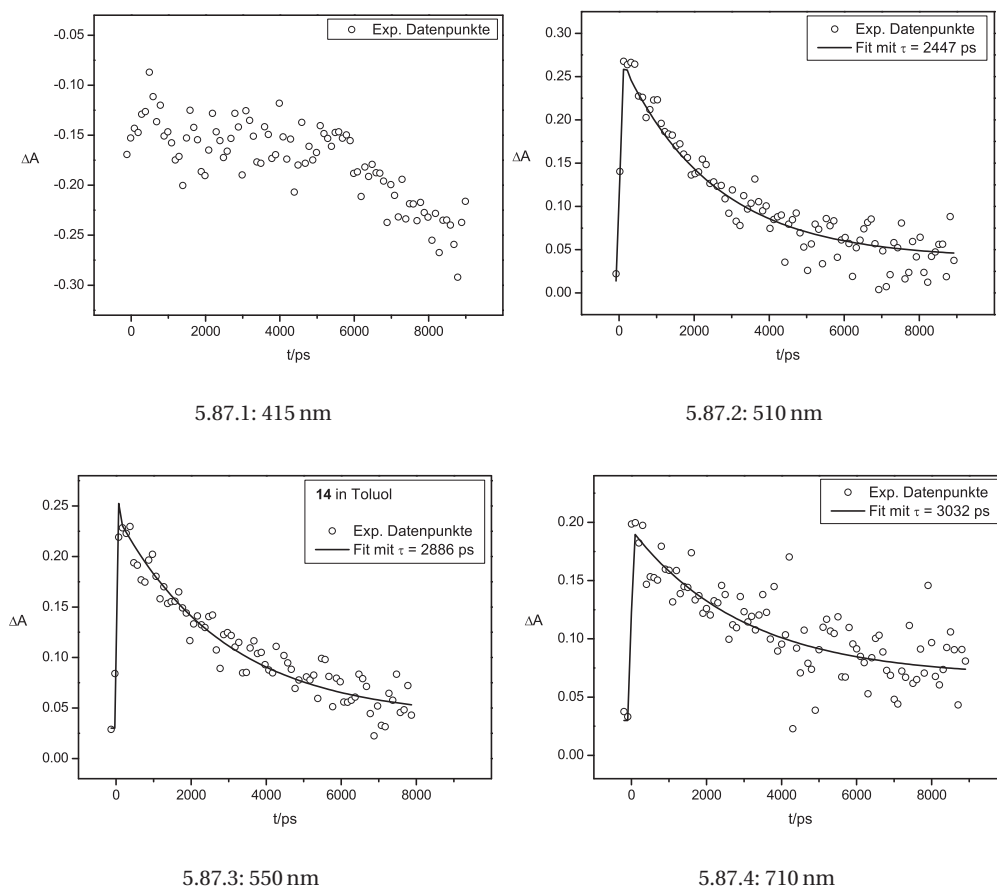


Abbildung 5.87: Profil der Banden des transienten Absorptionsspektrums von **14** in Toluol.

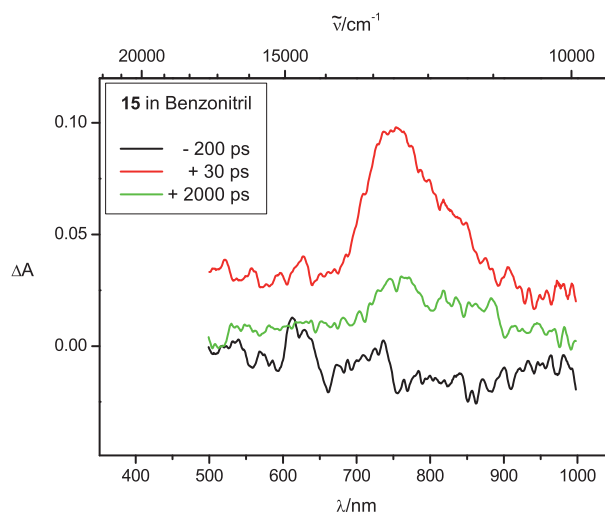
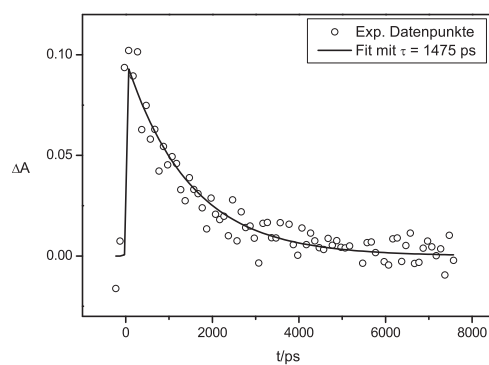


Abbildung 5.88: Absorptionsspektren von **15** in Benzonitril zu verschiedenen Zeiten vor und nach der Anregung.



5.89.1: 750 nm

Abbildung 5.89: Profil der Bande des transienten Absorptionsspektrums von **14** in Benzonitril.

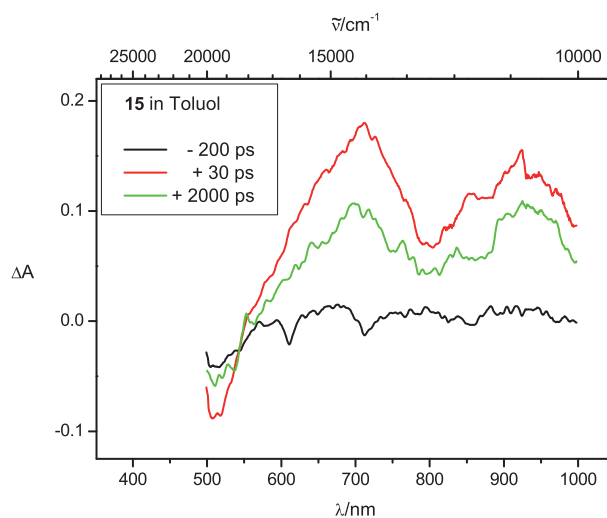


Abbildung 5.90: Absorptionsspektren von **15** in Toluol zu verschiedenen Zeiten vor und nach der Anregung.

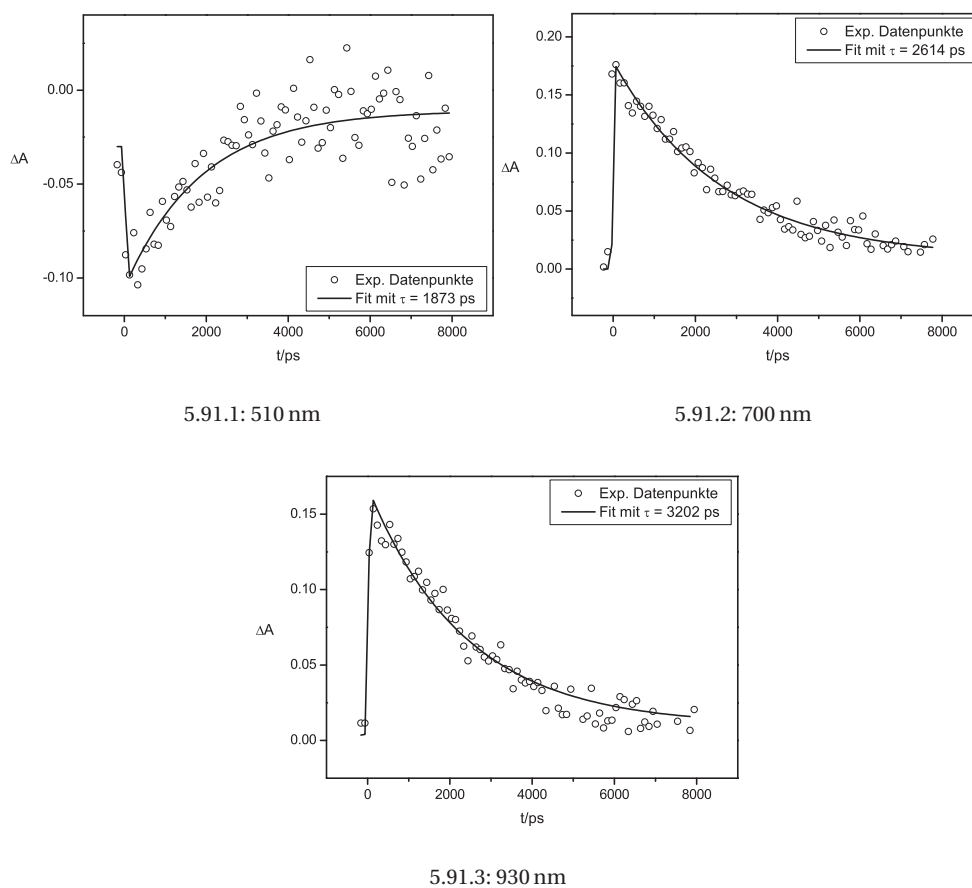


Abbildung 5.91: Profil der Banden des transienten Absorptionsspektrums von **15** in Toluol.

Alle Spektren weisen im Bereich von $\lambda = 650 - 750 \text{ nm}$ ($\tilde{\nu} \approx 13\,000 - 15\,000 \text{ cm}^{-1}$) eine für Triarylamin-Radikalkationen typische Absorption auf.^[12,134] Auch die entsprechenden Radikalkationen der Verbindungen **1** - **9** in Abschnitt 5.3 absorbierten in diesem Bereich.^[60] Die Bande entspricht einem π - π^* -Übergang und ist ein deutlicher Beleg für eine nach der Anregung auftretende Ladungstrennung im Molekül.

Die aufgenommenen transienten Spektren sollen nun genauer betrachtet werden.

Die Verbindungen **10**, **11** und **14** enthalten eine oder zwei *p*-Xylol-Einheiten als Akzeptorsysteme. Das *p*-Xylol-Radikalanion wurde spektroskopisch noch nicht untersucht, es ist aber bekannt, dass die Ladungsdichte im *p*-Xylol-Radikalanion im Vergleich zu der im Benzol-Radikalanion stärker lokalisiert ist.^[135] Das Spektrum des Benzol-Radikalanions wiederum besitzt nur eine Bande bei $\tilde{\nu} = 26\,000 \text{ cm}^{-1}$ ($\lambda \approx 385 \text{ nm}$) in MTHF.^[136]

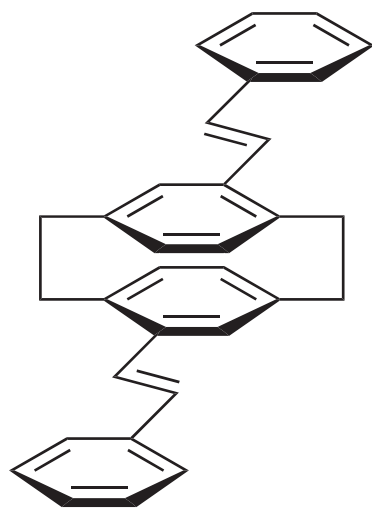


Abbildung 5.92: Strukturformel von Pseudo-*p*-Distyryl-[2.2]Paracyclophan

Die Konjugation mit den Donor-Substituenten sowie die stärkere Lokalisierung der Ladungsdichte im Akzeptorsystem kann zu einer bathochromen Verschiebung dieser Bande für den Fall des *p*-Xylol-Radikalanions führen, weshalb wir die Banden unterhalb 625 nm in den Spektren der Verbindungen **10** und **14** der Absorption der entstandenen Radikalanions zuordnen. Das Spektrum des nicht substituierten [2.2]Paracyclophan-Radikalanions besitzt neben einer Bande bei $\tilde{\nu} = 26\,000 \text{ cm}^{-1}$ eine zusätzliche Bande bei $\tilde{\nu} = 12\,200 \text{ cm}^{-1}$ in MTHF.^[137] Wenn wir wiederum von einem starken bathochromen Shift der Banden ausgehen, bedingt durch die Konjugation mit den Donorsubstituenten, dann können die Banden in den Spektren von

Verbindung **11** bei $\tilde{\nu} = 18\,500 \text{ cm}^{-1}$ in Toluol und $\tilde{\nu} = 20\,000 \text{ cm}^{-1}$ in Benzonitril als Anionbanden gedeutet werden. Die zuvor bei $\tilde{\nu} = 12\,200 \text{ cm}^{-1}$ liegende Bande befände sich außerhalb unseres Messbereiches.

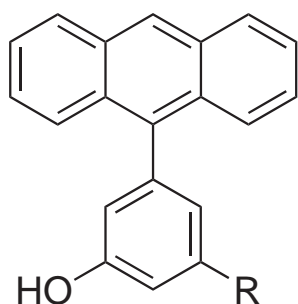
Im Gegensatz zum Spektrum von Verbindung **11** weist das transiente Absorptionsspektrum des Pseudo-*p*-Distyryl-[2.2]Paracyclophans (Abbildung 5.92) in THF nur

eine breite Bande von 350 – 1300 nm auf.^[138] Es offenbart allerdings eine starke negative Absorption bei $\lambda = 450$ nm, die auf *stimulierte Emission* zurückgeführt werden kann. Auch das transiente Spektrum von **11** in Toluol weist in diesen Bereich ($\lambda = 420$ nm) eine starke negative Absorption auf, besitzt aber neben der Kationbande bei $\lambda = 710$ nm eine weitere Bande bei rund $\lambda = 530$ nm. Da das transiente Spektrum von Pseudo-*p*-Distyryl-[2.2]Paracyclophan nur eine Bande besitzt, müssen sich die angeregten Zustände beider Verbindungen deutlich unterscheiden. Dies untermauert unsere Annahme einer Ladungstrennung im S_1 -Zustand von **11** in Toluol.

Das Spektrum von Verbindung **10** besitzt eine breite Absorptionsbande mit drei Maxima bei 500 – 800 nm und einer negativen Absorption bei $\lambda < 500$ nm. Die breite Absorptionsbande taucht in Benzonitril bei nahezu unveränderten Wellenlängen auf, allerdings ohne erkennbare Maxima. Das Spektrum weist über den gesamten Bereich von $\lambda = 450 - 900$ nm eine erhöhte transiente Absorption auf, unterhalb von 450 nm lässt sich negative Absorption erahnen. Wir ordnen die jeweils energetisch niedrigst liegende Bande der Absorption durch Triarylammonium-Radikalkationen, die Banden < 625 nm der durch *p*-Xylol-Radikalanionen zu. Da die Banden negativer Absorption am Rande des von uns messbaren Spektralfensters liegen, ist eine Einteilung dieser in *ground state bleaching*, *spontane* und *stimulierte Emission* nur bedingt möglich. Das Signal negativer Absorption scheint bei den Messungen in Benzonitril zeitabhängig zu sein und seine Lage stimmt mit der energetisch niedrigst liegenden Absorptionsbande in einem polaren Lösungsmittel (DCM in Abbildung 5.66.1) überein. Wir ordnen das Signal deshalb *ground state bleaching* zu. In Toluol zeigt die entsprechende Bande ein zeitabhängiges Verhalten und das Absorptionsspektrum im S_0 -Zustand (Abbildung 5.66.1) besitzt keine Bande in diesem Bereich. Das Signal ist demnach auf *stimulierte Emission* zurückzuführen.

Die Verbindungen **12**, **13** und **14** enthalten Anthracen als Elektronenakzeptor. Kommt es durch die Anregung in den S_1 -Zustand zu einer Ladungstrennung im Molekül, so sollten Absorptionsbanden eines Anthracen-Radikalanions im transienten Spektrum zu sehen sein. Das Absorptionsspektrum des Anthracen-Radikalanions besitzt im für uns relevanten Bereich eine Bande bei $\lambda = 715$ nm und eine bei $\lambda = 450$ nm.^[139, 140] *Hirita et al.* untersuchten kürzlich die Fluoreszenz- und transien-

ten Absorptionsspektren von Komplexen aus 3-(9-Anthryl)-phenol (APO) und 3-(9-Anthryl)-5-(2,2-dimethyl-1-oxopropyl)-phenol (APPO) (Abbildung 5.93) mit Tetra-*n*-butylammoniumfluorid (TBAF) in 1,4-Dioxan und Acetonitril. Im Komplex kam es zu einer Ladungstrennung mit Lokalisation einer negativen Ladung im Phenolsystem des Moleküls. Nach Anregung des Moleküls beobachteten sie jedoch eine Lokalisierung der negativen Ladung im Anthracenteil des Moleküls. Beide transiente Spektren der APO- und APPO-TBAF-Komplexe besitzen eine breite Absorptionsbande von 450 – 800 nm mit zwei Maxima bei $\lambda = 600$ nm und um die 700 nm.^[140] Die Lebensdauern des S_1 -Zustands der Komplexe bestimmten sie für APO zu 600 bzw. 310 ps und für APPO zu 1000 bzw. 690 ps in 1,4-Dioxan bzw. Acetonitril. Auch die Spektren der Verbindungen **12**, **13** und **14** weisen im Spektralbereich $\lambda < 750$ nm Absorptionsbanden auf, die jedoch zum Teil durch Banden negativer Absorption überlagert werden.



APO: R = H

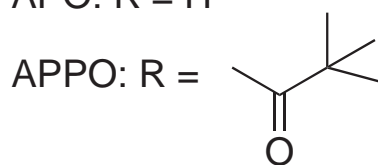


Abbildung 5.93: Strukturformeln von APO und APPO.

Das Spektrum von **13** in Toluol besitzt zwei negative Banden bei 520 bzw. 550 nm (Abbildung 5.83). Da das S_0 -Absorptionsspektrum dieser Verbindung eine Bande im Bereich von $\lambda = 520$ nm besitzt, kann die entsprechende Bande im transienten Spektrum als *ground state bleaching* gedeutet werden (Abbildung 5.66.4). Auch in den transienten Spektren von **13** in Benzonitril sowie **12** in Toluol (Abbildungen 5.80 und 5.78) lassen sich entsprechende *ground state bleaching*-Banden erahnen. Auch tritt in diesen Fällen eine zeitabhängige negative Absorptionsbande bei 545 bzw. 550 nm auf, die auf *stimulierte Emission* zurückzuführen ist. Das transiente Spektrum von **14** in Toluol besitzt eine negative Absorptionsbande bei $\lambda = 415$ nm, die nicht auf *ground state bleaching* zurückgeführt werden kann (Abbildung 5.86). Die negative Absorption scheint mit größer werdenden *Pump-Probe-Delay* zuzunehmen (Abbildung 5.87); da die Intensität der Bande in den ersten 6 ns konstant bleibt, kann in diesem Fall von *spontaner Emission* ausgegangen werden.

Alle negativen Absorptionsbanden weisen im Vergleich zu den positiven eine gerin-

gere Zeitkonstante auf (s. Tabelle 5.10). Dies lässt schließen, dass es in all diesen Fällen zu einer Überlagerung von *ground state bleaching*, *spontaner* und *stimulierter Emission* kommt. Die Spektren der Verbindungen **12**, **13** und **14** weisen bereits im niederenergetischen Bereich von 850 – 1000 nm Absorptionbanden auf. Die Spektren der Verbindungen **10**, **11** und **15** besitzen in diesem Bereich keine Banden, unabhängig von der Art des Lösungsmittels. Dies lässt folgern, dass dieser niederenergetische Übergang direkt mit dem Anthracen-Spacer zusammenhängt.

5.5.4 Diskussion der Ergebnisse

Zur Interpretation der photophysikalischen Eigenschaften der D- π -D-Systeme soll ein Modell aufgestellt werden, in dem drei diabatische Zustände zu drei adiabatischen Zuständen mischen. Diese Mischung erfolgt auf Potentialhyperflächen in zwei Dimensionen. Mit einem ähnlichen Modell wurden bereits die Potentialhyperflächen gemischtvalenter Radikalkationen beschrieben.^[95, 141, 142] Die drei diabatischen Zustände sind der Grundzustand sowie zwei entartete angeregte Zustände, die der Lokalisierung der positiven Ladung auf einem der Donorzentren nach erfolgter Ladungstrennung entsprechen (rote Kurven in Abbildung 5.94). Diese beiden angeregten Zuständen besitzen einen gemischtvalenten Charakter, d. h. die positive Ladung ist zu einem gewissen Anteil über beide Zustände delokalisiert. Die Kopplung der beiden diabatischen angeregten Zustände führt zur Ausbildung zweier angeregter adiabatischen Zustände S_1 und S_2 . Der S_1 -Zustand besitzt ein Doppelminimumpotential, dessen Minima durch eine mehr oder weniger große Barriere ΔG^* getrennt sind (schwarze Kurven in Abbildung 5.94). Aus Abbildung 5.94 ist ersichtlich, dass das Maß der elektronischen Kopplung V_{AB} abgeschätzt werden kann, wenn man zum einen die energetische Lage der Spitze der Barriere im S_1 -Zustand sowie die des Ursprungs des Potentials des S_2 -Zustands kennt. Während erstere einfach aus den Absorptionsspektren bestimmt werden kann, ist letztere aus Symmetriegründen nur über Experimente mit Zwei-Photonen-Absorption zugänglich.^[73] Dieses Phänomen tritt erst bei sehr hohen Lichtintensitäten auf; das Molekül absorbiert in diesem Fall zwei Photonen gleichzeitig und nimmt so die doppelte Energie auf.

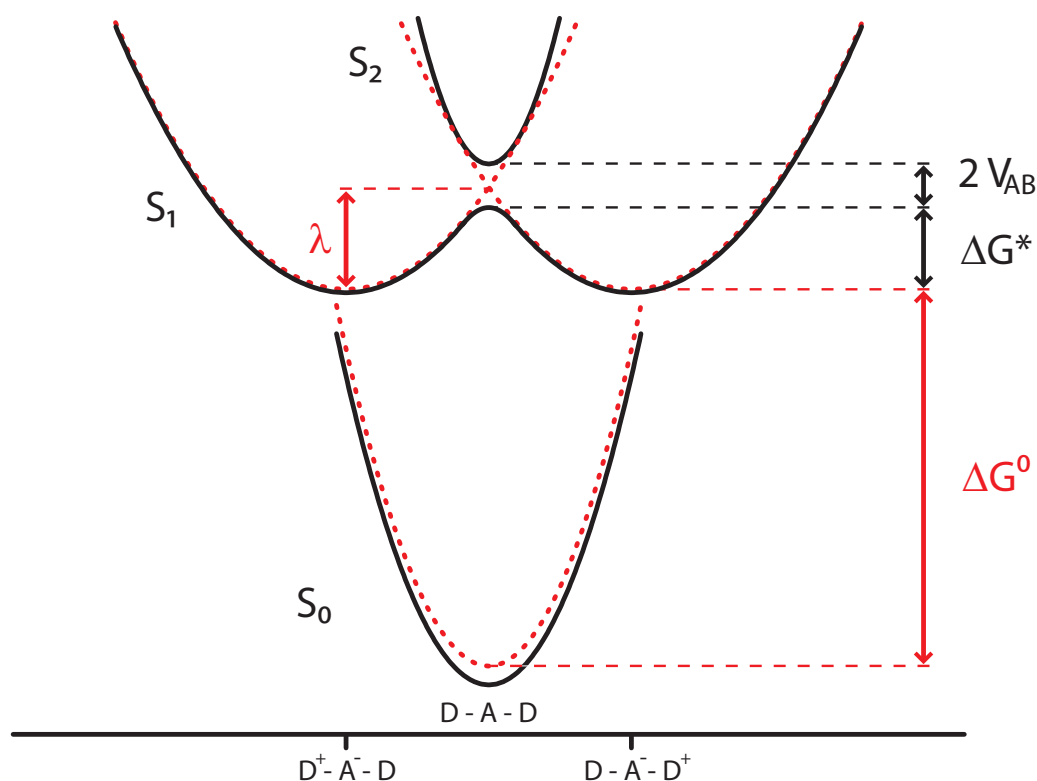


Abbildung 5.94: Darstellung der Potentiale einer D- π -D-Verbindung im diabatischen (rot) und adiabatischen (schwarz) Bild.

Es kommt zu Fluoreszenz aus höheren angeregten Zuständen, die Rückschlüsse auf deren energetische Lage zulassen.^[143] Die Differenz beider Energien ist das Doppelte der elektronischen Kopplung. Die so erhaltenen Werte sind in Tabelle 5.11 aufgelistet; Kopplungen zwischen dem Grundzustand und den angeregten Zuständen werden dabei nicht berücksichtigt.

	10	11	12	13
$\Delta(S_2-S_1)/\text{cm}^{-1}$	2300	480	3400	3600
V_{AB}/cm^{-1}	1200	240	1700	1800

Tabelle 5.11: Differenzen der Energien der S₂- und S₁-Potentiale und der daraus berechnete Wert für die elektronische Kopplung V_{AB} zwischen den beiden Zuständen.

Mit Hilfe der so ermittelten elektronische Kopplungen V_{AB} und unter Einbeziehung harmonischer Potentiale sowie der Reorganisationsenergie λ wurde ein Modell für einen zweidimensionalen Elektronentransferprozess aufgestellt. Die eine Dimension wird im folgenden als symmetrische Mode bezeichnet und stellt die x-Achse der folgenden mehrdimensionalen Darstellungen dar. Die Minima der drei diabatischen Potentiale bilden ein gleichseitiges Dreieck auf der x,y-Fläche der dreidimensionalen Darstellung. Die Distanz der Minima untereinander wird gleich Eins gesetzt. Die Kopplung zwischen dem Grundzustand und den angeregten Zuständen wird dabei vernachlässigt.^[73,75]

$$\begin{pmatrix} \lambda \left[\left(-\frac{1}{2} - x\right)^2 + \left(\frac{\sqrt{3}}{2} - y\right)^2 \right] + \Delta G^0 - E & 0 & V_{AB} \\ 0 & \lambda (x^2 + y^2) - E & 0 \\ V_{AB} & 0 & \lambda \left[\left(\frac{1}{2} - x\right)^2 + \left(\frac{\sqrt{3}}{2} - y\right)^2 \right] + \Delta G^0 - E \end{pmatrix} = 0 \quad (5.4)$$

Die Diagonalisierung von Matrix 5.4 führt zu den adiabatischen Potentialhyperflächen in Abbildung 5.95. Die Reorganisationsenergien λ und die Differenz der Freien Energien ΔG^0 der Energien des S_0 - und des S_1 -Zustands wurden so optimiert, dass die resultierenden Wellenlängen für Absorption und Fluoreszenz (gelbe Pfeile in Abbildung 5.95) den experimentellen Ergebnissen entsprachen (Tabelle 5.12). Die so erhaltenen Werte für λ und ΔG^0 sind größer als die aus den Absorptionsspektren ermittelten, klassischen Werte aus Tabelle 5.8. Die Abweichungen sind im Falle der Anthracen-verbrückten Verbindungen **12** und **13** größer als für die Verbindungen **10** und **11**. Dennoch stimmen die so auf verschiedene Weise ermittelten Werte für λ und ΔG^0 für alle Verbindungen gut überein.

		λ	ΔG^0	ΔG^*	$\tilde{\nu}_{IVCT}$
10	<i>n</i> -Hexan	3100	24 950	40	3080
	MeCN	5700	22 150	480	5660
11	<i>n</i> -Hexan	2800	25 500	480	2570
	MeCN	5350	23 350	1110	4840
12	<i>n</i> -Hexan	2450	20 600	0	3400
	MeCN	3900	18 450	20	3920
13	<i>n</i> -Hexan	2550	21 400	0	3600
	MeCN	3450	19 500	0	3600

Tabelle 5.12: Optimierte Molekülparamter der für die Verbindungen **10** – **13** in *n*-Hexan und Acetonitril. $\tilde{\nu}_{IVCT}$ entspricht der Energie des *IV-CT*-Übergangs. Alle Angaben in cm^{-1} .

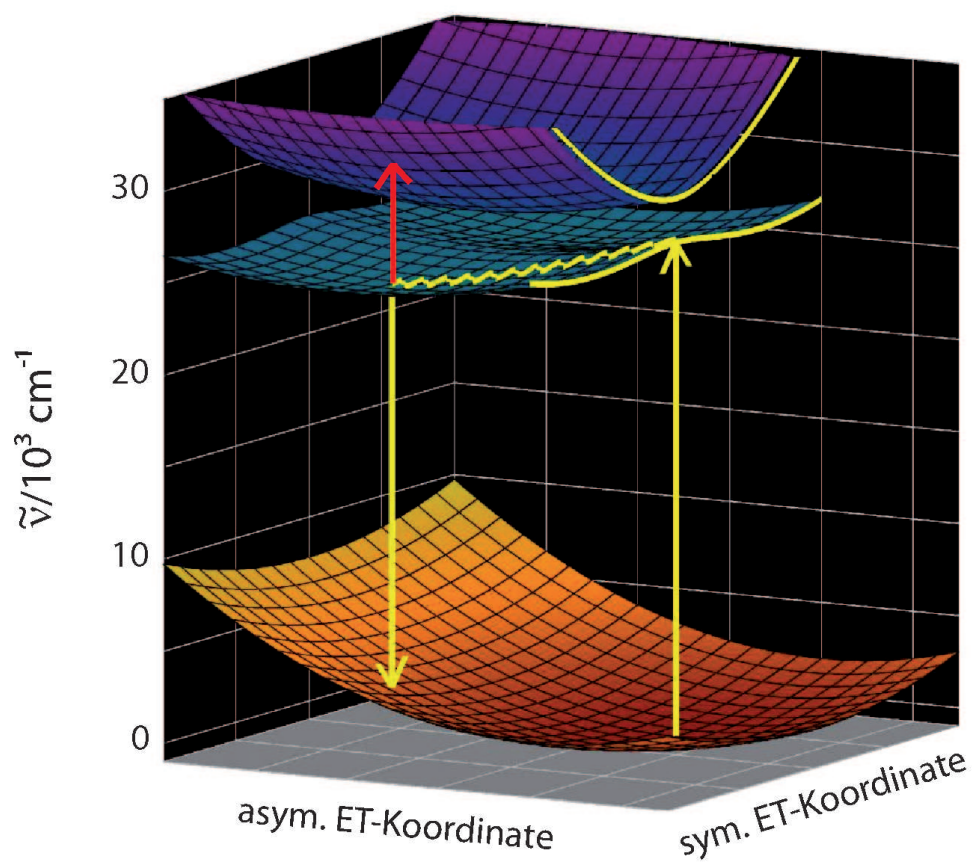


Abbildung 5.95: Adiabatische Potentialhyperflächen von **10** in Acetonitril.

Im Folgenden soll der Ablauf des photophysikalischen Prozesses nach Anregung des Moleküls anhand des oben beschriebenen Modells am Beispiel von Verbindung **10** erläutert werden: Eine Anregung des Moleküls aus dem Grundzustand erfolgt nach dem *Frank-Condon*-Prinzip ohne Änderung der Molekülgeometrie. Anschaulich befindet sich das Molekül nun in einem Zustand, der der Spitze der Barriere zwischen den beiden Minima im S_1 -Zustand entspricht. Der S_1 -Zustand wird durch einen pseudo-*Jahn-Teller*-Effekt verzerrt, d. h. die Entartung der beiden Zustände wird durch Anregung einer Kernbewegung aufgehoben.^[144] Das System relaxiert nun in eines der beiden Minima des S_1 -Zustands (gewellter Pfeil in Abbildung 5.95). Dieser Zustand besitzt eine positive Ladung auf einem der Donorzentren und eine negative Ladung auf der π -Brücke der Verbindung.

Von hier kann das Moleküle entweder via Fluoreszenz in den Grundzustand zurückkehren (kürzerer gelber Pfeil in Abbildung 5.95) oder durch Absorption eines weiteren Photons in den S_2 -Zustand gelangen (roter Pfeil in Abbildung 5.95). Dieser Übergang entspricht im diabatischen Bild einer Verlagerung der positiven Ladung von einem der Donorzentren zum anderen über die π -Brücke hinweg (Abbildung 5.96).

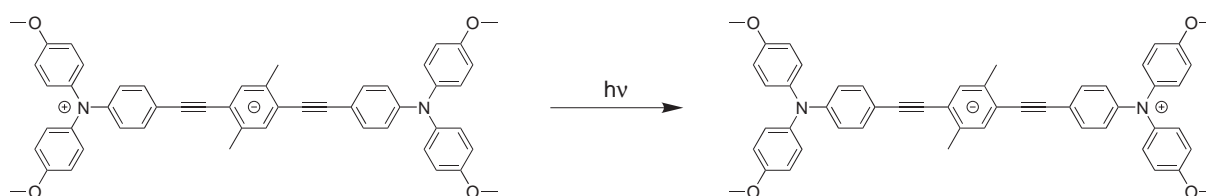


Abbildung 5.96: *IV-CT*-Übergang am Beispiel von Verbindung **10**.

Der entsprechende Übergang sollte prinzipiell in den transienten Spektren zu beobachten sein. Die berechneten Energien für die *IV-CT*-Übergänge liegen alle zwischen 2570 und 5660 cm^{-1} (s. Tabelle 5.12). Tatsächlich fanden *Dattelbaum et al.* in angeregten Rutheniumkomplexen einen *IV-CT*-Übergang bei 6300 cm^{-1} .^[145] Es ist jedoch mit unserer Anlage zu Zeit nicht möglich, in diesem Energiebereich Spektren aufzunehmen.

Der S_1 -Zustand der Verbindung **11** besitzt sowohl im apolaren (*n*-Hexan) als auch im polaren (Acetonitril) Lösungsmittel ein Doppelminimumpotential. Die Höhe der die Minima trennenden Barriere beträgt dabei zwischen rund 500 und 1100 cm^{-1} (ΔG^* in Tabelle 5.12). Die Kopplung der beiden Donorzentren ist damit relativ gering, was nicht verwundert, da die beiden Donorzentren nicht direkt mit einander konjugiert sind, sondern wahrscheinlich nur über eine π - π -Wechselwirkung der beiden verbrückenden Xylol-Systeme verbunden sind.

Man kann also von einer Lokalisierung der positiven Ladung auf nur einem der Donorzentren der Verbindung ausgehen. Das System ist somit direkt mit der Verbindung **14** vergleichbar, die nur ein Donorzentrum besitzt. Tatsächlich ähneln sich sowohl die transienten Spektren beider Verbindungen bezüglich der Lage der Banden (Abbildungen 5.72/5.74 und 5.84/5.86) als auch die aus den *Lippert-Mataga*-Plots ermittelten Dipolmomentsdifferenzen $\Delta\mu$ (Tabelle 5.9).

Verbindung **10** besitzt ähnlich der Verbindung **11** im apolaren und polarem Medium ein Doppelminimumpotential. Die Barriere ΔG^* ist im apolaren Medium jedoch mit 40 cm^{-1} sehr klein, und muss im Rahmen der Genauigkeit der Berechnungen kritisch betrachtet werden (s. Tabelle 5.12). Das transiente Spektrum der Verbindung im polaren Benzonitril (Abbildung 5.68) ähnelt stark dem entsprechenden Spektrum von Verbindung **14**. Die Spektren der beiden Verbindungen im apolaren Toluol unterscheiden sich dagegen stark voneinander, was wiederum auf eine Kopplung zwischen den beiden Donorzentren der Verbindung schließen lässt.

Die ΔG^* -Werte für Verbindung **12** weisen auf ein Einzelminimumpotential im apolaren Lösungsmittel und ein Doppelminimumpotential im polaren Lösungsmittel hin (Abbildung 5.97). Die Barriere ΔG^* ist im polaren Acetonitril jedoch mit nur 20 cm^{-1} sehr klein (s. Tabelle 5.12). (Im Rahmen der Genauigkeit der Berechnungen ist die Existenz der Barriere nicht gesichert.) Die transienten Spektren der Verbindungen **12** und **15** in Toluol (Abbildungen 5.78 und 5.90) ähneln sich stark. Lediglich die Bande negativer Absorption verschiebt sich von rund 19 500 cm^{-1} in **15** zu rund 18 000 cm^{-1} in **12**. Die entsprechenden Spektren im polaren Medium (Abbildungen 5.76 und 5.90) weisen dagegen kleinere Unterschiede auf: Das Spektrum von **15** in Benzonitril besitzt eine starke und relativ schmale Bande bei rund 13 000 cm^{-1} mit einer Schulter

auf der roten Seite. Auf der blauen Seite des Spektrums ist eine erhöhte Absorption ohne Ausprägung einer Bande zu beobachten. Das Spektrum von **12** besitzt eine breitere Bande von rund 10 000 bis 15 000 cm^{-1} und eine weitere, weitaus schwächere Bande bei 17 500 cm^{-1} . Dennoch lässt sich eine gewisse Ähnlichkeit zwischen den Spektren nicht verleugnen, was die Annahme einer kleinen Barriere zwischen den zwei Zuständen im angeregten Zustand stützt.

Die ΔG^* -Werte für Verbindung **13** betragen im unpolaren wie im polaren Medium jeweils 0 cm^{-1} . Die transienten Spektren von **13** und **15** in Benzonnitril weisen deutliche Unterschiede auf (Abbildungen 5.80 und 5.88). Das Spektrum von **13** besitzt drei Banden, eine mit negativer Absorption, das von **15** dagegen nur eine Bande positiver Absorption. Auch das Spektrum von **13** in Toluol besitzt drei Banden, eine weitere Bande negativer Absorption lässt sich erahnen ($\tilde{\nu} > 18\,500 \text{ cm}^{-1}$; Abbildung 5.82). Wie das Spektrum von **15** in Toluol besitzt es zwei positive Banden um 12 000 und 15 000 cm^{-1} , wobei letztere im Monomer zu kleineren Wellenzahlen verschoben ist. Die Bande negativer Absorption liegt dagegen bei höheren Energien als im Dimer.

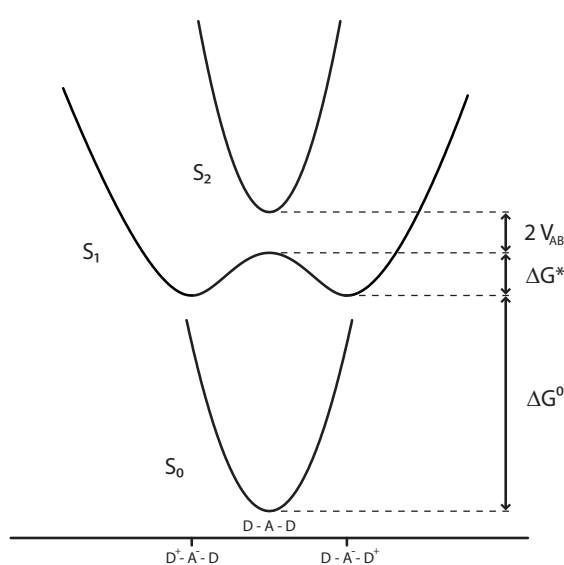
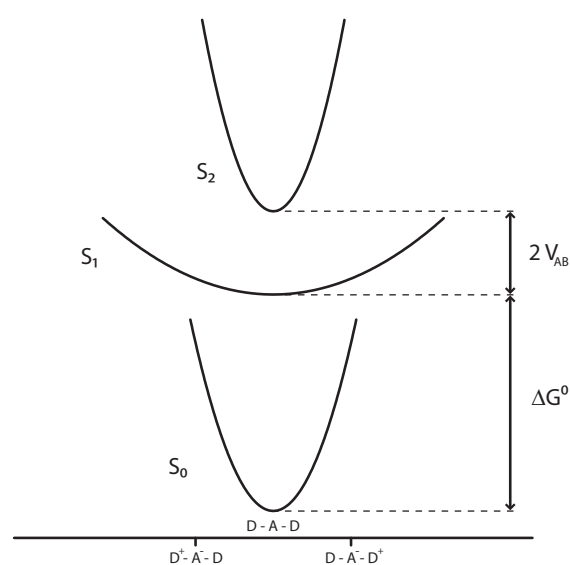
5.97.1: S_1 -Doppelminimumpotential5.97.2: S_1 -Einzelminimumpotential

Abbildung 5.97: Einzel- und Doppelminimumpotentiale im S_1 -Zustand der Verbindungen **10** – **15**. Die Form der Potentialkurven im S_1 -Zustand erlaubt eine Einteilung der Verbindungen in die Robin-Day-Klassen II (links) und III (rechts) in Abhängigkeit vom Lösungsmittel.

5.5.5 Zusammenfassung

Vier verschiedene D- π -D-Systeme wurden mit transienter Absorptionsspektroskopie untersucht und mit ihren entsprechenden D- π -Analoga verglichen. Die π -Brücke fungierte gleichzeitig als Verbindung zwischen den Donorzentren und als Elektronenakzeptor des im S₁-Zustand auftretenden, ladungstrennten Systems. Die untersuchten Verbindungen unterschieden sich zum einen durch die Art der π -Brücke, zum anderen durch die Donorstärke ihrer Elektronendonoren. Alle Verbindungen weisen im angeregten Zustand ein Einzel- oder ein Doppelminimumpotential auf und gehören somit zu den *Robin-Day*-Klassen II oder III. Welcher Klasse eine Substanz angehört, hängt dabei jedoch nicht nur von ihrer Struktur, sondern auch vom umgebenden Lösungsmittel ab. In polaren Lösungsmitteln bilden mit Ausnahme der Verbindung **13** alle Systeme ein Doppelminimumpotential aus; dies verwundert nicht, kann man sich doch eine Stabilisierung des ladungstrennten D⁺-A⁻-D-Zustands durch polare Solvensmoleküle vorstellen.

5.6 Fluorochinolone

5.6.1 Einleitung

Fluorochinolone (engl. *Fluoroquinolones*, FQ) sind häufig verwendete Breitband-Antibiotika. Sie zählen zur Arzneimittelklasse der Gyrasehemmer (Chinolone). Ihre Wirksamkeit beruht auf der Blockade der DNS-Topoisomerase, einem bakteriellen Enzym, das bei der Bakterienvermehrung von entscheidender Bedeutung für eine rasche DNS-Replikation ist. Eine Hemmung dieses Enzyms führt zu einem schnellen bakteriellen Zelltod.^[146,147] Die Fluorochinolone zählen zu den therapeutisch wichtigsten Vertretern der Gyrasehemmer. Sie verbinden eine hohe antibakterielle Aktivität und ein breites Wirkungsspektrum mit einer günstigen Pharmakokinetik. Da sie als allgemein gut verträglich gelten und nur wenige Nebenwirkungen besitzen, wer-

den FQ-haltige Präparate immer häufiger verordnet⁷, obwohl schon im Jahre 2002 ein Resistenzanstieg v. a. gram-negativer Keime gegenüber der Verbindungsklasse verzeichnet wurde.^[151, 152]

Leider sind die Fluorochinolone eine der beiden Medikamentenarten, bei denen als Nebenwirkung Phototoxizität auftritt.⁸ Der Patient muss seine Haut während der Therapie vor Licht schützen.^[153] Die phototoxischen Nebenwirkungen sind in ihrem Ausmaß z. T. ungewöhnlich stark und reichen von Hautreizungen bis hin zu genotoxischen Reaktionen und Tumorbildung.^[154–157] Aus diesem Grund wurden in den letzten zehn Jahren verstärkt sowohl biologische als auch spektroskopische Untersuchungen an verschiedenen Fluorochinolonen durchgeführt, mit dem Ziel, die hinter der Phototoxizität steckenden Mechanismen zu identifizieren und neue, weniger toxische Fluorochinolone zu entwickeln.

5.6.2 Struktur und Phototoxizität

Die heutzutage als Medikamente verwendeten Fluorochinolone wurden aus bereits früher als antibakteriell wirksam bekannten Substanzen wie der Nalidixinsäure in Struktur-Reaktivitäts-Studien entwickelt. In vielen Fällen wurden dabei ein Fluor- und ein Aminosubstituent eingeführt.

Die als „Chinolone der dritten Generation“ bezeichneten, heute als Medikamente gebräuchlichen Verbindungen besitzen fast ausnahmslos die Struktur einer 1-Alkyl-7-dialkylamino-6-fluoro-4-oxoquinolone-3-carboxylsäure. (Abbildung 5.98 zeigt eine allgemeine Strukturformel und einige Beispiele.) Die neuesten Vertreter der Substanzklasse sind am C6- und C8-Atom fluoriert. Allerdings wird angenommen, dass ein höherer Grad an Fluorierung mit einem Verlust an Photostabilität einhergeht.^[158–161] Die bei weitem am häufigsten photochemischen Prozesse, die bei Bestrahlung von Fluorochinolonen auftreten sind Defluorierung und der Abbau der Alkylaminoseitenkette. Seltenerere Photoreaktionen sind der Abbau des Alkylrests am C1-Atom, wenn dieser ein Cyclopropylrest ist, und Decarboxylierung.^[162, 163] Es

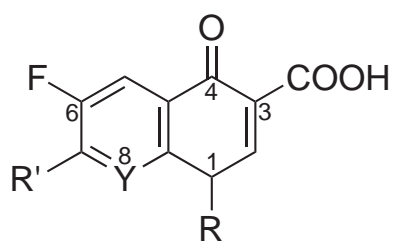
⁷Allein zwischen den Jahren 1999 und 2003 stieg die Zahl der Verordnungen von Fluorochinolone-Präparaten um über 25 %.^[147–150]

⁸Die andere Verbindungsklasse sind die sog. NSAIDs, *Non Steroidal Anti-Inflammatory Drugs*.

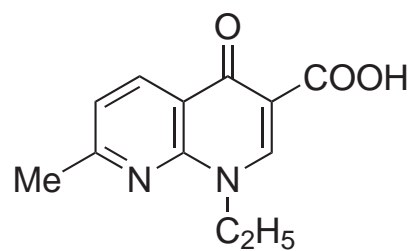
überrascht, dass gerade die heterolytische Spaltung einer Bindung zwischen einem Fluor- und einem aromatischen Kohlenstoffatom die hauptsächliche Photoreaktion der Fluorochinolone sein soll, bedenkt man die Stärke einer solchen Bindung.⁹ Dennoch zeigen fast alle Vertreter der Verbindungsklasse, die nur an der C6-Position fluoriert sind, diese Reaktion.^[164] In wässriger, neutraler Lösung kommt es nach erfolgter Defluorierung meist zu einer Hydrolysierung des aromatischen Ringes. Die Variation des pH-Wertes führt z. T. zu anderen Folgereaktionen.

Im Laufe ihrer photochemischen Reaktionen büßen die Fluorochinolone einen Großteil ihrer antibiotischen Wirkung ein.^[158–161] Die heute verwendeten Fluorochinolone werden als *Charge Transfer (CT)*-Verbindungen betrachtet. Dabei wirken Di-alkylaminogruppen an der 7-Position als Elektronendonoren, und die 1,4-Dihydro-4-oxochinolon-3-carboxylsäure (fürderhin als Chinolon bezeichnet) als Elektronenakzeptor. Dies führt unter anderem zu großen *Stokes-Shifts* der Verbindungen in Wasser.^[165] In neutraler Lösung liegen alle Verbindungen bevorzugt als Zwitterionen vor.^[166] Bei den in Abbildung 5.98 aufgeführten Beispielen tritt dabei eine Deprotonierung der Carboxylfunktion und eine Protonierung an der 4'-N-Position des Piperazinsubstituenten ein.

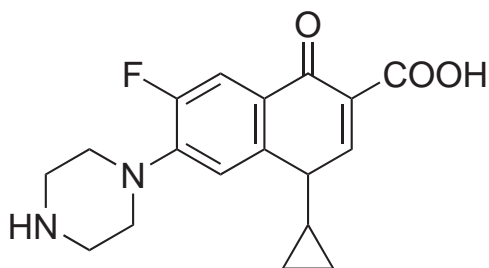
⁹Die Dissoziationsenergie einer solchen Bindung beträgt ca. 120 kcal/mol.^[164]



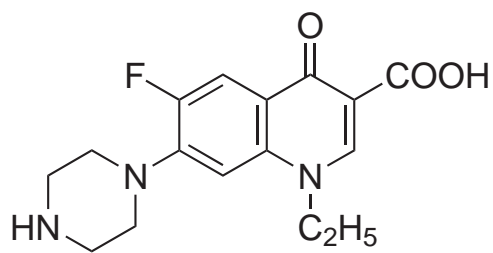
5.98.1: Allgemeine Strukturformel der Fluorochinolone



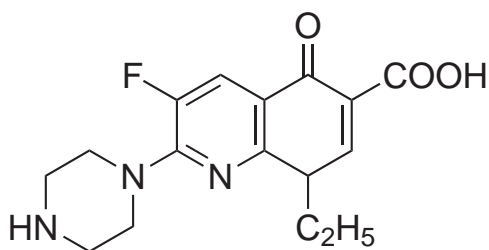
5.98.2: Nalidixinsäure



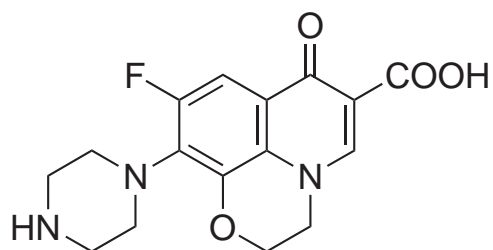
5.98.3: Ciprofloxacin CPX



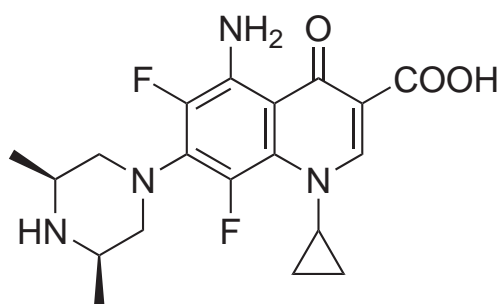
5.98.4: Norfloxacin NOR



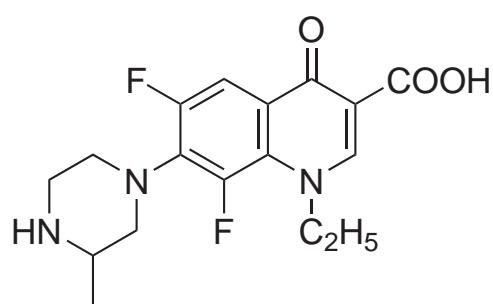
5.98.5: Enoxacin ENX



5.98.6: Oxofloxacin OFL



5.98.7: Sparfloxacin SPA



5.98.8: Lomefloxacin LOM

Abbildung 5.98: Allgemeine Strukturformel der Fluorochinolone sowie einige Beispiele mit ihren gebräuchlichen Abkürzungen.

5.6.3 UV/Vis/NIR-Spektroskopie

Die Abbildungen 5.99 und 5.100 zeigen die UV/Vis/NIR-Spektren von Ciprofloxacin und Sparfloxacin in Wasser. Die Konzentration der untersuchten Lösungen betrug jeweils 10^{-5} mol/l.

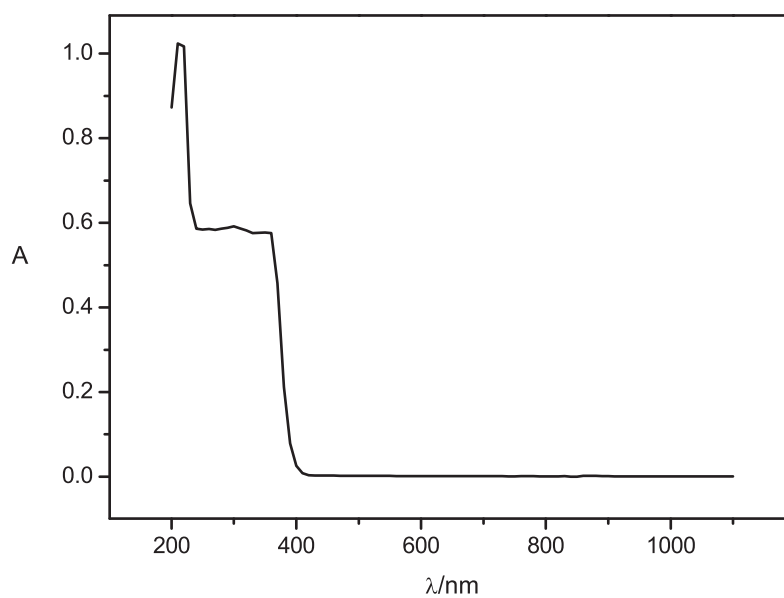


Abbildung 5.99: UV/Vis/NIR-Absorptionsspektrum von Ciprofloxacin in Wasser.

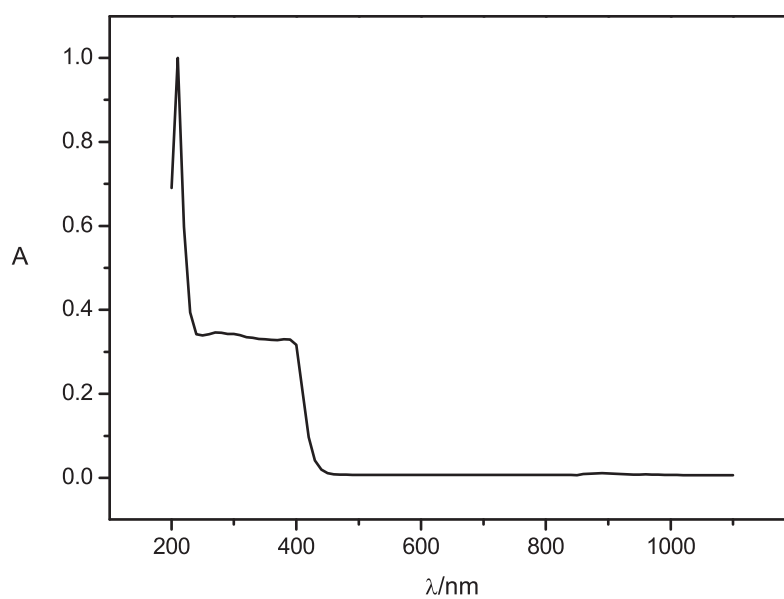


Abbildung 5.100: UV/Vis/NIR-Absorptionsspektrum von Sparfloxacin in Wasser.

Beide Substanzen besitzen eine sehr schwache Absorptionbande zwischen 850 und 900 nm, die sich als *CT*-Bande deuten lässt. Ansonsten zeigen die Verbindungen in Wasser keine Absorptionsbanden bei $\lambda > 400$ nm, dagegen eine erhöhte Absorption ohne intensive Bandenausprägung zwischen 220 und 400 nm.

5.6.4 Transiente Spektroskopie

Die Fluorochinolone Ciprofloxacin (CPX) und Sparfloxacin (SPA) (Abbildungen 5.98.3 und 5.98.7) wurden mit transientser Absorptionsspektroskopie untersucht. Dazu wurden $5 \cdot 10^{-5}$ bis $5 \cdot 10^{-4}$ molare wässrige Lösungen der jeweiligen Verbindung hergestellt und mit einem Laser der Wellenlänge $\lambda = 355$ nm angeregt. Die Lösungen wurden nicht entgast, d. h. Luftsauerstoff war in den Proben zugegen.

5.6.4.1 Ciprofloxacin

Das transiente Spektrum von CPX in Wasser ist in Abbildung 5.101 dargestellt. Das Spektrum zeigt eine breite, positive Absorptionsbande mit $\lambda_{max} = 690$ nm, sowie eine negative Absorptionsbande bei 425 nm. Beide Banden besitzen eine Lebensdauer von rund 1 ns (Abbildung 5.102).

5.6.4.2 Sparfloxacin

Trotz wiederholter Aufnahme von Spektren und Variation der Konzentration des Substrats in Wasser wurden keine Banden in den transienten Spektren der Verbindung gefunden.

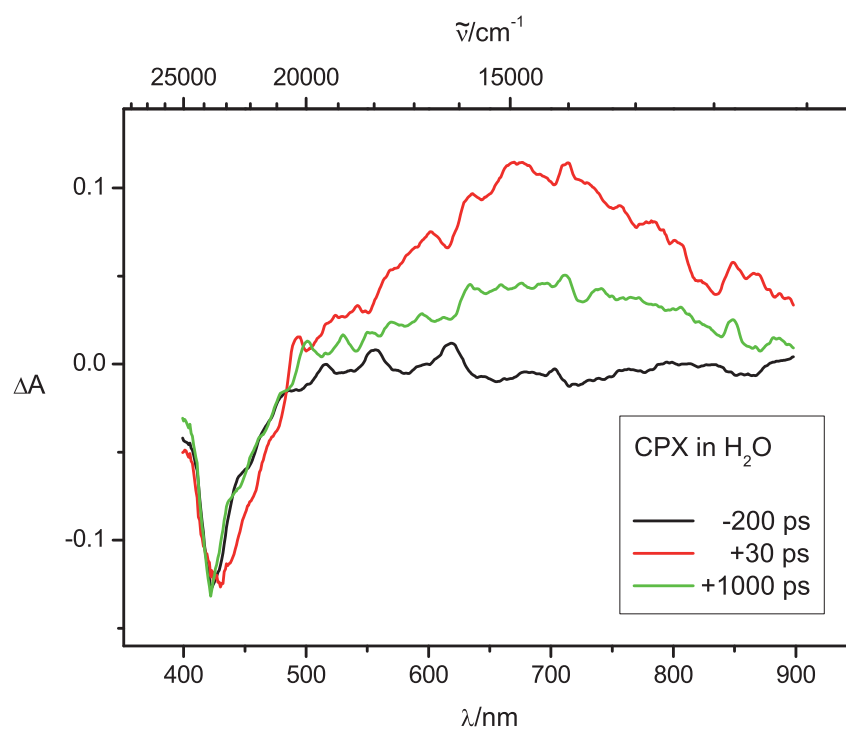


Abbildung 5.101: Transientes Absorptionsspektrum von Ciprofloxacin in Wasser.

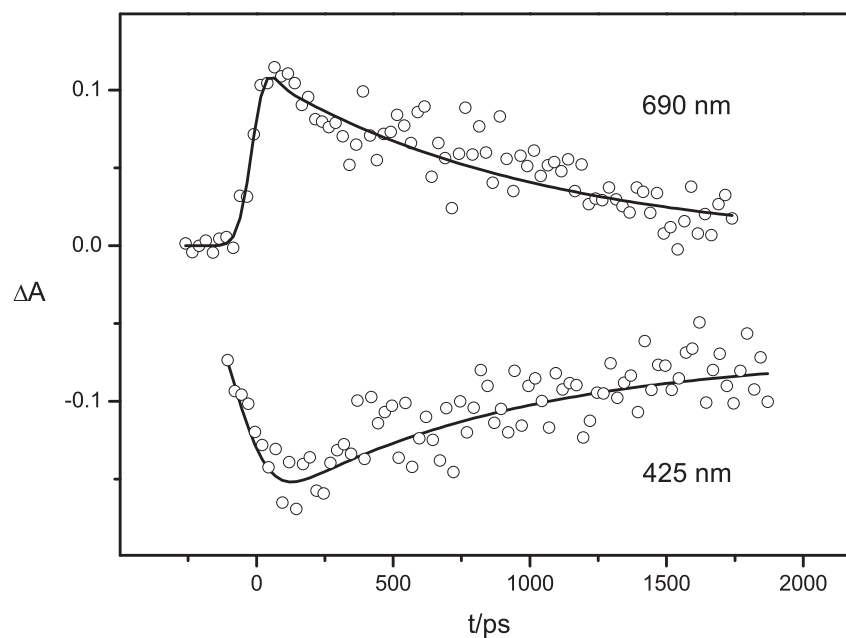


Abbildung 5.102: Profil der Banden des transienten Absorptionsspektrums von Ciprofloxacin in Wasser. Beide Banden besitzen eine Lebensdauer von rund $\tau = 1$ ns.

5.6.5 Diskussion der Ergebnisse

Mella et al. untersuchten die Photochemie des Ciprofloxacin bereits 2001.^[163] Dabei wurde eine wässrige Ciprofloxacin-Lösung mit einer Quecksilberbogenlampe bestrahlt und die Reaktionsprodukte mittels HPLC ermittelt. Sie fanden die defluorierte, hydrolysierte Verbindung als Haupt-, und eine defluorierte Verbindung mit geöffnetem Piperazinring als Nebenprodukt (Abbildung 5.103). Die Defluorierungsreaktion fand zu 95 % statt.

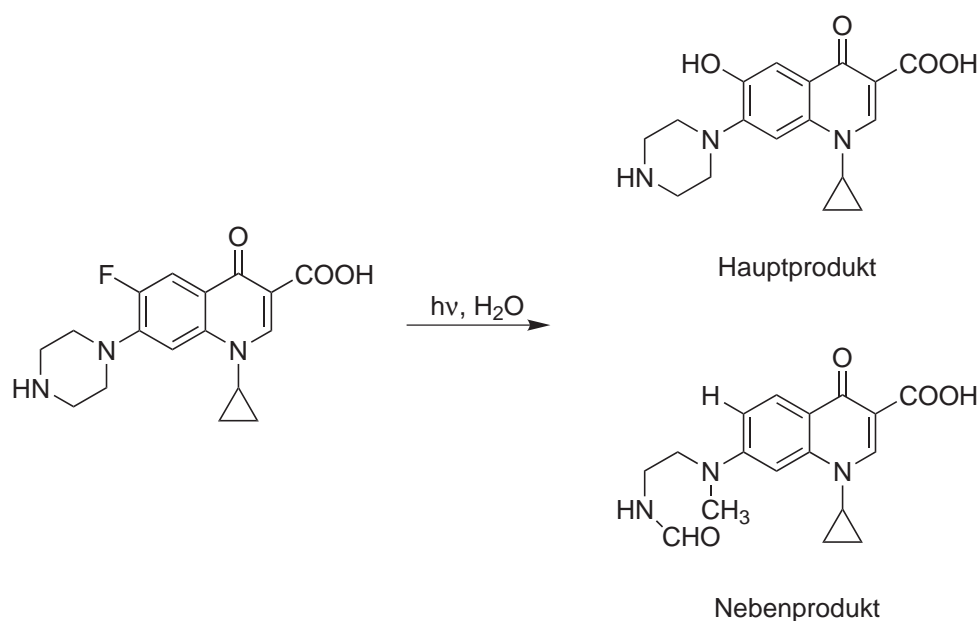


Abbildung 5.103: Photoreaktion von Ciprofloxacin in Wasser.

Bei zeitaufgelösten Laser-Flash-Experimenten fanden *Mella et al.* eine Bande bei 610 nm. Der zugehörige Transient besaß eine Lebensdauer von $1,5 \mu s$ und trat nicht in Lösungen auf, denen der Sauerstoff nicht entzogen wurde. Sie ordneten diese Bande der Triplett-Triplett-Absorption zu, weil Lebensdauer, Wellenlängenbereich und die Sauerstoffempfindlichkeit denen der bereits untersuchten, dem Ciprofloxacin strukturell ähnlichen, Norfloxacin und Ofloxacin entsprachen.^[164, 167]

Entsprechende Experimente mit Sparfloxacin sind in der Literatur nicht bekannt. *Monti et al.* untersuchten jedoch vor einigen Jahren die 6-Mono-Fluorochinolone Enoxacin (ENX) und Norfloxacin (NOR), sowie das 6,8-difluorierte Fluorochino-

lon Lomefloxacin (LOM).^[164] (Die Strukturformeln der Verbindungen sind in Abbildung 5.98 dargestellt.) In diese beiden Substanzklassen fallen auch die von uns vermessenen Fluorochinolone CPX (monofluoriert) und SPA (difluoriert). In beiden Fällen trat Defluorierung als bei weitem häufigste Photoreaktion auf. Bei den difluorierten Vertretern wurde jedoch nicht das Fluoratom an 6-, sondern das an 8-Position als Fluoridion abgespalten.

5.6.5.1 Monofluorierte Fluorochinolone

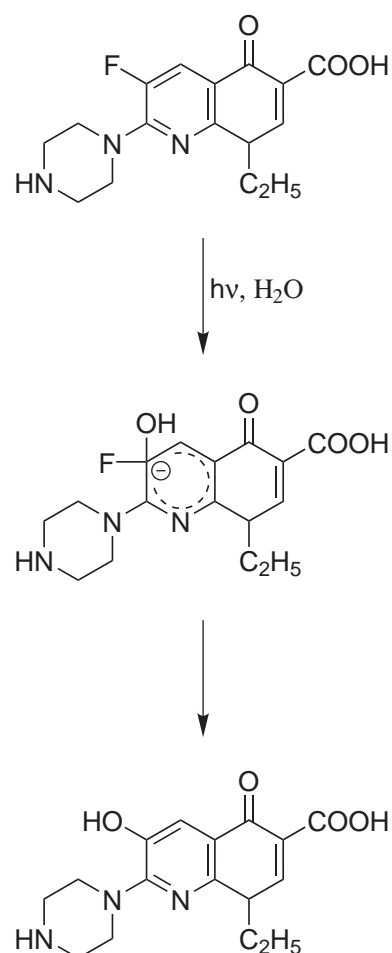


Abbildung 5.104: Photoreaktion von Enoxacin in Wasser

Wurden die Photoreaktionen in wässriger Lösung durchgeführt, so wurde das Fluoratom im Falle der monofluorierten Fluorochinolone in fast allen Fällen durch eine Hydroxygruppe ersetzt.¹⁰ Dies entsprach der beobachteten Reaktion von CPX im wässrigen Medium (Abbildung 5.103).

Monti et al. gingen im Falle der monofluorierten Fluorochinolone von einer Reaktion über einen Triplettzustand des Systems aus. Die Quantenausbeute der Umsetzung der Verbindung erwies sich als stark abhängig von der Sauerstoffkonzentration in der Probe; außerdem lies sich ENX mit Hilfe von Benzophenon effektiv anregen.

Die transienten Spektren von ENX besaßen eine breite Absorptionsbande zwischen 450 und 700 nm. Der Anstieg der Bande erfolgte jedoch relativ langsam; erst nach 200 ps erreichte die Bande ihre größte Intensität mit einem Bandenmaximum bei $\lambda_{max} = 520$ nm. Die Lebensdauer der Bande war sehr groß, auch nach 2.7 ns hatte sie kaum an Intensität eingebüßt. *Monti et al.* wiesen diese Absorption einem $T_N \leftarrow T_1$ -Übergang zu.

¹⁰Lediglich in einem stark saurem Medium ($\text{pH} < 1$) findet anstelle einer Defluorierung hauptsächlich ein Um- bzw. Abbau des Piperazinrings statt.^[168]

Als Reaktionsmechanismus der Umsetzung schlugen die Forscher einen S_N2Ar^* -Mechanismus vor. Das angeregte Chinolon bildet dabei zunächst mit einem Wassermolekül eine σ -Bindung unter Entstehung eines Cyclohexadienylanions aus, man spricht auch von einem *Meisenheimer*-analogen Komplex. Danach erfolgt die Freisetzung eines Fluoridanions (Abbildung 5.104). Die Zugabe von 0.1 M NaCl-Lösung hatte keine Auswirkungen auf das Endprodukt (vgl. Abschnitt 5.6.5.2).

5.6.5.2 Difluorierte Fluorochinolone

Die Untersuchung von LOM ergab, dass ausschließlich das Fluoratom in 8-Position abgespalten wird und es zu einer intramolekularen Insertion der benachbarten Alkylgruppe kommt (Abbildung 5.105). Zur Aufklärung des Mechanismus der Reaktion wurde 0.1 M NaCl-Lösung zur Probenlösung zugegeben und die Produkte der Umsetzung über einen längeren Zeitraum mittels HPLC identifiziert. Nach Umsetzung von ca. 70 % der Ausgangsverbindung lag fast ausschließlich das chlorierte Produkt vor. Die Chloro-Verbindung wandelte sich im weiteren Reaktionsverlauf aber weiter zum tricyclischen Endprodukt um, so dass nach vollständiger Umsetzung des Ausgangsprodukts fast nur noch die Endverbindung nachgewiesen werden konnte.^[168] Dies lässt auf einen kationischen Zwischenzustand schließen, geht doch ein Phenylkation eine entsprechende Reaktion mit einer Alkylkette in *ortho*-Position ein.^[169]

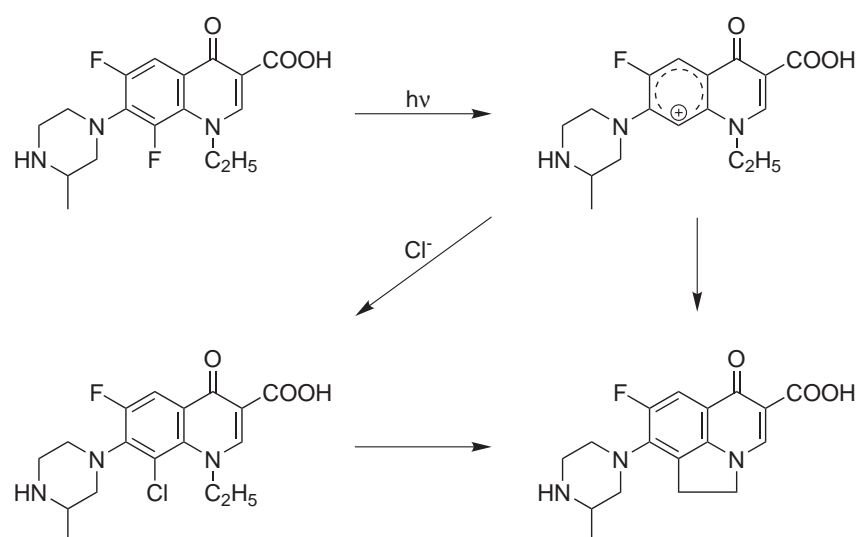


Abbildung 5.105: Photoreaktion von Lomefloxacin in Wasser. Die Anwesenheit von Chlorid-Ionen führt zur intermediären Bildung eines Chloro-Fluorochinolons.

Das transiente Spektrum der Verbindung sieht dem von uns erhaltenen Spektrum von CPX (Abbildung 5.101) zum verwechseln ähnlich.^[164] Neben einer negativen Absorption bei 470 nm besitzt das Spektrum eine breite positive Bande mit einem Bandenmaximum bei $\lambda_{max} = 700$ nm. Das zeitliche Profil der Banden ergibt eine Lebensdauer beider Banden von rund 1 ns. Da das Absorptionsspektrum von LOM im Bereich der Bande negativer Absorption keine Bande besitzt, wurde diese als Fluoreszenzbande bestimmt, die Bande positiver Absorption wurde einem $S_N \leftarrow S_1$ -Übergang zugeordnet.^[164] Variation der Sauerstoffkonzentrationen in der Probe hatte keinen Einfluss auf die Spektren, weshalb eine Photoreaktion über den Triplett-Zustand des Moleküls ausgeschlossen wurde.

Das nach *Monti et al.* aus dem angeregten Molekül entstehende Cyclohexadienylkation besitzt eine Lebensdauer von rund 10 ns, konnte aber weder in nano- noch in pikosekunden-zeitaufgelösten Experimenten nachgewiesen werden. Möglicherweise ist der Absorptionskoeffizient des Intermediats zu gering, um spektroskopisch beobachtet werden zu können.

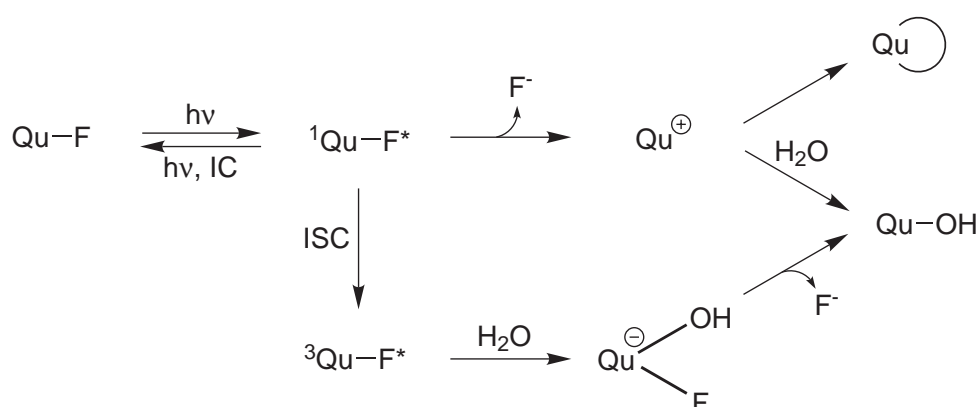
Das ebenfalls zweifach fluorierte SPX reagierte dagegen über einen Triplett-Zustand.^[168, 170, 171]

Die Wissenschaftler erklärten die unterschiedlichen Reaktionswege über die

Fähigkeit, einen gemischtvalenten Zustand im S_1 -Zustand einzunehmen. Im Falle von LOM entziehen zwei Fluorsubstituenten dem aromatischen Ring des Chinolons Elektronendichte. *Cuquerella et al.* fanden kürzlich Hinweise dafür, dass beim $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergang von Norfloxacin NOR eine Hybridisierung des N(1')-Atoms des Piperazinrings von sp^3 zu sp^2 stattfindet.^[165] Daneben kommt es auch zu einer entsprechenden Hybridisierung des Stickstoffatoms an 4'-Position. Dies bestätigten theoretische Rechnungen von Oxofloxacin OFL.^[172] Demnach verschiebt sich im angeregten Zustand Elektronendichte vom Piperazinring hin zum Chinolon. Der ursprünglich zum Chinolon verdrehte Piperazinring kommt in die gleiche Ebene mit diesem, es entsteht formal eine Doppelbindung zwischen dem Stickstoffatom an 1'-Position und dem Kohlenstoff an Position 7. *Fasani et al.* nahmen an, dass die in SPX vorliegende Aminogruppe in 5-Position durch ihren Elektronendonoreffekt der Ausbildung eines solchen gemischtvalenten Zustands entgegenwirkt.^[168]

5.6.5.3 Vergleich mit experimentellen Daten

Schema 5.3 gibt eine kurze Zusammenfassung über die Folgereaktionen von Fluorochinolonen nach Photoanregung in wässriger Lösung.



Schema 5.3: Photo- und Folgereaktionen von Fluorochinolonen (Qu-F) in Wasser.

Fast alle in der Literatur untersuchten Fluorochinolone reagierten nach Photoanregung in den S_1 -Zustand mit einem Übergang in den Triplettzustand (*Inter-system Crossing, ISC*), bevor Folgereaktionen auftraten. Der Übergang in den Tri-

pletzzustand dauerte in allen Beispielen mehrere 100 ps. Sauerstoff löscht die Tripletabsorption sehr effektiv.^[164, 166] Dies erklärt, warum in unseren nicht entgasten Probelösungen von SPX keine Triplet-Absorptionsbanden gefunden wurden. Eine Singulett-Absorption konnte ebensowenig nachgewiesen werden; dies steht jedoch im Einklang mit den pikosekunden-zeitaufgelösten Spektren von Enoxacin ENX, in denen ebenfalls keine Banden gefunden wurden, die auf den intermediären S_1 -Zustand zurückgeführt werden konnten.^[164]

Anzumerken ist, dass von SPX als wohl einzigem der häufig verschriebenen Fluorochinolone bislang weder nano- noch pikosekunden-zeitaufgelöste Spektren veröffentlicht wurden - ein Indiz dafür, dass möglicherweise der Absorptionskoeffizient der Verbindung und ihrer Folgeprodukte zu gering ist, als dass sie spektroskopisch untersucht werden könnte. Dies stellt jedoch einen Widerspruch zur nachgewiesenen Phototoxizität der Verbindung dar.^[170, 171]

Lomefloxacin LOM stellt das einzige bekannte Fluorochinolon dar, bei dem eine heterolytische Defluorierung bereits aus dem angeregten Singulettzustand stattfindet. Das transiente Spektrum von LOM ähnelt stark dem von uns erhaltenem Ciprofloxacin-Spektrum. Wir weisen deshalb analog zu LOM die Bande negativer Absorption *stimulierter Emission*, die Bande positiver Absorption dem $S_N \leftarrow S_1$ -Übergang zu. (Die Fluoreszenzlebensdauer von CPX ist in der Literatur nicht bekannt; die von LOM liegt im Bereich einer Nanosekunde.^[164]) Demnach kommt es im CPX nach der Photoanregung zu einem Elektronentransfer vom Piperazinring hin zum Chinolon. Der angeregte Zustand besitzt eine Lebensdauer von 1 ns.

CPX ist das einzige untersuchte Fluorochinolon, das nur einen als Elektronendonoren wirkenden Substituenten am aromatischen System des Chinolons besitzt, nämlich den Piperazinring in 7-Position. LOM besitzt einen weiteren Elektronendonorensubstituenten in 1-Position, dafür aber zwei Fluorosubstituenten in 6- und 8-Position, die dem Aromaten Elektronendichte entziehen. Möglicherweise führt dies in beiden Fällen zur Ausbildung eines ausgeprägten *CT*-Zustandes, der die heterolytische Abspaltung eines Fluoridions im Vergleich zu den anderen Fluorochinolonen begünstigt.

Im Gegensatz zur Folgereaktion von LOM kann die Bildung eines dritten Ringes

im Falle von CPX wohl ausgeschlossen werden, da ein Ringschluss zwischen dem Cyclopropyl-Substituenten in 1-Position und einem Kation in 6-Position sterisch ungünstig ist. Die von *Mella et al.* nachgewiesene Hydrolyse des Substrats^[54] sollte wiederum über den Triplettzustand der Verbindung erfolgen. Welche, bzw. ob überhaupt eine Folgereaktion nach der Anregung von CPX in den S_1 -Zustand eintritt, muss noch aufgeklärt werden (z. B. durch HPLC-Experimente).

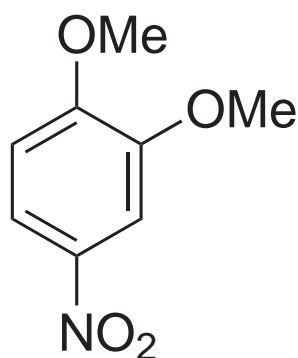


Abbildung 5.106:
Strukturformel von
4-Nitroveratrol.

Konkurrenzprozesse zur Abspaltung eines Fluoridions sind zum einen die Rückkehr in den Grundzustand des Moleküls oder der Übergang in den Triplettzustand des Moleküls. Ein Bindungsbruch findet i. Allg. innerhalb einiger Femtosekunden statt, *ISC* dauert in unseren Beispielen einige hundert Pikosekunden. Es liegt nahe, dass auch im Triplettzustand der Verbindungen formal eine Doppelbindung zwischen dem $N1'$ - und dem C7-Atom vorliegt, da der vorgeschlagene S_N2Ar^* -Mechanismus i. d. R. nur bei elektronenarmen Aromaten auftritt, die zudem einen Substituenten mit $-M$ -Effekt besitzen, der die negative Ladung des intermediär auftretenden *Meisenheimer*-analogen Komplexes stabilisiert. Eine entsprechende Reaktion der Verbindung aus dem angeregten Singulett-Zustand tritt nicht auf. Dies entspricht der Reaktion von 4-Nitroveratrol (Abbildung 5.106) mit Hydroxyionen, bei der die Substitution des Methoxysubstituenten in *o*-Position zur Nitrogruppe erst nach Bildung eines Triplettzustandes erfolgt.^[173]

5.6.6 Zusammenfassung

Wässrige Lösungen von Ciprofloxacin und Sparfloxacin wurden mit transienter Absorptionsspektroskopie untersucht. Dabei wurden nur im Falle von CPX auswertbare Spektren erhalten, die Spektren von SPX zeigten keine Absorptionsbanden.

Überraschenderweise ähnelten die transienten Spektren von CPX sehr denen des Lomefloxacin, einem difluorierten Fluorochinolon, und unterscheiden sich völlig von denen der monofluorierten Fluorochinolone wie z. B. Norfloxacin, das dem CPX

strukturell sehr ähnlich ist.

Da wir nur nicht entgaste Proben vermessen haben, ist es möglich, dass der in den Lösungen vorhandene Luftsauerstoff evtl. entstandene Triplett-Zustände so schnell löscht, dass diese Zustände nicht direkt nachgewiesen werden konnten und auch Folgereaktionen aus dem Triplettzustand verhindert wurden. Die in den transienten Spektren gefundene positive Absorptionsbande rührt demnach von einem nicht näher bestimmten $S_N \leftarrow S_1$ -Übergang.

In den transienten Spektren von SPX wurden keine Banden gefunden; auch in der Literatur existieren keine entsprechenden Spektren. Es ist wiederum möglich, dass den in den Lösungen vorhandene Luftsauerstoff Triplett-Zustände zu schnell löscht, als dass sie nachgewiesen werden könnten.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Ein System zur Aufnahme pikosekunden-zeitaufgelöster transienter Spektren wurde zu Beginn dieser Arbeit aufgebaut und charakterisiert. Zu diesem Zweck wurden Messungen von β -Carotin durchgeführt und die Ergebnisse der Experimente mit den in der Literatur vorhandenen verglichen. Außerdem wurde der stark fluoreszierende Laserfarbstoff Rhodamin 6G vermessen, um abschätzen zu können, inwieweit Banden spontaner und stimulierter Emission Einfluss auf die transienten Absorptionsspektren besitzen.

Es folgte die spektroskopische Untersuchung zweier Serien gemischtvalenter Verbindungen. Eine Serie besaß eine D- π -A-, bzw. D-A-, die andere eine D- π -D-, bzw. D-A-D-Grundstruktur. D und A stehen dabei für ein Elektronendonator-, bzw. Elektronenakzeptorsystem. Die Art der π -Brücken und der Elektronendonoren wurde dabei variiert und die Verbindungen in verschiedenen polaren Lösungsmitteln vermessen.

Im Mittelpunkt der Untersuchung beider Serien stand dabei die Geschwindigkeit des Elektronenrücktransfers nach einer durch einen Anrege-Puls induzierten Ladungstrennung in verschiedenen polaren Lösungsmitteln. Diese wurde zum einen beeinflusst durch die Art der π -Brücke, zum anderen durch die unterschiedlichen Redoxpotentiale der Donorsubstituenten sowie durch das verwendete Lösungsmittel. Der Elektronenrücktransfer erfolgte bei allen der untersuchten Verbindungen und in jedem Lösungsmittel in der *Marcus*-invertierten Region. Die Transferrate war jedoch in polaren Lösungsmitteln deutlich größer als in apolaren. Außerdem wurden die Resonanz-Raman-Spektren einer der gemischtvalenten Verbindung aufgenommen, um mit dem Ladungstransfer einhergehende Molekülschwingungen identifizieren zu können.

Eine Vorhersage der experimentellen ermittelten Elektronentransferraten nach den

Methoden von *Fermi* und *Jortner* stieß an ihre Grenzen. Es bleibt zu klären, ob dies an einer ungenauen Beschreibung des Elektronentransfers durch die Formeln oder an einer noch zu ungenauen Bestimmung der in die Gleichungen eingehenden, auf unterschiedliche Methoden ermittelten Molekülparameter zurückzuführen ist.

In einem weiteren Teil der Arbeit wurden zwei Vertreter der Medikamentenklasse der Fluorochinolone untersucht. Die Experimente mit Ciprofloxacin ergaben unerwartete Ergebnisse, die auf eine photochemische Reaktion schließen lassen, die in der Literatur weder vorgeschlagen noch veröffentlicht wurde. Die Untersuchung von Sparfloxacin ergab keine Ergebnisse, da die erhaltenen transienten Spektren keine Banden aufwiesen.

7 Summary

In the first part of this work a system for transient absorption spectroscopy in the picosecond time regime was set up and characterized. Spectra of β -Carotin available in the literature were reproduced to check the functionality of the system. To examine the influence of fluorescence bands on the transient spectra, the strongly fluorescing laser dye Rhodamine 6G was measured.

Two series of mixed valence compounds were investigated. One series had a D- π -A- or D-A-structure, D and A standing for an electron donor and electron acceptor system, respectively. The other series had a D- π -A or D- π -D-structure. The type of electron donor system and of the π -bridge was varied as well as the solvent.

The major aim of the investigation was to determine the rate of electron back transfer after a charge separation induced by the pump pulse in solvents of different polarity. This rate is influenced by the nature of the π -bridge and the redox potentials of the different donors as well as the solvent. The electron back transfer reactions of all investigated compounds occurred in the *Marcus*-inverted region; the rates of the electron transfer were much faster in polar solvents.

The prediction of the electron back transfer rates according to the models applied by *Fermi* and *Jortner* was not satisfying. It is yet to clarify whether the inaccurate theoretical results stem from the use of inappropriate models or of improper molecular parameters within these models.

In a further part of this work, two representatives of the drug class of fluoroquinolones were spectroscopically investigated. The experiments with Ciprofloxacin gave unexpected results indicating a photochemical reaction neither proposed nor published in the literature, yet. The investigation of Sparfloxacin did not give any results

because the obtained spectra of the compound did not show any transient absorption bands.

Verwendete Abkürzungen

CARS	<i>Coherent Anti-Stokes Raman Spectroscopy</i>
DBE	Dibutylether
DCM	Dichlormethan
DWFC	<i>density of states weighted Franck-Condon factors</i>
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure
EOAM	Elektrooptische Absorptionsmessung
ET	Elektronentransfer
FC	<i>Frank-Condon-Faktor</i>
FWHM	<i>Full Width at Half Maximum</i> , Halbwertsbreite
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
HPLC	<i>High Performance Liquid Chromatography</i>
IV-CT	<i>Intervalence Charge-Transfer</i>
KDP	Kaliumdiphosphat
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
MeCN	Acetonitril
MTBE	Methyl- <i>t</i> -Butylether
MTHF	2-Methyl-Tetrahydrofuran
NIR	nah-infrarotes Licht
OLED	<i>Organic Light-Emitting Diode</i> , organische Leuchtdiode
R6G	Rhodamin 6G
RFID	<i>Radio Frequency Identification</i>
THF	Tetrahydrofuran
TPA	<i>Two Photon Absorption</i>
UV	ultraviolettes Licht
Vis	<i>visible light</i> , sichtbares Licht

Literaturverzeichnis

- [1] N. Nelson and C. F. Yocum, *Annu. Rev. Plant Biol.*, 2006, **57**, 521 – 565.
- [2] Presseinformation des Fraunhoferinstituts für Photonische Mikrosysteme, September 2004.
- [3] S. Kirchmeyer, *Nachr. Chem.*, 2006, **54**, 971 – 977.
- [4] Broschüre der *Organic Electronics Association oe-a: Organic Electronics*, 1st Ed., 2006.
- [5] *Siemens-Pressefoto*, 2007.
- [6] M. Graetzel, P. Liska: *Photoelectrochemical Cells and Process for Making Same. US Patent*, 5,084, 365, 1992.
- [7] Presseinformation des Fraunhoferinstituts für Solare Energiesysteme, 30. Juni 2004.
- [8] J. M. Lupton, I. D. W. Samuel, R. Beavington, M. J. Frampton, P. L. Burn, and H. Bässler, *Phys. Rev. B*, 2001, **63**, 155206–1 – 155206–8.
- [9] A. Heckmann, C. Lambert, M. Goebel, and R. Wortmann, *Angew. Chemie*, 2004, **116**, 5976 – 5981.
- [10] P. L. Dutton, X. Chen, C. C. Page, S. Huang, T. Ohnishi, and C. C. Moser, *NATO ASI Ser. C*, 1998, **512**, 3 – 8.
- [11] E. C. Slater, *J. Biol. Chem.*, 2003, **278**, 16455 – 16461.

- [12] C. Lambert, J. Schelter, T. Fiebig, D. Mank, and A. Trifonov, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 10600 – 10610.
- [13] G. Gurzadyan and H. Görner, *Chem. Phys. Lett.*, 2000, **319**, 164 – 172.
- [14] Operation and Maintenance Manual - PY61 Series Laser.
- [15] G. G. Gurzadyan and S. Steenken, *Chem. Eur. J.*, 2001, **7**, 1808 – 1815.
- [16] G. G. Gurzadyan and S. Steenken, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2002, **4**, 2983 – 2988.
- [17] A. Penzkofer, A. Beidoun, and H.-J. Lehmeier, *Opt. Quantum Electron.*, 1993, **25**, 317 – 349.
- [18] W. Wetzling, *Nichtlineare Optik*, Universitätsverlag Konstanz, 1980.
- [19] Markus J. Margraf, *Transiente Absorptionsspektroskopie an gemischtvalenten Verbindungen – Substituenten- und Lösemittelabhängigkeit*, Diplomarbeit, Universität Würzburg, 2006.
- [20] K. L. Sala, G. A. Kenney-Wallace, and G. E. Hall, *IEEE J. Quantum Electron.*, 1980, **16**, 990 – 996.
- [21] J. A. Armstrong, *Appl. Phys. Lett.*, 1967, **10**, 16 – 18.
- [22] G. Steinmeyer, *Laser Technik Journal*, 2005, **4**, 34 – 39.
- [23] K. Cook, K. K. A, and R. A. Lamb, *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **83**, 3861 – 3863.
- [24] D. K. Sharma, R. W. Yip, D. F. W. S. E. Sugamori, and L. L. T. Bradley, *Chem. Phys. Lett.*, 1996, **41**, 460 – 465.
- [25] C. L. Brown and S. N. Smirnov, *J. Chem. Ed.*, 1993, **70**, 612 – 614.
- [26] 250 IS IMAGING SPECTROGRAPH-Manual.
- [27] *Pers. Unterlagen von Dr. G. Gurzadyan, TU München*, 2003.
- [28] C. Creutz and H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 3988 – 3989.

- [29] C. Creutz and H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.*, 1973, **95**, 1086 – 1094.
- [30] S. Hünig, G. Kießlich, H. Quast, and D. Scheutzow, *Liebigs Ann. Chem.*, 1973, 310 – 323.
- [31] J.-P. Launay, *Chem. Soc. Rev.*, 2001, **30**, 386 – 397.
- [32] R. A. Marcus and N. J. Sutin, *Biochim. Biophys. Acta*, 1985, **811**, 265 – 322.
- [33] N. Sutin, *Prog. Inorg. Chem.*, 1983, **30**, 441 – 498.
- [34] B. S. Brunschwig and N. Sutin, *Coord. Chem. Rev.*, 1999, **187**, 233 – 254.
- [35] C. Creutz, *Prog. Inorg. Chem.*, 1983, **30**, 1 – 73.
- [36] C. Creutz, M. D. Newton, and N. J. Sutin, *J. Photochem. Photobiol. A*, 1994, **82**, 47 – 59.
- [37] N. Utz and T. Koslowski, *Chem. Phys.*, 2002, **282**, 389 – 397.
- [38] B. S. Brunschwig, C. Creutz, and N. Sutin, *Chem. Soc. Rev.*, 2002, **31**, 168 – 184.
- [39] B. S. Brunschwig and N. J. Sutin, *Electron Transfer in Chemistry*, VCH: Weinheim, 2002.
- [40] N. S. Hush, *Prog. Inorg. Chem.*, 1967, **8**, 391 – 444.
- [41] N. S. Hush, *Coord. Chem Rev.*, 1985, **64**, 135 – 157.
- [42] N. S. Hush, *Electrochim. Acta*, 1968, **13**, 1005 – 1023.
- [43] M. Newton, *Adv. Chem. Phys.*, 1999, **106**, 303 – 375.
- [44] S. F. Nelsen, D. A. Trieber, R. F. Ismagliov, and Y. Teki, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 5684 – 5694.
- [45] R. J. Cave and M. D. Newton, *J. Chem. Phys.*, 1997, **106**, 9213 – 9226.
- [46] R. J. Cave and M. D. Newton, *Chem. Phys. Lett.*, 1996, **249**, 15 – 19.
- [47] C. Lambert and G. Nöll, *Perkin Trans. 2*, 2002, 2039 – 2043.

- [48] R. Marcus, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 1964, **15**, 155 – 164.
- [49] R. Marcus, *J. Chem. Phys.*, 1956, **24**, 966 – 978.
- [50] P. Day, *Endeavour*, 1970, **29**, 45 – 49.
- [51] M. B. Robin and P. Day, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 1967, **10**, 247 – 422.
- [52] P. F. Barbara, T. J. Meyer, and M. A. Ratner, *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**, 13148 – 13168.
- [53] R. A. Marcus, *J. Phys. Chem.*, 1989, **93**, 3078 – 3086.
- [54] J. R. Miller, L. T. Calcaterra, and G. L. Closs, *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, **106**, 3047 – 3049.
- [55] S. Efrima and M. Bixon, *Chem. Phys. Lett.*, 1974, **25**, 34 – 37.
- [56] R. A. Marcus, *J. Phys. Chem.*, 1963, **67**, 853 – 857.
- [57] R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.*, 1957, **26**, 867 – 871.
- [58] R. A. Marcus, *Electrochim. Acta*, 1968, **13**, 995 – 1004.
- [59] R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.*, 1957, **26**, 872 – 877.
- [60] S. Dümmler, W. Roth, I. Fischer, A. Heckmann, and C. Lambert, *Chem. Phys. Lett.*, 2005, **408**, 264 – 468.
- [61] D. de Vault and B. Chance, *Biophys. J.*, 1966, **6**, 825 – 847.
- [62] H. Fröhlich, H. Pelzer, and S. Zienau, *Phil. Mag.*, 1950, **41**, 221 – 242.
- [63] H. Fröhlich, *Adv. Phys.*, 1954, **3**, 325 – 361.
- [64] J. Jortner, *J. Chem. Phys.*, 1976, **64**, 4860 – 4867.
- [65] G. P. Wiederrecht, M. P. Niemczyk, W. A. Svec, and M. R. Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 81 – 88.
- [66] K. G. Spears, X. Wen, and R. Zhang, *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**, 10206 – 10209.

- [67] S. Doorn, P. O. Stoutland, R. B. Dyer, and W. H. Woodruff, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 3133 – 3134.
- [68] K. G. Spears, X. Wen, and S. M. Arrivo, *J. Phys. Chem.*, 1994, **98**, 9693 – 9696.
- [69] I. R. Gould, D. Nouakakis, L. Gomez-Jahn, J. L. Goodman, and S. Farid, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 4405 – 4406.
- [70] I. R. Gould, D. Noukakis, L. Gomez-Jahn, R. H. Young, J. L. Goodman, and S. Farid, *Chem. Phys.*, 1993, **176**, 439 – 456.
- [71] J. Cortés, H. Heitele, and J. Jortner, *J. Phys. Chem.*, 1994, **98**, 2521 – 2536.
- [72] *Persönliche Unterlagen von Prof. Lambert, Institut für Organische Chemie, Universität Würzburg*, 2006.
- [73] S. Amthor, C. Lambert, S. Dümmler, I. Fischer, and J. Schelter, *J. Phys. Chem. A*, 2006, **110**, 5204 – 5214.
- [74] D. R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, 2002 - 2003.
- [75] Stephan Amthor, *Redox Properties of Bis-Triarylamines and Ligand Properties of Thianthrenophane*, Dissertation, Universität Würzburg, 2005.
- [76] H. Haken and H. W. Wolf, *Molekülphysik und Quantenchemie*, Springer Verlag: Berlin, 1994, Vol.2.
- [77] G. H. Wagniere, *Linear and Nonlinear Optical Properties of Molecules*, Helvetica Chimica Acta: Basel, 1993.
- [78] P. Tavan and K. Schulten, *Phys. Rev. B*, 1987, **36**, 4337 – 4358.
- [79] A. Mortensen and L. H. Skibsted, *Free Radical Res.*, 1996, **25**, 355 – 368.
- [80] A. Mortensen and L. H. Skibsted, *Free Radical Res.*, 1997, **26**, 549 – 563.
- [81] R. F. Kubin and A. N. Fletcher, *J. Luminescence*, 1982, **27**, 455 – 462.
- [82] P. Venkateswarlu, M. C. George, Y. V. Rao, H. Jagannath, G. Chakrapani, and A. Miahnahri, *Pramana – J. Phys.*, 1987, **28**, 59 – 71.

- [83] H. Du, R. A. Fuh, J. Li, L. A. Corkan, and J. S. Lindsey, *Photochem. Photobiol.*, 1998, **68**, 141 – 142.
- [84] Michael Letzgu, *Aufbau und Test eines hochrepetitiven Lasersystems für zeitaufgelöste Fluoreszenzspektroskopie an chemischen Verbindungen*, Diplomarbeit, Universität Bielefeld, 2003.
- [85] C. Zander, M. Sauer, K. H. Drexhage, D.-S. Ko, A. Schulz, J. Wolfrum, L. Brand, C. Eggeling, and C. A. M. Seidel, *Appl. Phys. B.*, 1996, **63**, 517 – 523.
- [86] F. Graf and A. Penzkofer, *Opt. Quantum Electr.*, 1985, **17**, 53 – 68.
- [87] P. C. Beaumont, D. G. Johnson, and B. J. Parsons, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1993, **89 (23)**, 4185 – 4191.
- [88] R. R. Birge, *Kodak Laser Dyes*, Kodak Publ., 1997.
- [89] S. F. Nelsen and H. Q. Tran, *J. Phys. Chem. A*, 1999, **103**, 8139 – 8144.
- [90] J. T. Hupp, Y. Dong, R. L. Blackbourn, and H. Lu, *J. Phys. Chem.*, 1993, **97**, 3278 – 3282.
- [91] S. F. Nelsen and R. F. Ismagilov, *J. Phys. Chem. A*, 1999, **103**, 5373 – 5378.
- [92] R. L. Blackbourn and J. T. Hupp, *J. Phys. Chem.*, 1990, **94**, 1788 – 1793.
- [93] C. Lambert and G. Nöll, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 8434 – 8442.
- [94] P. J. Low, M. A. J. Paterson, H. Puschmann, A. E. Goeta, J. A. L. Howard, C. Lambert, J. C. Cherryman, D. R. Tackley, and S. L. and B. Brown, *Chem. Eur. J.*, 2004, **10**, 83 – 91.
- [95] C. Lambert, G. Nöll, and J. Schelter, *Nat. Mater.*, 2002, **1**, 69 – 73.
- [96] J. Bonvoisin, J.-P. Launay, C. Rovira, and J. Veciana, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1994, **33**, 2106 – 2109.
- [97] C. Rovira, D. Ruiz-Molina, O. Elsner, J. Vidal-Gancedo, J. Bonvoisin, J.-P. Launay, and J. Veciana, *Chem. Eur. J.*, 2001, **7**, 240 – 250.

- [98] M. Ballester, J. Castañer, J. Riera, A. Ibáñez, and J. Pujadas, *J. Org. Chem.*, 1982, **47**, 259 – 264.
- [99] M. Ballester, J. Riera, J. Castañer, C. Badía, and J. M. Monsó, *J. Am. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 2215 – 2225.
- [100] O. Armet, J. Veciana, C. Rovira, J. Riera, J. Castañer, E. Molins, J. Rius, C. Miravittles, S. Olivella, and J. Brichfeus, *J. Phys. Chem.*, 1987, **91**, 5608 – 5616.
- [101] D. Lin-Vien, N. B. Colthup, W. G. Fateley, and J. G. Graselli, *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*, Academic Press, Inc., 1991.
- [102] A. Sakamoto, F. Tanaka, M. Tasumi, H. Torii, K. Kawato, and K. Furuya, *Vibrational Spectroscopy*, 2006, **42**, 176 – 182.
- [103] W. Schmidt and E. Steckhan, *Chem. Ber.*, 1980, **113**, 577 – 585.
- [104] R. I. Walter, *J. Am. Chem. Soc.*, 1966, **88**, 1923 – 1930.
- [105] F. A. Neugebauer, S. Bamberger, and W. R. Groh, *Chem. Ber.*, 1975, **108**, 2406 – 1415.
- [106] M. Ballester and I. Pascual, *Tetrahedron Lett.*, 1985, **26**, 5589 – 5592.
- [107] R. A. Denny, B. Bagchi, and P. F. Barbara, *J. Chem. Phys.*, 2001, **115**, 6058 – 6071.
- [108] A. Heckmann and C. Lambert, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 5515 – 5527.
- [109] C. Lambert and G. Nöll, *Angew. Chem.*, 1998, **110**, 2239 – 2242.
- [110] J. Bonvoisin, J.-P. Launay, W. Verbouwe, M. van der Auweraer, and F. C. De Schryver, *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**, 17079 – 17082.
- [111] *Pers. Mitteilung von Dr. Thomas Schultz (Max-Born-Institut Berlin)*, 2006.
- [112] T. Schultz, *Time-Resolved Photoelectron Spectroscopy of Allyl Radical*, Dissertation, ETH Zürich, 1999.

- [113] G. L. Closs, L. T. Calcaterra, N. J. Green, K. W. Penfield, and J. R. Miller, *J. Phys. Chem.*, 1986, **90**, 3673 – 3683.
- [114] N. Mataga, Y. Kaifu, and M. Koizumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1956, **29**, 465 – 470.
- [115] E. Lippert, *Z. Elektrochem.*, 1957, **61**, 962 – 975.
- [116] S. V. Rosokha, D.-L. Sun, and J. K. Kochi, *J. Phys. Chem. A*, 2002, **106**, 2283 – 2292.
- [117] A. E. Johnson, N. E. Levinger, W. Jarzęba, R. E. Schliefl, D. A. V. Kliner, and P. F. Barbara, *Chem. Phys.*, 1993, **176**, 555 – 574.
- [118] S. Hogiu, J. Dreyer, M. Pfeiffer, K.-W. Brzezinka, and W. Werncke, *J. Raman Spectrosc.*, 2000, **31**, 797 – 803.
- [119] R. D. Hreha, C. P. George, A. Haldi, B. Domercq, M. Malagoli, S. Barlow, J.-L. Brédas, B. Kippelen, and S. R. Marder, *Adv. Funct. Mater.*, 2003, **13**, 967 – 973.
- [120] M. Albota, D. Beljonne, J.-L. Brédas, J. E. Ehrlich, J.-Y. Fu, A. A. Heikal, S. E. Hess, T. Kogej, M. D. Levin, S. R. Marder, D. P. McCord-Maughon, W. Joseph, H. Roedel, M. Rumi, G. Subramaniam, W. W. Webb, X.-L. Wu, and C. Xu, *Science*, 1998, **281**, 1653 – 1656.
- [121] B. A. Reinhardt, L. L. Brott, S. J. Clarson, A. G. Dillard, J. C. Bhatt, R. Kannan, L. X. Yuan, G. S. He, and P. N. Prasad, *Chem. Mater.*, 1998, **10**, 1863 – 1874.
- [122] M. Rumi, J. E. Ehrlich, A. A. Heikal, J. W. Perry, S. Barlow, D. M.-M. Z. Hu, T. C. Parker, H. Roedel, S. Thayumanavan, S. R. Marder, D. Beljonne, and J.-L. Brédas, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 9500 – 9510.
- [123] S. J. Chung, T. C. Lin, K. S. Kim, G. S. He, J. Swiatkiewicz, P. N. Prasad, G. A. Baker, and F. V. Bright, *Chem. Mater.*, 2001, **13**, 4071 – 7076.
- [124] B. R. Cho, M. J. Piao, K. H. Son, S. H. Lee, S. J. Yoon, S. J. Jeon, and M. H. Cho, *Chem.-Eur. J.*, 2002, **8**, 3907 – 9716.
- [125] S. J. K. Pond, M. Rumi, M. D. Levin, T. C. Parker, D. Beljonne, M. W. Day, J. L. Brédas, S. R. Marder, and J. W. Perry, *J. Phys. Chem. A*, 2002, **106**, 11470 – 11480.

- [126] R. P. Ortiz, M. C. R. Delgado, J. Casado, V. Hernandez, O. K. Kim, H. Y. Woo, and J. T. L. Navarrete, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 13363 – 13376.
- [127] B. Strehmel, S. Amthor, J. Schelter, and C. Lambert, *ChemPhysChem*, 2005, **6**, 893 – 896.
- [128] E. Heilbronner and J. P. Maier, *Helv. Chim. Acta*, 1974, **57**, 151 – 159.
- [129] S. Canuto and M. C. Zerner, *Chem Phys. Lett.*, 1989, **157**, 353 – 358.
- [130] S. Canuto and M. C. Zerner, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**, 2114 – 2120.
- [131] S. Grimme, *Chem. Eur. J.*, 2004, **10**, 3423 – 3429.
- [132] L. Guyard and P. Audebert, *Electrochem. Commun.*, 2001, **3**, 164 – 167.
- [133] Y. Morisaki, N. Wada, and Y. Chujo, *Polymer*, 2005, **46**, 5884 – 5889.
- [134] S. Amthor, B. Noller, and C. Lambert, *Chem. Phys.*, 2005, **316**, 141 – 152.
- [135] C. D. Stevenson, E. P. Wagner, and R. C. Reiter, *J. Phys. Chem.*, 1993, **97**, 10585 – 10588.
- [136] T. Shida, *Absorption Spectra of Radical Ions*, Elsevier: Amsterdam, 1988; Vol. 34.
- [137] B. Badger and B. Brocklehurst, *Trans. Faraday Soc.*, 1969, **65**, 2582 – 2587.
- [138] A. Ruseckas, E. B. Namdas, J. Y. Lee, S. Mukamel, A. Wang, G. C. Bazan, and V. Sundström, *J. Phys. Chem. A*, 2003, **107**, 8029 – 8034.
- [139] W. I. Aalbersberg, G. J. Hoijtink, E. L. Mackor, and W. P. Weijland, *J. Chem. Soc.*, 1959, 3049 – 3054.
- [140] Y. Hirata, K. Imai, K. Yamada, and M. Matsumoto, *Chem. Phys. Lett.*, 2006, **423**, 335 – 338.
- [141] S. Amthor and C. Lambert, *J. Phys. Chem. A*, 2006, **110**, 1177 – 1189.
- [142] C. Lambert, S. Amthor, and J. Schelter, *J. Phys. Chem. A*, 2004, **108**, 6474 – 6486.
- [143] W. Denk, *Max Planck Forschung*, 2003-4, 34 – 36.

- [144] G. Fischer, *Vibronic Coupling*, Academic Press: London, 1984.
- [145] D. M. Dattelbaum, C. M. Hartshorn, and T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 4938 – 4939.
- [146] J. M. Domagala, L. D. Hanna, C. L. Heifetz, M. P. Hutt, T. F. Mich, J. P. Sanchez, and M. Solomon, *J. Med. Chem.*, 1986, **29**, 394 – 404.
- [147] U. Schwabe and D. Paffrath, *Arzneiverordnungs-Report 2002*, Springer, 2003.
- [148] U. Schwabe and D. Paffrath, *Arzneiverordnungs-Report 2000*, Springer, 2001.
- [149] U. Schwabe and D. Paffrath, *Arzneiverordnungs-Report 2001*, Springer, 2002.
- [150] U. Schwabe and D. Paffrath, *Arzneiverordnungs-Report 2003*, Springer, 2004.
- [151] R. R. Reinert, A. Al-Lahham, M. Lemperle, C. Tenholte, C. Briefs, S. Haupt, H. H. Gerards, and R. Lütticken, *J. Antimicrob. Chemother.*, 2002, **49**, 61 – 68.
- [152] J. A. Karlowsky, L. J. Kelly, C. Thornsberry, M. E. Jones, and D. F. Sahm, *Antimicrob. Agents Chemother.*, 2002, **46**, 2540 – 2545.
- [153] R. Stahlmann and R. Lode, *Drugs*, 1999, **58 (Suppl. 2)**, 37 – 42(6).
- [154] F. Vargas, C. Rivas, and N. Canudas, *Pharmazie*, 1994, **49**, 742 – 745.
- [155] H. J. Reavy, N. J. Traynor, and N. K. Gibbs, *Photochem. Photobiol.*, 1997, **66**, 368 – 373.
- [156] S. J. Bulera, J. C. Theiss, T. A. Festerling, and F. A. de la Iglesia, *Pharmacol.*, 1999, **156**, 222 – 230.
- [157] M. Makinen, P. D. Forbes, and F. Stenback, *J. Photochem. Photobiol.*, 1998, **37**, 182 – 187.
- [158] M. Matsumoto, K. Kojima, H. Nagano, S. Matsubara, and T. Yokota, *Antimicrob. Agents Chemother.*, 1992, **65**, 1715 – 1719.
- [159] G. Phillips, B. E. Johnson, and J. Ferguson, *J. Antimicrob. Chemother.*, 1990, **26**, 783 – 789.

- [160] T. Morimura, T. Ohno, H. Matsukara, and Y. Nobuhara, *Chem. Pharm. Bull.*, 1995, **43**, 1000 – 1004.
- [161] S. Tammiletho, H. Salomies, and K. Torniainen, *J. Planar Chromatogr.*, 1994, **7**, 368 – 371.
- [162] E. Fasani, M. Mella, S. Monti, and A. Albini, *Eur. J. Chem.*, 2001, 391 – 397.
- [163] M. Mella, E. Fasani, and A. Albini, *Helv. Chim. Acta*, 2001, **84**, 2508 – 2519 und darin angeführte Literatur.
- [164] S. Monti, S. Sortino, E. Fasani, and A. Albini, *Chem. Eur. J.*, 2001, **7**, 2185 – 2196.
- [165] M. C. Cuquerella, M. A. Miranda, and F. Bosca, *J. Phys. Chem. A*, 2006, **110**, 2607 – 2612.
- [166] A. Albini and S. Monti, *Chem. Soc. Rev.*, 2003, 238 – 250.
- [167] S. Navaratnam and J. Claridge, *Photochem. Photobiol.*, 2000, 283 – 290.
- [168] E. Fasani, M. Rampi, and A. Albini, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1999, 1901 – 1907.
- [169] K. Hori, T. Sonoda, M. Harada, and S. Yamazaki-Nishida, *Tetrahedron*, 2000, **56**, 1429 – 1436.
- [170] Y. Tokura, Y. Iwamoto, K. Mizutani, and M. Takigawa, *Arch. Dermatol. Res.*, 1996, **288**, 45 – 50.
- [171] Y. Iwamoto, T. Itoyama, K. Yasuda, T. Uzuhashi, H. Tanizawa, Y. Takino, T. Oku, H. Hashizume, and Y. Yanagihara, *Chem. Pharm. Bull.*, 1992, **40**, 1868 – 1870.
- [172] H. R. Park, H. C. Lee, T. H. Kim, J. K. Lee, K. Yang, and K. M. Bark, *Photochem. Photobiol.*, 2000, **71**, 281 – 293.
- [173] A. M. J. van Eijk, A. H. Huizer, C. A. G. O. Varma, and J. Marquet, *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, **111**, 88 – 95.

Abbildungsverzeichnis

1.1	<i>RFID</i> -Chip, aufgebaut aus Polymeren	2
1.2	Schematische Darstellung des π - π -Stackings	3
2.1	Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus im Überblick	8
2.2	Weißlichtspektrum	10
2.3	Schematischer Aufbau des Lasers <i>Continuum</i> PY61C-10	11
2.4	Autokorrelationsmessung	12
2.5	Aufbau der D ₂ O-Küvette	14
2.6	Ermittlung des Chirps	18
3.1	Strukturformel des Creutz-Taube-Ions	19
3.2	Strukturformel des Tetrathiofulvalen-Radikalkations	19
3.3	Schematischer Aufbau einer gemischtvalenten Verbindung	20
3.4	Diabatische und adiabatische Potentiale einer gemischtvalenten Verbindung	21
3.5	Diabatische Potentiale einer gemischtvalenten asymmetrischen Verbindung	25
3.6	Adiabatische Potentiale einer gemischtvalenten asymmetrischen Verbindung	26
3.7	Potentiale einer <i>Robin-Day</i> -Klasse III-Verbindung	28
3.8	Ab- und Wiederaufbau der Barriere des ET-Transfers	30
3.9	Auftragung der Werte von k_{ET} vs. ΔG^0 von acht homologen Verbindungen	31
3.10	Schematische Darstellung des Überlapps der Schwingungswellenfunktionen von Ausgangs- und Endzustand	33
5.1	Strukturformel von β -Carotin	43

5.2	Dreidimensionale Darstellung des transienten Absorptionsspektrum von β -Carotin in 1,2-Dichlorethan	45
5.3	Transientes Absorptionsspektrum von β -Carotin in 1,2-Dichlorethan	45
5.4	Transientes Absorptionsspektrum von β -Carotin in 1,2-Dichlorethan (Durchflussapparatur)	46
5.5	Strukturformel von Rhodamin 6G	47
5.6	Absorptionsspektrum von Rhodamin 6G in Ethanol	48
5.7	Fluoreszenzspektrum von Rhodamin 6G in Ethanol	48
5.8	Absorptionsspektren von Rhodamin 6G in Ethanol zu verschiedenen Zeiten vor und nach der Anregung	49
5.9	Profil der Banden des transienten Absorptionsspektrums von Rhodamin 6G in Ethanol	52
5.10	Strukturformeln der Verbindungen 1 und 2	54
5.11	Energieminimierte Struktur von 1 , berechnet nach AM1-UHF	55
5.12	Optische Anregung von 1 führt zu einer Ladungstrennung im Molekül	55
5.13	UV/Vis/NIR-Absorptionsspektrum von 1 in Dichlorethan	56
5.14	UV/Vis/NIR-Absorptionsspektrum von 2 in Dichlorethan	56
5.15	Resonanz-Ramanspektrum von 1 in Acetonitril	58
5.16	Fluoreszenzspektrum von 1 in <i>n</i> -Hexan	59
5.17	Fluoreszenzspektrum von 1 als Feststoff	60
5.18	Absorptionsspektren von 1 in <i>n</i> -Hexan zu verschiedenen Zeiten vor und nach der Anregung	61
5.19	Profil der Bande bei 800 nm von 1 in <i>n</i> -Hexan	62
5.20	Profil der Bande bei 800 nm von 1 in Cyclohexan	63
5.21	Absorptionsspektren von 2 zu verschiedenen Zeiten vor und nach der Anregung	64
5.22	Profil der Bande bei 775 nm von 2 in <i>n</i> -Hexan	65
5.23	Darstellung der diabatische Potentiale von 1 in <i>n</i> -Hexan und Acetonitril	67
5.24	Strukturformeln der Verbindungen 3 – 9	70
5.25	Absorptionsspektren der Verbindungen 3 – 9 in <i>n</i> -Hexan	72

5.26	Absorptionsspektren von 3 in <i>n</i> -Hexan zu verschiedenen Zeiten vor und nach der Anregung	75
5.27	Profil der Banden des transienten Absorptionsspektrums von 3 in <i>n</i> -Hexan	75
5.28	Absorptionsspektren von 4 in <i>n</i> -Hexan zu verschiedenen Zeiten vor und nach der Anregung	76
5.29	Profil der Banden des transienten Absorptionsspektrums von 4 in <i>n</i> -Hexan	76
5.30	Absorptionsspektren von 4 in Toluol zu verschiedenen Zeiten vor und nach der Anregung	77
5.31	Profil der Banden des transienten Absorptionsspektrums von 4 in Toluol	77
5.32	Absorptionsspektren von 4 in Dibutylether zu verschiedenen Zeiten vor und nach der Anregung	78
5.33	Profil der Banden des transienten Absorptionsspektrums von 4 in Dibutylether	78
5.34	Absorptionsspektren von 5 in <i>n</i> -Hexan zu verschiedenen Zeiten vor und nach der Anregung	79
5.35	Profil der Banden des transienten Absorptionsspektrums von 5 in <i>n</i> -Hexan	79
5.36	Absorptionsspektren von 6 in <i>n</i> -Hexan zu verschiedenen Zeiten vor und nach der Anregung	80
5.37	Profil der Banden des transienten Absorptionsspektrums von 6 in <i>n</i> -Hexan	80
5.38	Absorptionsspektren von 6 in Toluol zu verschiedenen Zeiten vor und nach der Anregung	81
5.39	Profil der Banden des transienten Absorptionsspektrums von 6 in Toluol	81
5.40	Absorptionsspektren von 6 in Dibutylether zu verschiedenen Zeiten vor und nach der Anregung	82

5.41	Profil der Banden des transienten Absorptionsspektrums von 6 in Dibutylether	82
5.42	Absorptionsspektren von 6 in Methyl- <i>t</i> -Butylether zu verschiedenen Zeiten vor und nach der Anregung	83
5.43	Profil der Banden des transienten Absorptionsspektrums von 6 in Methyl- <i>t</i> -Butylether	83
5.44	Absorptionsspektren von 7 in Toluol zu verschiedenen Zeiten vor und nach der Anregung	84
5.45	Profil der Banden des transienten Absorptionsspektrums von 7 in Toluol	84
5.46	Absorptionsspektren von 7 in Dibutylether zu verschiedenen Zeiten vor und nach der Anregung	85
5.47	Profil der Banden des transienten Absorptionsspektrums von 7 in Dibutylether	85
5.48	Absorptionsspektren von 7 in Methyl- <i>t</i> -Butylether zu verschiedenen Zeiten vor und nach der Anregung	86
5.49	Profil der Banden des transienten Absorptionsspektrums von 7 in Methyl- <i>t</i> -Butylether	86
5.50	Absorptionsspektren von 8 in Toluol zu verschiedenen Zeiten vor und nach der Anregung	87
5.51	Profil der Banden des transienten Absorptionsspektrums von 8 in Toluol	87
5.52	Absorptionsspektren von 8 in Dibutylether zu verschiedenen Zeiten vor und nach der Anregung	88
5.53	Profil der Banden des transienten Absorptionsspektrums von 8 in Dibutylether	88
5.54	Absorptionsspektren von 8 in Methyl- <i>t</i> -Butylether zu verschiedenen Zeiten vor und nach der Anregung	89
5.55	Profil der Banden des transienten Absorptionsspektrums von 8 in Methyl- <i>t</i> -Butylether	89

5.56	Absorptionsspektren von 9 in Methyl- <i>t</i> -Butylether zu verschiedenen Zeiten vor und nach der Anregung	90
5.57	Profil der Banden des transienten Absorptionsspektrums von 9 in Methyl- <i>t</i> -Butylether	90
5.58	Cyclovoltamogramm von Verbindung 7 in Dichlormethan	94
5.59	Auftragung der ΔG^0 -Werte ähnlicher Verbindungen in Dichlormethan gegen ihre Pendants in anderen Lösungsmitteln	96
5.60	Auftragung der ΔG^0 -Werte der Verbindungen 3 - 8 gegen ihre experimentell bestimmten Elektronenrücktransferraten	98
5.61	Auftragung der theoretisch und experimentell bestimmten Elektronenrücktransferraten der Verbindungen 3 - 8 gegen ihre ΔG^0 -Werte in <i>n</i> -Hexan	101
5.62	Auftragung der theoretisch und experimentell bestimmten Elektronenrücktransferraten der Verbindungen 3 - 9 gegen ihre ΔG^0 -Werte in Dibutylether	101
5.63	Auftragung der theoretisch und experimentell bestimmten Elektronenrücktransferraten der Verbindungen 3 - 8 gegen ihre ΔG^0 -Werte in Methyl- <i>t</i> -Butylether	102
5.64	Strukturformeln der Verbindungen 10 - 15	105
5.65	Photoinduzierter Ladungstransfer in Verbindung 12	106
5.66	Absorptions- und Fluoreszenzspektren der Verbindungen 10 - 15	107
5.67	Ablauf eines Absorptions-/Fluoreszenzprozesses eines Chromophors im apolaren und polaren Lösungsmittel	108
5.68	Absorptionsspektren von 10 in Benzonitril zu verschiedenen Zeiten vor und nach der Anregung	114
5.69	Profil der Banden des transienten Absorptionsspektrums von 10 in Benzonitril	114
5.70	Absorptionsspektren von 10 in Toluol zu verschiedenen Zeiten vor und nach der Anregung	115
5.71	Profil der Banden des transienten Absorptionsspektrums von 10 in Toluol	115

5.72	Absorptionsspektren von 11 in Benzonitril zu verschiedenen Zeiten vor und nach der Anregung	116
5.73	Profil der Banden des transienten Absorptionsspektrums von 11 in Benzonitril	116
5.74	Absorptionsspektren von 11 in Toluol zu verschiedenen Zeiten vor und nach der Anregung	117
5.75	Profil der Banden des transienten Absorptionsspektrums von 11 in Toluol	117
5.76	Absorptionsspektren von 12 in Benzonitril zu verschiedenen Zeiten vor und nach der Anregung	118
5.77	Profil der Banden des transienten Absorptionsspektrums von 12 in Benzonitril	118
5.78	Absorptionsspektren von 12 in Toluol zu verschiedenen Zeiten vor und nach der Anregung	119
5.79	Profil der Banden des transienten Absorptionsspektrums von 12 in Toluol	119
5.80	Absorptionsspektren von 13 in Benzonitril zu verschiedenen Zeiten vor und nach der Anregung	120
5.81	Profil der Banden des transienten Absorptionsspektrums von 12 in Benzonitril	120
5.82	Absorptionsspektren von 13 in Toluol zu verschiedenen Zeiten vor und nach der Anregung	121
5.83	Profil der Banden des transienten Absorptionsspektrums von 13 in Toluol	121
5.84	Absorptionsspektren von 14 in Benzonitril zu verschiedenen Zeiten vor und nach der Anregung	122
5.85	Profil der Banden des transienten Absorptionsspektrums von 14 in Benzonitril	122
5.86	Absorptionsspektren von 14 in Toluol zu verschiedenen Zeiten vor und nach der Anregung	123

5.87	Profil der Banden des transienten Absorptionsspektrums von 14 in Toluol	123
5.88	Absorptionsspektren von 15 in Benzonitril zu verschiedenen Zeiten vor und nach der Anregung	124
5.89	Profil der Bande des transienten Absorptionsspektrums von 14 in Benzonitril	124
5.90	Absorptionsspektren von 15 in Toluol zu verschiedenen Zeiten vor und nach der Anregung	125
5.91	Profil der Banden des transienten Absorptionsspektrums von 15 in Toluol	125
5.92	Strukturformel von Pseudo- <i>p</i> -Distyryl-[2.2]Paracyclophan	126
5.93	Strukturformeln von APO und APPO	128
5.94	Darstellung der Potentiale einer D- π -D-Verbindung im diabatischen und adiabatichen Bild	130
5.95	Adiabatische Potentialhyperflächen von 10 in Acetonitril	132
5.96	<i>IV-CT</i> -Übergang am Beispiel von Verbindung 10	133
5.97	Einzel- und Doppelminimumpotentiale im S ₁ -Zustand der Verbindungen 10 – 15	135
5.98	Allgemeine Strukturformel der Fluorochinolone sowie einige Beispiele mit ihren gebräuchlichen Abkürzungen	139
5.99	UV/Vis/NIR-Absorptionsspektrum von Ciprofloxacin in Wasser	140
5.100	UV/Vis/NIR-Absorptionsspektrum von Sparfloxacin in Wasser	140
5.101	Transientes Absorptionsspektrum von Ciprofloxacin in Wasser	142
5.102	Profil der Banden des transienten Absorptionsspektrum von Ciprofloxacin in Wasser	142
5.103	Photoreaktion von Ciprofloxacin in Wasser	143
5.104	Photoreaktion von Enoxacin in Wasser	144
5.105	Photoreaktion von Lomefloxacin in Wasser	146
5.106	Strukturformel von 4-Nitroveratrol	149

Verzeichnis der Schemata

5.1	Photoreaktion von β -Carotin in Dichlorethan	44
5.2	Zusammenhang zwischen λ und ΔG^0 im Bezug auf die Polarität des Lösungsmittels	109
5.3	Photo- und Folgereaktionen von Fluorochinolonen in Wasser	147

Tabellenverzeichnis

4.1	Onsager-Solvensparameter der verwendeten Lösungsmittel	40
5.1	Übersicht über die Molekülparameter für 1 und 2 sowie die resultierende Lebensdauer des angeregten Zustands	66
5.2	Übersicht über den Shift der <i>IV-CT</i> -Bande bei Änderung von ΔG^0 . . .	71
5.3	Übersicht über die Lebensdauern des ladungstrennten Zustandes der Verbindungen 3 – 9	93
5.4	Redoxpotentialdifferenzen und ΔG^0 -Werte von 3 – 8	95
5.5	ΔG^0 -Werte von 3 – 8 in verschiedenen Lösungsmitteln	97
5.6	Molekülparameter von 3 in verschiedenen Lösungsmitteln	98
5.7	Vergleich der theoretisch mit den experimentell bestimmten Elektronentransferraten von 3 in verschiedenen Lösungsmitteln	99
5.8	Aus den Absorptions- und Fluoreszenzspektren ermittelte Molekülparameter λ und ΔG^0 der Verbindungen 10 – 15 in <i>n</i> -Hexan, Toluol und Acetonitril	110
5.9	Lösungsradien a_0 und Dipolmomentdifferenzen $\Delta\mu$ zwischen S_0 - und S_1 -Zustand in apolaren/polaren Lösungsmitteln von 10 – 15	111
5.10	Übersicht über die Lebensdauern der Banden der transienten Absorptionsspektren der Verbindungen 10 – 15	113
5.11	Differenzen der Energien der S_2 - und S_1 -Potentiale und elektronische Kopplung V_{AB} zwischen den beiden Zuständen	130
5.12	Molekülparameter für 10 – 13 in <i>n</i> -Hexan und Acetonitril	132

Veröffentlichungen

T. Schüßler, H.-J. Deyerl, S. Dümmler, I. Fischer, C. Alcaraz und M. Elhanine, „The vacuum ultraviolet photochemistry of the allyl radical investigated using synchrotron radiation.“ *J. Chem. Phys.*, 2003, **118**, 9077 – 9080.

M. Zierhut, S. Dümmler, W. Roth und I. Fischer, „Multiphoton ionization and zero kinetic energy photoelectron spectroscopy of the 1-naphthol(H₂O) cluster.“ *Chem. Phys. Lett.*, 2003, **381**, 346 – 353.

S. Dümmler, „Die Märkte wandeln sich.“ *Nachr. Chem.*, 2004, **52**, 172

S. Dümmler, „Massenspektrometrie im Verdrängungswettbewerb.“ *Nachr. Chem.*, 2004, **52**, 432

M. Zierhut, W. Roth, S. Dümmler und I. Fischer, „Electronic spectroscopy of 1-naphthol/solvent clusters 1-NpOH/S, S=H₂O, Ar and N₂.“ *Chem. Phys.*, 2004, **305**, 123 – 133.

S. Dümmler, W. Roth, I. Fischer, A. Heckmann und C. Lambert, „Excited-state dynamics in a neutral organic mixed-valence compound.“ *Chem. Phys. Lett.*, 2005, **408**, 264 – 268.

S. Amthor, C. Lambert, S. Dümmler, I. Fischer und J. Schelter, „Excited Mixed-Valence States of Symmetrical Donor-Acceptor-Donor π Systems.“ *J. Phys. Chem. A*, 2006, **110**, 5204 – 5214.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt meinem Betreuer Prof. Dr. Ingo Fischer, der mir mit dem Pikosekunden-System ein eigenes, auch für ihn neues Projekt anvertraute. Er hatte stets ein offenes Ohr für wissenschaftliche und andere „Herausforderungen“, sorgte sich vorbildlich um alle Belange seiner Arbeitsgruppe und war für jeden Spaß zu haben.

Des weiteren danke ich Alexander Heckmann und Dr. Stephan Amthor, sowie natürlich Prof. Dr. Christoph Lambert für die großzügige Bereitstellung von Substanzen und Lösungsmitteln und für die Einführung in das spannende Arbeitsgebiet der Elektronentransferdynamik.

Auch Prof. Dr. Holzgrabe danke ich für die bereitgestellten Substanzen.

Juliane Köhler und Markus „S.“ Margraf danke ich für die reibungslose Zusammenarbeit innerhalb, sowie die spaßige Zeit außerhalb des Labors. Bleibt wie ihr seid – mehr oder weniger.

Markus danke ich außerdem noch für seine an Besessenheit grenzende Unterstützung in Sachen \LaTeX . In diesem Zusammenhang möchte ich mich auch bei Philipp Marquetand und Michael „Schneiderlein“ Schneider bedanken, die mir in \LaTeX - und anderen Computerfragen unter die Arme griffen. Philipp und Juliane danke ich zudem für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Dr. Wolfgang Roth hatte mit seiner Erfahrung und seiner Engelsgeduld maßgeblichen Anteil am erfolgreichen Setup des Pikosekunden-Systems. Vielen Dank dafür.

Weiterer Dank geht an die Mitarbeiter der Feinmechanik- und der Elektronikwerkstätten, insbesondere an Rainer Eck und Ralf Kohrmann.

Außerdem möchte ich mich bei allen F-Praktikantinnen und -Praktikanten bedanken, denen ich einen Einblick in die transiente Spektroskopie geben durfte. Es freut mich, dass viele von ihnen in der Physikalischen Chemie hängen geblieben sind.

Mein Dank für eine tolle Zeit geht an die gesamte Belegschaft des zweiten Stocks, auch an die, die inzwischen weitergezogen sind. Dank euch bin ich immer gerne zur Arbeit gekommen, auch wenn es mal im Labor nicht so funktionierte, wie ich es mir gewünscht hätte.

Bedanken möchte ich mich außerdem bei meinen alten Weggefährten Nicholas Walden, Volker Bickert, Martin „Kalle“ König und Bernd Küstner. Auf euch war immer Verlaß, wenn man euch gebraucht hat.

Schlussendlich möchte ich meinen Eltern danken, die mich mein ganzes Leben lang in allen Belangen unterstützt haben.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Stefan Dümmler
geboren am 20.06.1977 in Aalen

Fachlicher Werdegang

- 09/2003 – 08/2007 Promotion bei Prof. Dr. Ingo Fischer, Institut für Physikalische Chemie der Universität Würzburg: „Pikosekundenzeitaufgelöste Spektroskopie gemischtvalenter Verbindungen“
- 10/2002 – 06/2003 Diplomarbeit an selber Stelle: „Elektronische Spektroskopie von 1-Naphthol-Solvens-Clustern“
- 10/1997 – 06/2003 Chemiestudium (Dipl.) an der Universität Würzburg

Redaktionelle und journalistische Tätigkeiten

- 12/2003 – 01/2004 Praktikum in der Redaktion der *Nachrichten aus der Chemie*, Frankfurt am Main
- 11/2005 – 11/2006 Herausgabe von Prospekten für ein Würzburger Kinorestaurant
- Seit 11/2002 Veröffentlichungen in der Tageszeitung *Mainpost*, sowie dem Uni-Magazin *Blick* und der Uni-Zeitung *Julius* der Universität Würzburg

Auslandsaufenthalt

- 03/2001 – 06/2001 Fortgeschrittenenpraktikum bei Prof. Dr. Pher Andersson, Institut für Organische Chemie der Universität Uppsala, Schweden: „Phosphinooxazolines as ligands in the asymmetric Suzuki cross coupling“

Weiterbildung

- 04/2007 Teilnahme am DFG-Seminar „Das Wissen der Forschung – verständlich für Laien“
- 10/2000 – 02/2001 Sprachkurse „Schwedisch für Anfänger“ und „Schwedisch für Fortgeschrittene II“ am Sprachenzentrum der Universität Würzburg

Sonstige Tätigkeiten

- seit 05/2007 Studentischer Sprecher des DFG-Graduiertenkollegs 1221