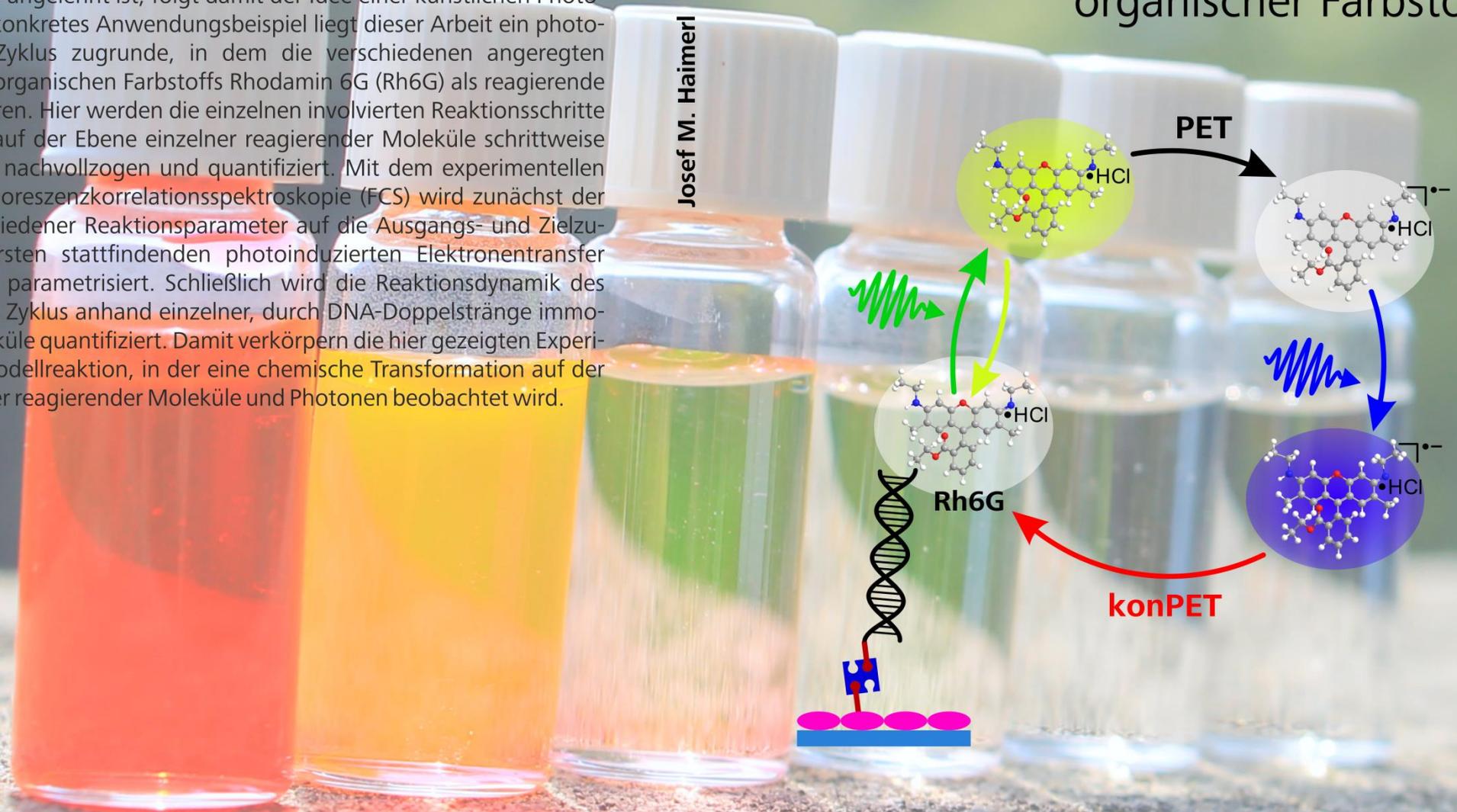


**Zusammenfassung:** Der photokatalytische Prozess des konsekutiven photoinduzierten Elektronentransfers (konPET) beschreibt die schrittweise Akkumulation der Energie zweier sichtbarer Photonen für die Zwecke der organischen Synthese. Dieser Aktivierungsansatz, der an das Z-Schema der Photosynthese angelehnt ist, folgt damit der Idee einer künstlichen Photosynthese. Als konkretes Anwendungsbeispiel liegt dieser Arbeit ein photokatalytischer Zyklus zugrunde, in dem die verschiedenen angeregten Zustände des organischen Farbstoffs Rhodamin 6G (Rh6G) als reagierende Zustände agieren. Hier werden die einzelnen involvierten Reaktionsschritte dieses Zyklus auf der Ebene einzelner reagierender Moleküle schrittweise mechanistisch nachvollzogen und quantifiziert. Mit dem experimentellen Ansatz der Fluoreszenzkorrelationsspektroskopie (FCS) wird zunächst der Einfluss verschiedener Reaktionsparameter auf die Ausgangs- und Zielzustände des ersten stattfindenden photoinduzierten Elektronentransfer Schrittes (PET) parametrisiert. Schließlich wird die Reaktionsdynamik des geschlossenen Zyklus anhand einzelner, durch DNA-Doppelstränge immobilisierte Moleküle quantifiziert. Damit verkörpern die hier gezeigten Experimente eine Modellreaktion, in der eine chemische Transformation auf der Ebene einzelner reagierender Moleküle und Photonen beobachtet wird.

## Detektion photokatalytischer Aktivität aus der Einzelmolekülfluoreszenz organischer Farbstoffe





# Detektion photokatalytischer Aktivität aus der Einzelmolekülfluoreszenz organischer Farbstoffe



## Dissertation

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

der Fakultät für Physik

der Universität Regensburg

vorgelegt von

**Josef Michael Haimerl**

aus Wald

im Jahr 2018



Das Promotionsgesuch wurde am 28.06.2018 eingereicht.

Die Arbeit wurde von Prof. Dr. John Lupton angeleitet.

Prüfungsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. Ferdinand Evers

1. Gutachter: Prof. Dr. John M. Lupton

2. Gutachter: Prof. Dr. Burkhard König

weiterer Prüfer: Prof. Dr. Jascha Repp

Das Promotionskolloquium hat am 09.11.2018 stattgefunden.



ΑΚΤΙΣ ΑΕΛΙΟΥ ΚΑΛΛΙΣΤΟΝ ΦΑΟΣ

Strahl der Sonne, schönstes Licht

Sophokles, Antigone



# Inhalt

1	Einleitung .....	1
2	Photophysikalische und photochemische Grundlagen.....	15
2.1	Beschreibung photoaktiver organischer Moleküle .....	15
2.1.1	Aufbau organischer Farbstoffmoleküle.....	16
2.1.2	Photophysikalische Interaktionen in organischen Molekülen.....	21
2.2	Grundlagen der Photoredoxkatalyse.....	28
2.2.1	Thermodynamische Betrachtung des photoinduzierten Elektronentransfers.....	32
2.2.2	Mikroskopische Betrachtung des photoinduzierten Elektronentransfers.....	37
3	Experimentelle Methoden .....	47
3.1	Herstellung von Einzelmolekülproben .....	47
3.1.1	Versuchte Immobilisierung von Rhodamin B mit Click-Chemie.....	48
3.1.2	Immobilisierung an Doppelstrang DNA .....	50
3.1.3	Proben für diffusionsbasierte Fluoreszenzspektroskopie in Lösung.....	52
3.2	Konfokale Mikroskopie .....	53
3.2.1	Messungen an immobilisierten Molekülen .....	56
3.2.2	Diffusionsbasierte Einzelmolekülmessungen .....	58
3.3	Diskussion der experimentellen Methoden .....	61
4	Fluoreszenzkorrelation als Analysemethode .....	63
4.1	Grundlagen der Fluoreszenzkorrelation .....	64
4.2	Korrelationsspektroskopie an einzelnen immobilisierten Molekülen .....	70
4.3	Diffusionsbasierte Korrelationsspektroskopie.....	75
4.4	Zeitkorreliertes Einzelphotonenzählen .....	77
4.5	Diskussion der Analysemethoden .....	79
5	Experimentelle Ergebnisse.....	81
5.1	Mechanismen der photokatalytischen Radikalbildung in Rhodamin 6G .....	81
5.1.1	Einfluss von Ascorbinsäure als Elektronendonator .....	84
5.1.2	Einfluss des Lösemittels und der Wahl des Reduktionsmittels.....	88
5.1.3	Einfluss des pH-Werts auf angeregte Zustände .....	91
5.1.4	Einfluss des pH-Werts auf den photoinduzierten Elektronentransfer .....	93
5.1.5	Beschreibung des Redoxsystems Ascorbinsäure und Methylviologen.....	95
5.1.6	Zusammenfassung der Diffusions-FCS Experimente .....	100

5.2	Einzelmolekül-Photokatalyse mit Rhodamin 6G .....	102
5.2.1	Das Prinzip des konsekutiven photoinduzierten Elektronentransfers .....	102
5.2.2	konPET-Zyklen im Einzelmolekülexperiment.....	105
5.2.3	Kontrollmessungen.....	109
5.2.4	Variation der Parameter .....	111
5.2.5	Zusammenfassung der Einzelmolekülexperimente.....	113
6	Zusammenfassung der wichtigsten Grundlagen, Aspekte und Ergebnisse .....	115
7	Diskussion.....	121
7.1	Der Aspekt der Einzelmolekül-Photokatalyse.....	121
7.2	Ergebnisse im Kontext verwandter Literatur.....	122
7.3	Einfluss auf das mikroskopische Bild der Photoredoxkatalyse.....	124
7.4	Weitere Fragen, Experimente und theoretische Ansätze zu konPET .....	127
8	Ausblick .....	131
	Literatur .....	137
	Herstellung der an DNA immobilisierten Rh6G Proben.....	148
	Protokoll zur versuchten Immobilisierung von RhB.....	150
	Gaschromatogramme der Reaktion in Abbildung 5.12.....	152
	Abkürzungen .....	154
	Publikationen.....	156
	Konferenzen .....	156
	Graduiertenkolleg GRK 1626, Chemische Photokatalyse .....	156
	Danke .....	157



## 1 Einleitung

Seit jeher ist es das Bestreben der Menschheit, die frei verfügbare Energie unserer Erde für sich nutzbar zu machen. Licht ist dabei als Energiequelle zwar so alt wie das Leben selbst, allerdings blieb eine aktive Nutzung als Antriebskraft lange verschlossen. So waren die ersten naturbetriebenen Maschinen Mühlen, die entweder von Wasser oder Wind angetrieben wurden. Die erste Erscheinung von Wasser- und Windmühlen lässt sich dabei auf das 3. Jh. n. Chr., sowie auf das 12. Jh. n. Chr. datieren.[1] Ohne hier zu weit in die Archäologie und Anthropologie abzuschweifen ist die erste denkbare Nutzung von Sonnenlicht eher eine unbewusste, in Form von Wärme, oder als Lichtquelle für pflanzliches Wachstum. Als erste bewusste Anwendung von Sonnenlicht kommt allenfalls die zufällig entdeckte Fokussierung in Brenngläsern in Frage, um damit Feuer zu entfachen. Als Pioniere einer Nutzung von Sonnenlicht als technische Energiequelle können so Alexandre Becquerel und Giacomo Ciamician betrachtet werden. Becquerels Experimente zum photoelektrischen Effekt im Jahr 1839, bei denen er feststellte, dass der zwischen zwei Elektroden fließende Strom bei Beleuchtung größer wird als im Dunkeln, sind die Grundlage der Photovoltaik. Im ausgehenden 19. und Anfang des 20. Jahrhundert, also in einer Zeit, in der die industrielle Revolution fossile Brennstoffe als universelle Energiequelle für sich entdeckte, machte Ciamician erste Experimente dazu, wie Sonnenlicht als Triebkraft chemischer Reaktionen genutzt werden kann. Damit legte Ciamician den Grundstein der modernen Photochemie. Sein im Jahr 1912 in Science erschienener Artikel: „The Photochemistry of the Future“,[2] in der er auf die zivilisatorischen Vorzüge der direkten Solarenergienutzung gegenüber der Kohleverbrennung hinweist, ist wohl die ideologische Urvision einer von regenerativen und ökologisch sauberen Energie-

quellen angetriebenen, modernen Welt. Während die Photovoltaik, auch durch die Arbeiten Einsteins zum lichtelektrischen Effekt, im Laufe des 20. Jh. eine stetige Weiterentwicklung erfuhr, dauerte es bis in die 60er und 70er Jahre, bevor eine erste wissenschaftliche Renaissance Ciamicians Idee einsetzte, die zunächst wenig beachtet in ihren Kinderschuhen stecken blieb.[3,4]

Heute, zu Beginn des 21. Jh., gibt es einen breiten gesellschaftlichen Konsens darüber, dass in Anbetracht der Auswirkungen der extensiven Ausbeutung fossiler Brennstoffe, regenerative und ökologisch saubere Energieträger unsere Zukunft sein müssen. Das Grundprinzip der aktiven Nutzung von Wind und Wasser hat sich im Laufe der Epochen wenig verändert. So ist über diese Energiequellen hinweg die Photochemie neben der Photovoltaik eines der wichtigsten modernen Forschungsfelder, wenn es darum geht Lösungen für die so genannte Energiewende zu finden.

Der Grundgedanke einer modernen Photochemie lässt sich dabei in dreierlei Weise verstehen. Erstens beschreibt sie den fundamentalen Ansatz, die Energie von Licht als Triebkraft chemischer Reaktionen zu nutzen. Ein Aspekt dieser Bestrebung ist es, zweitens, Schritt für Schritt bekannte Reaktionsmechanismen, die oft auf energetisch aufwändiger, thermischer Aktivierung basieren, durch ökologisch sauberere Reaktionen zu ersetzen. Und drittens hat Photochemie dabei immer auch versucht, sich konkrete Abläufe der Natur als Lehrmeister zu nehmen. So nimmt beispielsweise die künstliche Photosynthese das Vorbild des archetypischen biologischen Prozesses schlechthin, und überträgt ihn auf das Reagenzglas.

Ein Zusammenschluss verschiedener deutscher Wissenschaftsakademien schreibt im Mai 2018 in einer Stellungnahme zum Forschungsstand, den wissenschaftlich-technischen Herausforderungen und Perspektiven der künstlichen Photosynthese:[5]

„Die Energieversorgung umwelt- und klimafreundlich zu gestalten, ist eine der größten gesellschaftlichen und wissenschaftlichen Herausforderungen unserer Zeit. Einen möglichen Beitrag hierzu könnte die Künstliche Photosynthese leisten. Bei der Photosynthese handelt es sich um einen Prozess, bei dem unter alleiniger Nutzung von Sonnenlicht als Energiequelle chemische Energieträger und organische Wertstoffe produziert werden. Die Forschung zur Künstlichen Photosynthese sucht nach entsprechenden Wegen, Brenn- und Wertstoffe zu erzeugen, um fossile Rohstoffe künftig zu ersetzen. Damit könnte die Künstliche Photosynthese einen wichtigen Baustein zur Umsetzung der Energiewende darstellen.“

In ihren Empfehlungen an die Politik, Wissenschaft, Wirtschaft und Gesellschaft kommt diese Stellungnahme zu dem Schluss, dass „die breit angelegte Grundlagenforschung zur nachhaltigen Brenn- und Wertstoffproduktion fortzuführen und auszubauen“ ist. Weiter heißt es darin:

„Die Forschung zur nachhaltigen Brenn und Wertstoffproduktion findet in Deutschland in zahlreichen Einzelprojekten und interdisziplinären Forschungsgruppen statt. Je nach Projekt widmen sich die Forscherinnen und Forscher unterschiedlichen Fragestellungen: Sie untersuchen beispielsweise neue Lichtabsorber und entwickeln Katalysatoren sowie Verfahren der Synthetischen Biologie. In anderen Projekten wird etwa erforscht, wie sich CO<sub>2</sub> zur Kunststoffproduktion nutzen lässt, wie Pilotanlagen gebaut und gesteuert werden könnten oder wie

sich nachhaltige Stoffzyklen ökonomisch modellieren lassen. Diese Forschungsvielfalt ist sinnvoll und sollte beibehalten werden. Auf diese Weise könnte die Grundlagenforschung wissenschaftlich-technische Innovationen, die als „Game Changer“ wirken, möglich machen.“

In diesem Kontext der konkreten interdisziplinären Forschungsvielfalt zwischen Physik und Chemie ist diese Arbeit im Rahmen der Graduiertenschule für chemische Photokatalyse angesiedelt. Dabei werden anhand der Fluoreszenz einzelner Moleküle Rückschlüsse auf deren photokatalytische Aktivität, und damit den Elektronentransfer innerhalb eines photochemischen Beispielsystems gezogen.

Aufgrund des interdisziplinären Kontexts dieser Arbeit befassen sich die nächsten Absätze zunächst mit den relevanten Ansätzen der Photoredoxkatalyse als eine Form der künstlichen Photosynthese, und damit der chemischen Motivation.

Biologische Photosynthese benutzt die Energie sichtbaren Lichts zur Oxidation von Wasser. Dabei werden kumulativ insgesamt vier Photonen absorbiert, um Wasser in Sauerstoff, Protonen und Elektronen aufzuspalten.[6,7] Neben dem eigenständigen Forschungszweig der photokatalytischen Wasserspaltung,[8–11] der dem Prozess der Photosynthese direkt nachempfunden ist, hat sich in den letzten Jahrzehnten die Photoredoxkatalyse mit sichtbarem Licht zu einer im Grundprinzip mit der Photosynthese verwandten Methode der organischen Synthese entwickelt.[6,12–14]

Biologische Photosynthese beschreibt die alleinige Nutzung von Sonnenlicht als Energiequelle für chemische Reaktionen innerhalb pflanzlicher Organismen. Photokatalyse ist hier einer der Photosynthese übergeordneter Begriff, unter dem prinzipiell durch Licht ausgelöste Reaktionen zusammengefasst sind. Photoredoxkatalyse beschreibt schließlich Reaktionen, die durch Licht ausgelöst, und bei denen Elektronen zwischen den Reaktionspartnern ausgetauscht werden. Die Energie von vor allem sichtbarem Licht soll also in chemische Energie umgewandelt werden, um so einen Elektronentransfer zwischen Reaktionsteilnehmern in Gang zu setzen. Dabei werden sogenannte Photokatalysatoren eingesetzt, die als Bindeglied zwischen der Energiequelle Licht und dem chemischen Elektronentransfer zu verstehen sind. Werden Photokatalysatoren mit Licht angeregt, so kann im angeregten Zustand ein Elektronentransfer stattfinden, wodurch eine Umwandlung von optischer Energie in chemische Energie vollzogen wird. Letztlich ist die organische Synthese ein Zweig der organischen Chemie, also der Chemie von Molekülen mit einem oder mehreren Kohlenstoffatomen, die sich mit der Herstellung von eben solchen Molekülen befasst.

Ein Schlüsselschritt bei der Synthese von organischen Naturstoffen, Pharmazeutika oder funktionalen Materialien ist das Einbetten von aromatischen oder heteroaromatischen Molekülsegmenten in molekulare Gerüste. Aromaten und Heteroaromaten sind dabei Moleküle, die mindestens ein geschlossenes Ringsystem von C-Atomen, bzw. darüber hinaus ein oder mehrere Heteroatome, wie etwa Sauerstoff oder Stickstoff enthalten. Eine mögliche Art von katalytischen Reaktionen, die in diesem Zusammenhang dazu benutzt werden kann, um aromatische Moleküle zu verbinden ist beispielsweise die Ullmann-Kopplung.[15] Diese beschreibt eine klassische, thermisch aktivierte Reaktion, die Metalle wie etwa Kupfer oder Silber als Katalysator benutzt. Ein auch für die Physik relevantes Anwendungsbeispiel hierfür ist etwa

die Synthese von kohlenstoffbasierten Nanobändern auf Silber Oberflächen.[16] Im Kontext der organischen Synthese haben sich vor allem Methoden etabliert, die auf der photokatalytischen Aktivierung von Übergangsmetallkomplexen mit einem Photon basieren.[6,12,17] Beispielfähige Elemente, die hierbei zur Verwendung kommen, sind etwa Iridium oder Ruthenium.

Nun gibt es verschiedene Ansatzpunkte, die Arbeiten in der organischen Synthese dahingehend motivieren, Photoredoxkatalyse über Metallkomplexe hinaus weiterzuentwickeln. So ist es beispielsweise grundsätzlich verboten, Metalle in den letzten beiden Syntheseschritten zu verwenden, wenn das produzierte Material später für pharmazeutische Zwecke getestet werden soll. Darüber hinaus ist die Arbeit mit Metallkomplexen aufgrund der Verwendung von äußerst selten vorkommenden Elementen überaus kostenintensiv und ökologisch fragwürdig. Eine mechanistische Motivation, Übergangsmetalle in der Synthese zu ersetzen, liegt darin, die energetische Limitierung, die die Absorption von nur einem sichtbaren Photon mit sich bringt, zu überwinden.[6,17] Dabei ist die Energie, die durch die Anregung mit einem sichtbaren Photon für nachfolgende Redoxchemie bereitgestellt werden kann zunächst durch die Energie des absorbierten Photons selbst limitiert.

Die Energie eines blauen Photons der Wellenlänge von 440 nm beträgt etwa 2,8 eV. Dieser Wert definiert also eine theoretische obere Schranke des Energieunterschieds zwischen einem Elektronenspender und einem Elektronenakzeptor, der durch die Absorption dieses Photons überwunden werden kann. Da allerdings ein Teil der zugänglichen Energie in Form von Interkombination, oder vibronischer Reorganisation photoangeregter Zustände über nichtradiative Prozesse verloren geht, liegt die experimentelle Grenze bei einem Reduktionspotential von etwa -2,0 V.[6,17] Werden nun als konkretes Beispiel einer heteroaromatischen Molekülgruppe Halogenaromaten betrachtet, so können auf diesem Weg lediglich Iodbenzol basierte Moleküle reduziert werden.[18] Eine Reduktion energetisch höher liegender Verbindungen, etwa in Brombenzol basierten Molekülen, ist damit nicht möglich.[18]

Aus all diesen Gründen hat sich vor allem innerhalb der letzten zehn Jahren ein Zweig der organischen Synthese damit beschäftigt, Metallkomplexe in immer mehr Reaktionen mit sichtbarem Licht vor allem durch organische Farbstoffe als Photokatalysatoren zu ersetzen, und deren Anwendungsbereich stetig zu erweitern.[19–22] Organische Farbstoffe sind Moleküle, die nahezu ausschließlich aus aromatischen Kohlenwasserstoff-Verbindungen bestehen. Stoffe, die in der organischen Synthese als Katalysator eingesetzt werden, besitzen zwar oft auch Heteroatome, jedoch keine seltenen Übergangsmetalle mehr. So sind sie einerseits kommerziell um ein Vielfaches günstiger, und können daneben auch in den letzten Schritten einer pharmazeutischen, synthetischen Funktionalisierung eingesetzt werden.

Um zu verstehen, wie mit organischen Farbstoffen auch die energetische Limitierung der Absorption nur eines Photons überwunden werden kann, müssen die initiiierenden Abläufe der Photokatalyse etwas näher betrachtet werden. Absorbiert ein Photokatalysator in seinem Grundzustand Licht, so kann dieser in einen angeregten Zustand überführt werden. Später wird im Kapitel photophysikalische und photochemische Grundlagen erläutert, dass angeregte Zustände immer bessere Partner für einen Elektronentransfer sind als molekulare Grundzustände. Wird also ein beliebiger Photokatalysator mit Licht angeregt, so kann vom angeregten

Zustand aus ein Elektronentransfer stattfinden. Hierdurch kann ein sogenannter Radikalzustand gebildet werden, der durch ungepaarte Valenzelektronen im Molekül charakterisiert ist.

Ohne darauf zu weit einzugehen zeigt sich an dieser Stelle, dass die Photochemie und die organische Photovoltaik nicht nur in ihrem Ansatz, sondern auch in ihren Methoden miteinander verwandte Forschungsgebiete sind. In beiden Fällen werden unter anderem Moleküle benutzt, die nach ihrer Anregung mit Licht einen Elektronentransfer vollziehen. In der Photovoltaik werden die durch Anregung zunächst entstandenen Ladungspaare Exzitonen genannt. Separiert sich dann ein Ladungspaar durch weiteren Ladungstransfer entlang eines Bauteils, so kann letztlich ein elektrischer Strom erzeugt werden. Passiert in der Photochemie ein Elektronenaustausch mit dem Exziton, so werden die entstandenen Zustände Radikale genannt, die als Anknüpfungspunkt für weitere chemische Prozesse dienen. So ist es nicht verwunderlich, dass sich einige der später beschriebenen Materialsysteme und Elektronen- oder Energietransferprozesse auch in der Photovoltaik in der Form von farbstoffbasierten oder mit Silizium kombinierten Solarzellen wiederfinden.[23,24]

Soll in chemischen Reaktionen mit sichtbarem Licht die energetische Einschränkung, welche die Absorption von einem Photon mit sich bringt, überwunden werden, so kann nicht einfach nach Stoffen gesucht werden, deren angeregte Zustände energetisch beliebig hoch liegen, da dadurch schließlich der sichtbare Bereich verlassen werden würde. Vielmehr liegt das Ziel der Forschung dazu darin, die Energie von zwei sichtbaren Photonen zu akkumulieren. Es müssen also Molekülzustände gefunden werden, die durch die Absorption zweier Photonen erreicht werden können.

Ein wichtiger Punkt bei der Betrachtung verschiedener energetischer Molekülzustände ist deren Spin-Multiplizität. Dabei werden antiparallele Orientierungen als Singulett und parallele Orientierungen als Triplett bezeichnet. Der molekulare Grundzustand in organischen Farbstoffen ist meist ein Singulett-Zustand. Aus den optischen Auswahlregeln der Interaktion zwischen Licht und Materie folgt, dass ein Singulett-Grundzustand nur in einen angeregten Singulett-Zustand überführt werden kann. Die Energielücke zwischen dem Grundzustand und dem ersten angeregten Singulett-Zustand typischer organischer Farbstoffe liegt dabei im sichtbaren bis ultravioletten Bereich, zwischen 300 nm und 600 nm.[25]

Soll vom molekularen Grundzustand aus die Energie zweier Photonen gleichzeitig aufgenommen werden, so sind dafür zunächst geeignete, meist höher angeregte Zielzustände innerhalb der Singulett-Mannigfaltigkeit notwendig. Es gibt Arbeiten dazu, wie Zwei-Photonen-Absorption innerhalb verschiedener Farbstoffmolekülen zu verstehen ist, und wie Moleküle gezielt hinsichtlich der gleichzeitigen Absorption zweier Photonen entwickelt werden.[26] Hierbei gibt es allerdings einige grundsätzliche, konzeptionelle Einschränkungen, die eine Anwendung von gleichzeitiger Zwei-Photonen-Absorption innerhalb der organischen Synthese erschweren. Der gewichtigste Punkt ist dabei, dass die gleichzeitige Zwei-Photonen-Absorption quadratisch von der Intensität des Anregungslichts abhängt. Aus diesem Grund wird eine gleichzeitige Zwei-Photonen-Absorption nur mit intensiven Laserstrahlen, insbesondere von fokussierten Pulslasern beobachtet, die für Momente sehr hohe Photonendichten erzeugen.[26] Für die organische Synthese, in der typischerweise ein Ensemble an Molekülen mit LEDs angeregt wird, eignet sich dieser Ansatz also nicht.

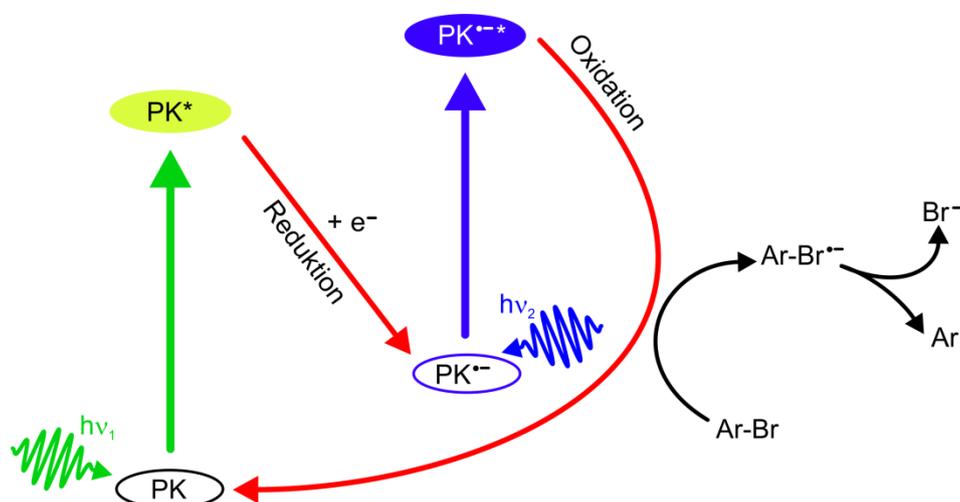
Gehen nach der Absorption eines Photons angeregte Singulett-Zustände durch Interkombination in Triplett-Zustände über, so sind diese meist langlebiger als Singulett-Zustände. Dadurch wird auch eine nichtkohärente Anregung mit einem zweiten Photon möglich. Allerdings liegt das Absorptionsspektrum von Triplett-Zuständen photokatalytisch aktiver, organischer Moleküle meist im infraroten Bereich.[27] Somit ist einerseits eine direkte Anregung dieser Zustände mit sichtbarem Licht schwer umzusetzen, und andererseits der Energiegewinn zu klein, um nennenswert zu photokatalytischen Reaktionen beizutragen.

Ein möglicher Ansatz, um auch mit Triplett-Zuständen organischer Farbstoffe zusätzliche Energie zu gewinnen, ist in der Arbeit „Application of Visible-to-UV Photon Upconversion to Photoredox Catalysis: The Activation of Aryl Bromides“ von Michal Majek et al. aus dem Jahr 2015 beschrieben.[28] Dort wird gezeigt, wie durch die intermolekulare Annihilation zweier Triplett-Zustände ein energetisch höher liegender Singulett-Zustand gebildet wird, von dem aus eine Reduktion von Bromidaromaten stattfinden kann. Hierbei ist es wichtig zu erwähnen, dass auch bei dieser Methode Laserlicht als Anregungsquelle verwendet wird, und an einer Reaktion immer zwei angeregte Katalysatormoleküle beteiligt sind.

Einen intramolekularen Ansatz, um die Energie zweier Photonen inkohärent zu akkumulieren, beschreibt der in dieser Arbeit untersuchte, und von Indrajit Ghosh, Tamal Ghosh et al. im Jahr 2014 veröffentlichte, konsekutive photoinduzierte Elektronentransfer (konPET).[6] Dieser Mechanismus ist durch das Z-Schema der biologischen Photosynthese inspiriert, welches zu diesem Zeitpunkt zwar bereits zur Photooxidation von Wasser benutzt wurde,[29] jedoch noch keine Anwendung auf die Zwecke der organischen Synthese gefunden hat. Kurz beschreibt das Z-Schema der biologischen Photosynthese die zweistufige Anregung zunächst des Photosystems II (PSII) und dann des Photosystems I (PSI). Dabei wird der angeregte Zustand des Pigments im PSII, welches sein Absorptionsmaximum bei 680 nm hat über mehrere Oxidations- und Reduktionsschritte in das Pigment des PSI umgewandelt. Dieses kann erneut angeregt werden und so weitere Redoxprozesse antreiben. Da das Pigment des PSI sein Absorptionsmaximum bei 700 nm hat, wird so nicht nur die Energie von zwei Photonen aufgenommen, sondern zudem der aktive Absorptionsbereich des Gesamtsystems im Grünen erweitert.[30]

Konkret beschreibt der in Abbildung 1.1 dargestellte konPET-Zyklus nun einen katalytischen Kreislauf mit zwei aufeinander folgenden photoinduzierten Elektronentransfers (PET). Durch den ersten PET wird aus dem Grundzustand des Photokatalysators (PK) dessen Radikalanion  $PK^{\bullet-}$  gebildet. Der zweite, und für die Anwendung in der Synthese entscheidende Schritt beschreibt die weitere Anregung des zuvor gebildeten Radikals. Das hier gezeigte Radikalanion  $PK^{\bullet-}$  bezeichnet dabei den molekularen Zustand mit einem überschüssigen ungepaarten Elektron. Im Gegensatz zu Triplett-Zuständen, die zwar auch stabil genug sein können, um eine inkohärente Akkumulation zweier Photonen zu ermöglichen, ist das Absorptionsspektrum von Radikalanionen meist hypsochrom ins Blaue verschoben. Dadurch ergibt sich einerseits eine Selektivität zwischen der Anregung aus dem Grundzustand und dem Radikalzustand. Andererseits verspricht die Absorption von blauem Licht einen signifikanten Energiegewinn, der für bisher nicht zugängliche photokatalytische Prozesse genutzt werden kann. So beschreibt die Arbeit von Ghosh, Ghosh et al.[6] die erste photokatalytische Reduktion von Bromidaro-

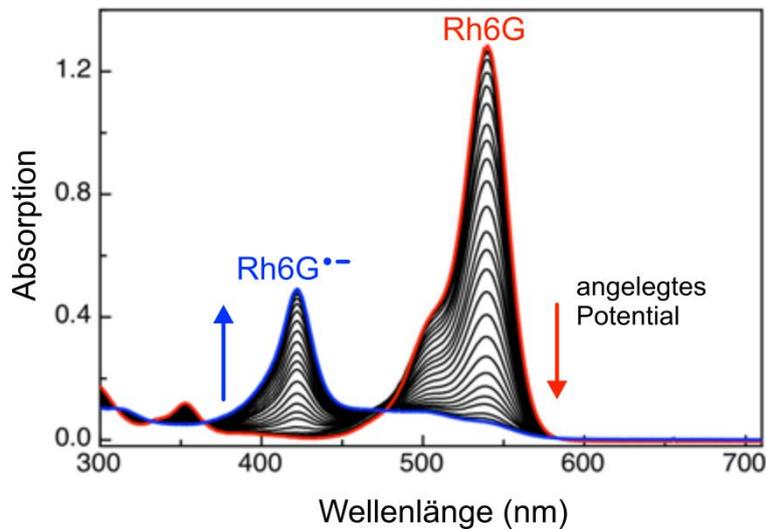
maten durch hochreaktive, angeregte Radikalzustände. Im Vergleich zu den bisher möglichen -2 V kann nun experimentell ein Reduktionspotential von etwa -2,4 V erreicht werden. Damit wurde gezeigt, dass Photokatalyse mit sichtbarem Licht als rückstandslosem Reaktionsteilnehmer ein mächtiges Werkzeug der organischen Synthese ist, das metallbasierte Komplexe schrittweise ersetzen kann, oder zumindest deren Anwendung ergänzt und erweitert.[6,17,31]



**Abbildung 1.1: Schematische Darstellung des konPET-Zyklus mit einem organischen Photokatalysator (PK).** Der Prozess beschreibt im ersten Schritt die Bildung des Katalysatorradikals durch photoinduzierten Elektronentransfer. Im zweiten Schritt kann dieses Radikal weiter angeregt werden. Der angeregte Radikalzustand besitzt genug chemische Energie, um in einem zweiten photoinduzierten Elektronentransfer Bromidaromaten (Ar-Br) zu reduzieren und dadurch das Bromidion vom Aromat abzuspalten.[nach 6]

Ein organisches Beispielmolekül, dessen Anwendung im Rahmen des konPET-Mechanismus in dieser Arbeit näher untersucht wird ist Rhodamin 6G (Rh6G). Rh6G ist ein unter anderem als Laserfarbstoff verwendeter, weit verbreiteter Xanthen Farbstoff.[32,33] Wichtig für die hiesige Anwendung ist, dass nach einer ersten Photoanregung und Interaktion mit einem Elektronendonator ein stabiles Radikalanion gebildet werden kann.[32,34,35] Die in Abbildung 1.2 gezeigten Absorptionsspektren von Rh6G im Grundzustand und im Radikalanion unterscheiden sich mit Maxima bei 530 nm und 420 nm signifikant voneinander. Dadurch können die verschiedenen reagierenden Zustände photoselektiv erzeugt und angeregt werden.[17,31,34,35]

Den Kern der chemischen Motivation dieser Arbeit bildet also ein photokatalytischer Prozess, der in seiner Grundidee an die Mechanismen der biologischen Photosynthese angelehnt ist, und darüber hinaus das Anwendungsgebiet der organischen Photoredoxkatalyse deutlich erweitert. Nun zeigen die Experimente der organischen Synthese zwar, dass der erdachte chemische Mechanismus zu beobachtbaren Produkten führt. Dabei bleiben allerdings einige mikroskopische Schritte unklar, oder bedürfen einer näheren Untersuchung. So liegt ein Bestreben dieser Arbeit darin, den Mechanismus des konPET-Prozesses klar nachzuvollziehen und besser zu verstehen.



**Abbildung 1.2: Absorptionsspektren von Rh6G im Grundzustand (GZ) und Radikalanion.** Die aus [31] entnommenen Spektren sind Resultat von Spektroelektrochemie von Rh6G in DMSO. Dabei wird an eine Arbeitselektrode in der Probenlösung ein zunehmendes Potential angelegt. Gleichzeitig dazu werden in festen Abständen Absorptionsspektren aufgenommen. Mit zunehmendem Potential nimmt die Absorption von Rh6G im GZ ab, während die Absorption des Radikals zunimmt.

Geht es darum, chemische Reaktionen zu planen oder mechanistisch nachzuvollziehen, so gibt es vor allem in Bezug auf die Anwendung in der Synthese einige etablierte Methoden, deren Ziel es ist, zunächst die charakteristischen Eigenschaften der verwendeten Substanzen, und im Weiteren den konkreten Ablauf einer Reaktion näher zu untersuchen. Beispiele dafür sind etwa die Aufnahme statischer Absorptions- und Emissionsspektren,[31,34] zeitaufgelöste transiente Absorptionsspektroskopie,[36–38] gepulste Radiolyse,[39,40] oder auch elektrochemische Voltametrie,[37,41] sowie Elektron-Spin-Resonanz.[34] Rh6G ist wohl einer der am weitesten verbreiteten organischen Farbstoffe, wodurch sich für alle soeben genannten mechanistischen Methoden Arbeiten finden, in denen dieser Farbstoff untersucht wurde. So sind die photophysikalischen und photochemischen Eigenschaften von Rh6G, wie etwa das Absorptions- und Emissionsspektrum, die Fluoreszenzlebensdauer, die Singulett-Triplett-Übergangsrate, die Triplett-Lebensdauer, das Absorptionsspektrum des Radikalanions, oder die Reduktionspotentiale verschiedener Zustände, etc. durch die eine oder andere dieser Methoden bereits mindestens einmal bestimmt worden. Kurzum, isoliert betrachtet, ist Rh6G ein Material, dessen für die photokatalytische Anwendung entscheidenden Eigenschaften größtenteils bekannt sind. Wie sich die Ergebnisse dieser Arbeit in den Kontext der einschlägigen Literatur einfügen, wird in der abschließenden Diskussion noch einmal aufgegriffen.

Bei der Quantifizierung photokatalytischer Abläufe haben sich vor allem Methoden der zeitaufgelösten, transienten Absorptionsspektroskopie (TA) etabliert. Die TA ist in ihrem Grundprinzip ein Anregungs-Abfrage Experiment, bei dem das zu untersuchende System zunächst selektiv optisch gepumpt, und daraufhin die resultierende Absorption des Systems spektral breit abgefragt wird. Es gibt einige Beispiele, in denen dieser Ansatz benutzt wird, um die Quantenausbeute oder den Mechanismus von Reaktionen mit verschiedenen involvierten Zuständen aufzulösen.[36,38,42]

In Bezug auf die Photoredoxkatalyse geht es dabei immer auch darum, Elektronentransferprozesse nachzuvollziehen. So kann die photoinduzierte Bildung eines Radikalzustands durch einen ersten Elektronentransfer oft mit Hilfe von TA quantifiziert werden. Der konPET-Prozess beruht allerdings auch darauf, dass die eigentliche chemische Umsetzung eines Substrats erst bei einem zweiten Elektronentransfer stattfindet, der vom Radikalzustand ausgeht. Im Kontext dieser Art von Reaktionen schreiben Eberhard Riedle und Matthias Wenninger in ihrem Buchkapitel „Time resolved spectroscopy in photocatalysis“ sinngemäß:[38] „Da der Ausgangspunkt solcher Reaktionen nicht mehr durch einen ersten Pump-Lichtpuls definiert wird, ist zeitaufgelöste Spektroskopie in dieser Situation nicht das perfekte Werkzeug, um die konkrete Interaktion mit dem chemischen Substrat zu untersuchen.“ Den zweiten Elektronentransfer mit TA nachzuvollziehen halten sie für experimentell „sehr viel herausfordernder“ als die Beobachtung des ersten Reduktionsschritts. Ein beispielhafter Aspekt, der hierbei eine Rolle spielt, ist es den zu untersuchenden hoch reaktiven Radikalzustand innerhalb der meist recht umfangreichen experimentellen Aufbauten ausreichend lange zu stabilisieren.

Grundsätzlich haben die zuvor erwähnten Analysemethoden eine bedeutende Gemeinsamkeit. Sie betrachten allesamt immer ein reagierendes Ensemble. In ihrem Ansatz entsprechen sie so zwar dem Bestreben der organischen Synthese, eine möglichst große Konversion und damit möglichst viel Produktmaterial zu erzielen. Auch für Prozesse wie der zuvor erwähnten Triplett-Triplett-Annihilation, die ohnehin die Interaktion mehrerer Katalysatormoleküle voraussetzt, scheinen ensemblebasierte Methoden logisch. Darüber hinaus, dass eine mechanistische Untersuchung des konPET-Prozesses experimentell herausfordernd ist, sollte noch ein grundsätzlicher Aspekt photokatalytischer Prozesse bedacht werden. Obwohl Reaktionen in der Synthese immer auf der Skala eines Ensembles durchgeführt werden, sind die kleinsten reagierenden Einheiten doch immer einzelne Moleküle. Besonders hier, bei konPET, ist ein einziges Katalysatormolekül ausreichend, um den gesamten Reaktionszyklus zu beschreiben. Somit ist es einleuchtend, dass auch spektroskopische Methoden auf der Ebene einzelner Moleküle einen klaren mechanistischen Einblick auf die Abläufe der Photoredoxkatalyse geben können. Und das vor allem im Kontext von konPET, der über die konsekutive Reaktion eines einzelnen Katalysatormoleküls hinaus ja auch die katalytische Verwendung zweier einzelner Photonen beschreibt.

Das natürliche Ziel der organischen Synthese mit sichtbarem Licht ist es, Reaktionen mit günstigen Farbstoffen auf einer möglichst großen Skala ablaufen zu lassen, um damit auch eine ökologisch sauberere Alternative zu bisherigen Reaktionen zu bieten. Wenn es dabei nun darum geht, mechanistische Abläufe zu beleuchten und dadurch auch katalytische Effizienz zu erhöhen, haben Einzelmolekültechniken bisher keine große Rolle gespielt.[43]

Einzelmolekülchemie in einem eigentlichen Sinn, eine chemische Reaktion auf der Ebene eines einzelnen Moleküls durchzuführen, beschränkt sich größtenteils auf eher in der Physik angesiedelte Experimente. Darin werden einzelne Atome und Moleküle meist unter Vakuum auf eine metallische Unterlage aufgebracht und dann durch Rastersondenmikroskopie hinsichtlich ihrer strukturellen und elektronischen Eigenschaften untersucht.[44,45] Werden etwa Rastertunnel- (STM) und Rasterkraftmikroskopie (AFM) kombiniert, so kann einerseits der elektronische Transport durch einzelne Moleküle,[46,47] als auch die mikroskopische räumli-

che Reorganisation in einzelmolekularen chemischen Reaktionen aufgelöst werden.[48] Die zuvor bereits erwähnte Ullmann-Kopplung von Halogenaromaten kann in diesem Zusammenhang dazu benutzt werden, um mit STM den Ablauf einer chemischen Katalyse *in situ* nachzuvollziehen.[15,16,49] Diese Art Chemie zu betreiben liegt zwar fernab dessen, wie Chemie etwa in der organischen Synthese abläuft, jedoch werden in der späteren Diskussion Denkanstöße dazu gegeben, wie sich beide Ansätze möglicherweise ergänzen können.

Bereits in den 70er Jahren wurden erste experimentelle Techniken entwickelt, die in ihrem Grundprinzip, Moleküle in Lösung zu betrachten, dem Ansatz einer synthetischen Reaktion ähnlich sind. Durch die dabei gewählten, im Vergleich zur Synthese sehr niedrigen Konzentrationen wird zudem die Betrachtung der Dynamik einzelner Moleküle ermöglicht.[50–53] Diese Methoden beruhen darauf, dass die Fluktuationen der Fluoreszenzintensität einzelner Moleküle mit deren photophysikalischen Eigenschaften oder einer chemischen Kinetik verknüpft werden kann. Allgemein wird dabei von Fluoreszenzkorrelation gesprochen. So sind Einzelmolekültechniken oft fluoreszenzspektroskopische Methoden, deren Observable entweder das Emissionsspektrum oder die Dynamik des emittierten Photonenstroms selbst ist.[54]

In aktuellen Arbeiten im Kontext der Photokatalyse, in denen Fluoreszenzspektroskopie benutzt wird, liegt der hauptsächliche Fokus darin, die räumliche und zeitliche Heterogenität von Reaktionen aufzulösen. Einige Ansätze befassen sich hierbei damit, die katalytische Aktivität von Halbleiteroberflächen oder –nanopartikeln abhängig von deren Kristallstruktur, Größe oder chemischer Zusammensetzung zu untersuchen.[55–60] Häufig wird dabei auf Weitfeldmikroskopie zurückgegriffen und es werden Moleküle benutzt, die nach ihrer katalytischen Umsetzung Lichtemission zeigen. So wird die katalytische Aktivität letztendlich über die Anzahl von hellen Punkten innerhalb einer definierten beleuchteten Fläche bestimmt.

Neben der Weitfeldmikroskopie, bei der auf einer Fläche von bis zu mehreren  $\mu\text{m}^2$  immer noch mehrere Moleküle gleichzeitig betrachtet werden, können mit konfokaler Mikroskopie einzelne Moleküle separiert voneinander untersucht werden.[61–63] Auch dieser experimentelle Ansatz basiert letztlich darauf, dass sich die Fluoreszenzeigenschaften reagierender Moleküle nach einer chemischen Reaktion ändern. Die katalytische Aktivität, oder ein einfacher Elektronentransfer können dabei entweder zu einer spektralen Verschiebung oder zu Blinkverhalten führen, wenn bei der Reaktion etwa nicht emittierende Radikalzustände gebildet werden.

Ein wissenschaftliches Feld, das für die Weiterentwicklung der Techniken der Fluoreszenzmikroskopie in großem Umfang mitverantwortlich ist, verkörpert die Biologie. Darin werden Farbstoffmoleküle hauptsächlich als räumliche Markierungen benutzt. So wird beispielsweise aus dem Blinkverhalten bei einem Elektronentransfer, oder der spektralen Verschiebung bei einem Energietransfer zurückverfolgt, ob an einer bestimmten Stelle eine strukturelle Änderung des markierten Systems stattgefunden hat. Konkret kann es sich dabei etwa um enzymatische Mechanismen, wie etwa der Synthese von DNA, oder auch die Faltung von Proteinen handeln.[64–70]

Die auch über die Grenzen der Wissenschaft hinaus bekanntesten Ansätze von Mikroskopie in der Biologie sind unter dem Begriff der supraauflösenden Fluoreszenzmikroskopie (SFM)

zusammengefasst. Wie sehr die drei Forschungsbereiche der Biologie, Chemie und Physik hier zusammenfließen wird zunächst darin deutlich, dass mit Stefan Hell ein habilitierter Physiker, der am Max-Planck-Institut für biophysikalische Chemie an SFM arbeitet, den Nobelpreis für Chemie erhalten hat. Neben dieser letztlich rein formalen Überlappung der Forschungsgebiete besteht auch ein inhaltlicher Zusammenhang. Dass die supraauflösende Fluoreszenzmikroskopie eine biologisch motivierte Methode ist, wird dadurch klar, dass sie schließlich dazu benutzt wird, um biologische Systeme abzubilden. Dabei basieren alle SFM Methoden darauf, dass fluoreszente Moleküle in einen nicht emittierenden Dunkelzustand übergehen, und damit kontrolliertes Blinken zeigen.[71–73] Im Laufe der Entwicklung von SFM wurde bereits früh gezeigt, dass auch Radikalanionen organischer Farbstoffe als solche Dunkelzustände ausgenutzt werden können.[71–73]

Ähnlich wie der konPET-Prozess in der organischen Synthese, basiert also auch SFM darauf, dass organische Farbstoffe gezielt in deren Radikalanion überführt werden. Anders als in der SFM, in der die Bildung des Radikalzustands Mittel zum Zweck der Bildgebung ist, wird im konPET-Prozess das Radikalanion als Ausgangspunkt einer weiteren photochemischen Reaktion genutzt. Wenn es in einem ersten Schritt darum geht, das Radikalanion zu bilden, wurde in Arbeiten, die im Zusammenhang mit SFM stehen, gezeigt, dass die Besetzung und die Lebensdauer dieses Zustands von mehreren Parametern abhängen. Diese können etwa die Konzentration des gewählten Reduktionsmittels,[73] die optische Anregungsleistung,[74] oder die erneute Anregung des Radikalanions sein.[75] Ein spezielles Reduktionsmittel, das aufgrund seiner Verfügbarkeit in lebenden Zellen auch eine biologische Relevanz hat, ist dabei Ascorbinsäure, oder anders ausgedrückt Vitamin C. Aufgrund der Erfahrungen innerhalb der Einzelmolekülexperimente zur SFM wird Ascorbinsäure auch hier, in dieser Arbeit als Elektrodendonator benutzt.

Viele der Arbeiten im Kontext von SFM verwenden dabei das bereits erwähnte Werkzeug der Fluoreszenzkorrelation, um das Blinkverhalten einzelner Moleküle mit der photophysikalischen oder photochemischen Bildung eines dunklen Triplet- oder Radikalzustands zu verknüpfen.[72–74,76] So wird Fluoreszenzkorrelation auch in dieser Arbeit dazu benutzt, um zunächst die Bevölkerung des reaktiv gebildeten Radikals von Rh6G, und im Weiteren den kompletten Ablauf des photokatalytischen konPET-Zyklus zu untersuchen. Damit wird eine experimentelle Methode angewandt, die in ihrem Grundansatz auf der Betrachtung photophysikalischer Übergänge zwischen emittierenden und nicht emittierenden Zuständen basiert, in ihrer aktuellen Anwendung eng mit der Biologie verknüpft ist, und schließlich dazu beiträgt, Prozesse der organischen Chemie aufzulösen.

Die konkrete Observable der Fluoreszenzkorrelation ist dabei der von einzelnen Molekülen emittierte Fluss einzelner Photonen. Wird dieser Fluss nach der Detektion mit sich selbst zeitlich korreliert, so beinhaltet die resultierende Korrelation alle relevanten Skalen der molekularen Emissionsdynamik. Diese sind beispielsweise im Bereich von Nanosekunden die Emission von Licht selbst,[77] oder auf längeren Skalen der photophysikalische Übergang zwischen dem emittierenden angeregten Singulett- und dem nicht emittierenden Triplet-Zustand.[78] Die Zirkulation zwischen hellen und dunklen Zuständen fluoreszierender Katalysatormolekü-

le gibt schließlich einen Einblick in die Übergänge, die für photokatalytische Reaktionen ausschlaggebend sind.[79]

Wird Fluoreszenzkorrelation auf den konPET-Prozess mit Rh6G angewandt, so unterscheiden sich hier die Anforderungen an den gebildeten Radikalzustand von denen, die SFM daran stellt. So soll das Blinkverhalten, und damit die Bildung des Radikals nicht gezielt an- und wieder ausgeschaltet werden. Vielmehr ist in der Photokatalyse eine möglichst große Population des Radikalzustands mit einer möglichst langen Lebensdauer wünschenswert. Der erste Schritt von konPET bedarf also eines möglichst effektiven Elektronentransfers mit den angeregten Zuständen von Rh6G.[6,31]

So befassen sich die Experimente dieser Arbeit zunächst damit, die Rolle von Singulett- und Triplett-Zuständen bei der Bevölkering des reduktiv gebildeten Radikalanions zu untersuchen. Darüber hinaus wird nach Bedingungen gesucht, bei denen der erste photoinduzierte Elektronentransfer in Anwesenheit eines passenden Donators zu einer möglichst effektiven Population des Radikals führt. Es wird gezeigt, dass eine detaillierte Betrachtung der Kinetik von Dunkelizuständen in Rh6G mit Hilfe der Fluoreszenzkorrelation in allen relevanten Zeitskalen möglich ist. Dazu werden Parameter, wie etwa die Art des Reduktionsmittels, dessen Konzentration, die Wahl des Lösemittels, sowie der pH-Wert in Wasser systematisch verändert. Die Resultate dieser Experimente liefern ein fundamentales Verständnis der Radikalbildung aus Singulett- und Triplett-Zuständen, und geben darüber hinaus Anhaltspunkte dazu, wie dessen Effizienz gesteigert werden kann.

Im Weiteren werden Teile dieser Ergebnisse dazu benutzt, den geschlossenen konPET-Zyklus auf der Ebene einzelner, immobilisierter Moleküle und einzelner Photonen schrittweise nachzuvollziehen. Dadurch dass die verschiedenen Abschnitte des Katalysekreislaufs an einzelnen Molekülen veranschaulicht werden, entsteht ein mikroskopischer Einblick in die ablaufenden Prozesse. Werden einzelne Experimente an einer Population von mehreren, getrennt voneinander betrachteten Molekülen durchgeführt, so können schließlich auch im Kontext der organischen Synthese repräsentative Aussagen getroffen werden. Geht die Fragestellung innerhalb der ersten Experimente dahin, die Rolle von Singulett und Triplett bei der Bildung des Radikalzustands zu untersuchen, so befassen sich die Experimente im zweiten Schritt mit der Rolle des letztlich reagierenden, angeregten Radikalzustands. Da davon ausgegangen werden muss, dass die Lebensdauer dieses Zustands nur wenige Picosekunden beträgt,[80] stellt sich die Frage danach, inwiefern das bisher in der Photochemie vorherrschende Bild von diffusionsbasierten Reaktionen in diesem Kontext aufrecht erhalten werden kann, oder ob dies letztlich zu überdenken ist.

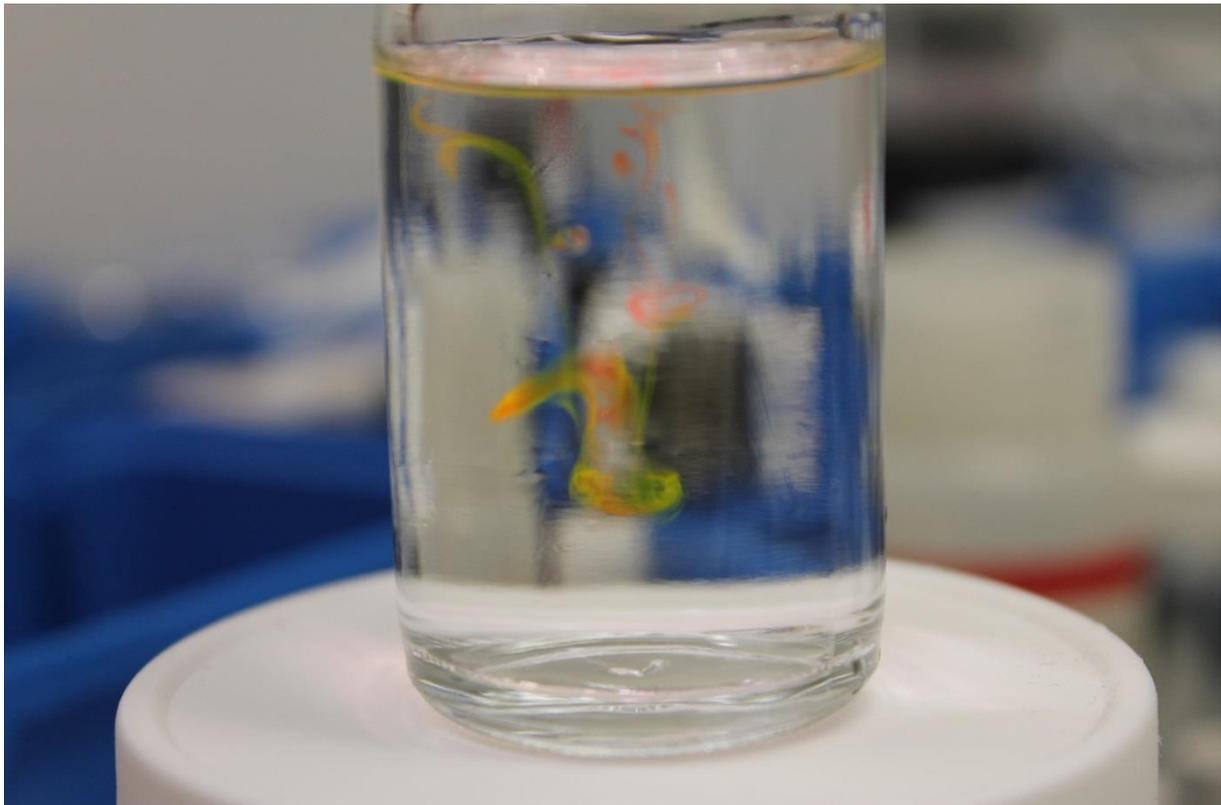
So wie die Methoden und Fragestellungen in dieser Arbeit interdisziplinär, vor allem zwischen der Physik und der Chemie angelegt sind, ist folglich auch deren Leserschaft über beide Fakultäten verteilt. Das Ziel der nachfolgenden Kapitel ist es deshalb, beiden Seiten darin gerecht zu werden, Abschnitte zu finden, in denen sowohl eigenes Wissen reflektiert oder vertieft, als auch neues Wissen, etwa über chemische Abläufe oder physikalische Experimente, geschaffen werden kann.

Dazu werden in Kapitel 2 zunächst die photophysikalischen und photochemischen Grundlagen organischer Katalysatormoleküle erarbeitet. Es wird erläutert, wie der strukturelle Aufbau organischer Farbstoffmoleküle dazu führt, dass diese als Photokatalysatoren verwendet werden können. Im Weiteren befasst sich dieses Kapitel damit, intermolekularen Energie- und Elektronentransfer grundsätzlich, und den konPET-Prozess explizit zu beschreiben. Schließlich wird dann der Frage nachgegangen, welche theoretischen Ansätze es gibt, vor allem den Elektronentransfer innerhalb photokatalytischer Reaktionen zu beschreiben.

Die Einführung darin, wie die letztlich präsentierten und diskutierten experimentellen Ergebnisse im Labor und später bei der Auswertung am Rechner zustande kommen, ist aufgrund der Komplexität in zwei Kapitel getrennt. So wird zunächst gezeigt, wie die zuvor erwähnten Einzelmolekülexperimente konkret umgesetzt werden, bevor in einem gesonderten Kapitel auf die Grundlagen und die Anwendung der Fluoreszenzkorrelation eingegangen wird.

Neben der Darstellung und Diskussion der experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit wird abschließend ein kurzer Ausblick darin gegeben, inwiefern diese als Ausgangspunkt weiterer Experimente, oder auch als Denkanstoß für weitere Arbeiten dienen können.





## 2 Photophysikalische und photochemische Grundlagen

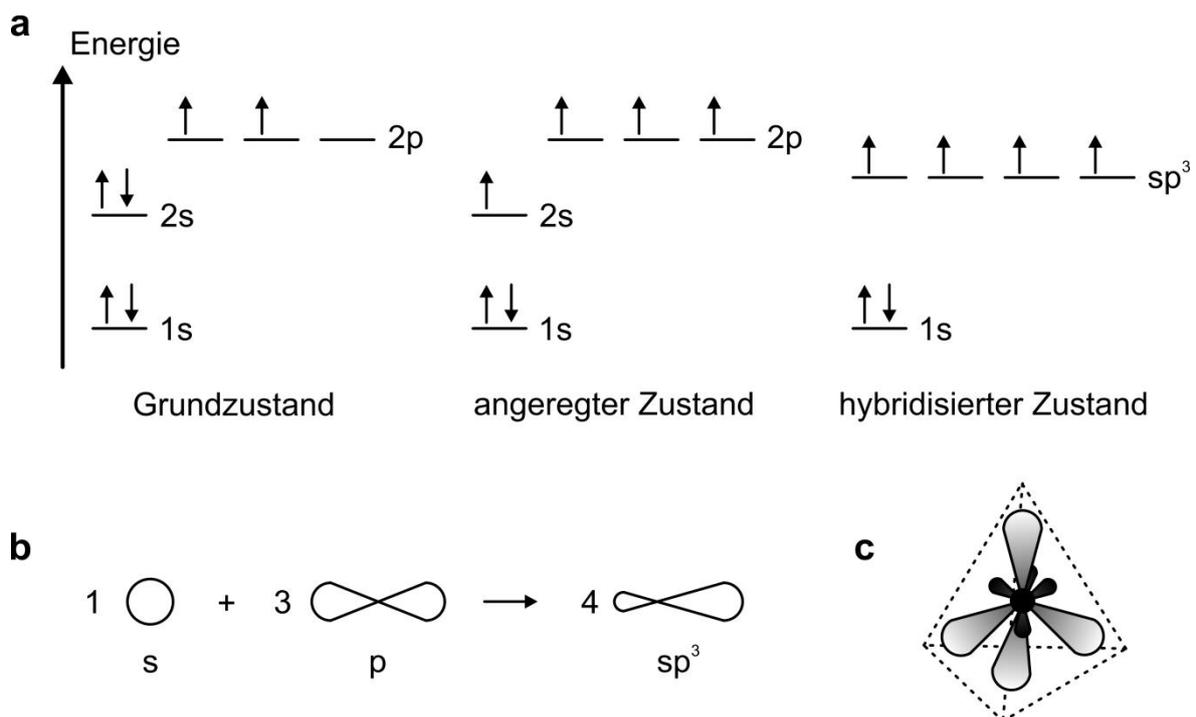
Die fundamentale chemische Motivation dieser Arbeit liegt darin, photokatalytische Reaktionen mit sichtbarem Licht und organischen Farbstoffen anzutreiben. Dazu werden in diesem Kapitel zunächst allgemein die grundlegenden photophysikalischen und photochemischen Eigenschaften organischer Farbstoffmoleküle besprochen. Es werden deren Aufbau, sowie einige Mechanismen der Wechselwirkung zwischen Licht und organischen Farbstoffmolekülen, bzw. Wechselwirkungen zwischen organischen Molekülen erläutert. Der zweite Abschnitt dieses Kapitels befasst sich spezieller mit den Grundlagen der photokatalytischen Redoxchemie, so wie sie in dieser Arbeit zur Anwendung kommt. Ein Hauptaugenmerk liegt dabei auf der thermodynamischen Beschreibung des photoinduzierten Elektronentransfers.

### 2.1 Beschreibung photoaktiver organischer Moleküle

Ziel der Photokatalyse ist es, chemische Reaktionen im Idealfall mit natürlichem Licht im sichtbaren Bereich anzutreiben. Dazu sind Systeme notwendig, die im Wellenlängenbereich zwischen 390 nm und 750 nm, in dem das terrestrische Sonnenspektrum maximal wird, mit Licht wechselwirken können.[81] Eine denkbare Klasse solcher Systeme sind organische Farbstoffmoleküle. Die nachfolgenden beiden Abschnitte befassen sich mit dem allgemeinen Aufbau organischer Farbstoffmoleküle, sowie deren grundlegenden photophysikalischen und photochemischen Eigenschaften bei der Anregung mit sichtbarem Licht.

### 2.1.1 Aufbau organischer Farbstoffmoleküle

Organische Moleküle basieren in ihrem Aufbau auf der Hybridisierung des Kohlenstoffatoms (C). Kohlenstoff besitzt 6 Elektronen. Im Grundzustand des C-Atoms sind das 1s- und das 2s-Orbital voll, sowie das 2p-Orbital mit zwei freien Elektronen besetzt. Dadurch sind in dieser Konfiguration zwei Bindungen möglich. Im angeregten Zustand kann ein Elektron aus dem 2s-Orbital in das energetisch höher gelegene 2p-Orbital angehoben werden. In diesem Zustand mit einem freien Elektron im 2s- und drei freien Elektronen im 2p-Orbital sind also prinzipiell vier Bindungen möglich. Die Hybridisierung des Kohlenstoffatoms beschreibt nun die in der Realität stattfindende Mischung des 2s- und der 2p-Orbitale, um möglichst viele energetisch günstige Bindungen eingehen zu können. Aus diesen hybridisierten Orbitalen ist ein starker Überlapp beispielsweise mit dem 1s-Orbital von Wasserstoffatomen möglich. Da durch diese Hybridisierung vier Atombindungen mit hoher frei werdender Bindungsenergie zustande kommen, wird der Energieaufwand für den Übergang aus dem Grundzustand in den angeregten, hybridisierten Zustand überkompensiert. Ein Kohlenstoffatom kann also im hybridisierten Zustand mehr und energetisch günstigere Bindungen bilden als im Grundzustand.[82]

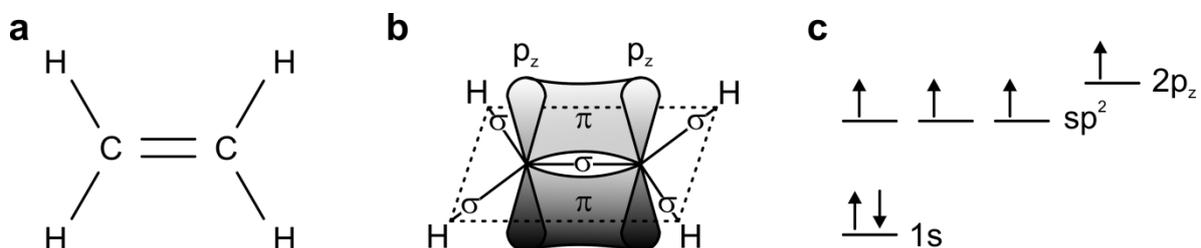


**Abbildung 2.1: Bildung von  $sp^3$ -Hybrid-Orbitalen am C-Atom.** (a) zeigt die Besetzung der energetischen Zustände des C-Atoms mit Spin-up und Spin-down Elektronen im Grundzustand, dem angeregten, sowie dem  $sp^3$ -hybridisierten Zustand. (b) zeigt skizzenhaft die Form der s- und p-Orbitale, sowie den Übergang des angeregten Zustands mit einem s- und drei p-Orbitalen in den hybridisierten Zustand mit vier  $sp^3$ -Orbitalen. (c) Schematische Darstellung der tetraedrischen Orbitalstruktur des  $sp^3$ -hybridisierten C-Atoms.

Abbildung 2.1 (a) zeigt schematisch die Besetzung der energetischen Niveaus im C-Atom gemäß den Hundschen Regeln, sowie dem Pauli-Prinzip mit Spin-up und Spin-down Elektronen im Grundzustand, dem angeregten, sowie dem hybridisierten Zustand. Abbildung 2.1 (b)

verdeutlicht in einem ersten Schritt skizzenhaft die Kugelform des s-Orbitals, die Hantelform der p-Orbitale, sowie die Hybridisierung eines besetzten s- und drei besetzten p-Orbitalen im angeregten Zustand zu vier besetzten so genannten  $sp^3$ -Hybridorbitalen. In der Realität sind die vier  $sp^3$ -Orbitale tetraedrisch so angeordnet, dass die großen hantelförmigen Anteile der Orbitale maximal voneinander entfernt sind. So ergibt sich für die Orbitalstruktur des hybridisierten C-Atoms folgender, in Abbildung 2.1 (c) schematisch dargestellter Aufbau: Im Zentrum des C-Atoms befindet sich das besetzte, kugelförmige 1s-Orbital (schwarz), sowie die im Farbverlauf dunkel gezeichneten s-artigen Anteile der vier  $sp^3$ -Orbitale. Daran schließen die im Farbverlauf hell gezeichneten, p-artigen Anteile der  $sp^3$ -Orbitale an, an denen atomare Bindungen durch Überlapp von Orbitalen stattfinden können. Das einfachste Beispiel hierfür ist das Methan-Molekül  $CH_4$ , in dem vier Wasserstoffatome an die Hybridorbitale des Kohlenstoffatoms binden. Die durch den Überlapp des s-Orbitals des Wasserstoffs und des p-artigen Anteils des involvierten C-Orbitals entstandene Bindung wird als  $\sigma$ -Bindung charakterisiert. Allgemeiner formuliert beschreiben  $\sigma$ -Bindungen den Überlapp von Orbitalen der Kombinationen  $s + s$ ,  $s + p$  und  $p + p$  entlang einer Symmetrieachse.[83]

Organische Moleküle bestehen zu einem Großteil aus Bindungen zwischen Kohlenstoffatomen untereinander, sowie Kohlenstoff-Wasserstoff Bindungen, die allerdings keinen weiteren Einfluss auf die photophysikalischen Eigenschaften der Moleküle nehmen und deshalb nicht näher behandelt werden. Ausgehend von der in Abbildung 2.1 (c) dargestellten tetraedrischen Orbitalstruktur können C-Atome räumlich betrachtet Einfach-, Doppel- oder Dreifachbindungen ausbilden. Dabei ist jedoch zu beachten, dass die jeweilige Art und Geometrie der Hybridisierung von der Art der Bindung abhängt. Einfache Beispielmoleküle dafür sind in aufsteigender Reihenfolge der Bindungsanzahl Ethan ( $C_2H_6$ ), Ethen ( $C_2H_4$ ) und Ethin ( $C_2H_2$ ). In diesen Molekülen werden sukzessive C-H Bindungen durch eine steigende Bindungszahl der C-C-Bindung ersetzt. Besonders wichtig für das Verständnis der photophysikalischen Eigenschaften organischer Moleküle ist die Betrachtung des Übergangs von Ethan, in dem die C-C-Bindung durch eine  $\sigma$ -Bindung überlappender einfach hybridisierter sp-Orbitale beschrieben werden kann, hin zum Ethen, welches mit seiner Bindungsstruktur in Abbildung 2.2 dargestellt ist.



**Abbildung 2.2: Das Ethenmolekül als einfachstes Beispiel von  $\pi$ -Konjugation.** (a) Valenzstrichformel von Ethen. (b) Schematische Darstellung der  $\sigma$ -Bindungen in der Molekülebene, sowie der  $\pi$ -Bindung, die senkrecht zur Molekülebene entsteht. (c) Besetzung der Orbitale im einzeln betrachteten  $sp^2$ -hybridisierten C-Atom.

Die in Abbildung 2.2 (a) dargestellte Valenzstrichformel von Ethen zeigt vier C-H Einfachbindungen, sowie eine C-C Doppelbindung. In Abbildung 2.2 (b) ist zu sehen, dass sich im Ethenmolekül fünf  $\sigma$ -Bindungen in der angedeuteten Molekülebene bilden, die aus dem Überlapp von jeweils drei nun  $sp^2$ -hybridisierten Orbitalen der zwei beteiligten C-Atome mit s-Orbitalen der H-Atome und untereinander entstehen. Das übrige, nicht hybridisierte p-Orbital ist senkrecht aus der Molekülebene herausgedreht, und kann so als  $p_z$ -Orbital charakterisiert werden, wenn die Molekülebene die x-y-Ebene aufspannt. Abbildung 2.2 (c) zeigt die  $sp^2$ -hybridisierte Orbitalstruktur für ein einzeln betrachtetes C-Atom. Aufgrund der parallelen Orientierung der  $p_z$ -Orbitale in den beiden C-Atomen können diese durch Delokalisierung der p-Elektronen wirksam überlappen. Dabei bilden sich sogenannte konjugierte Bereiche hoher Ladungsdichte oberhalb und unterhalb der Molekülebene. Die daraus entstehende Bindung zweier parallel angeordneter p-Orbitale wird als  $\pi$ -Bindung, bzw.  $\pi$ -Konjugation bezeichnet.[83]

Zusammengefasst entstehen bei der oben dargestellten Elektronenpaarbildung als Resultat der Überlappung von Atomorbitalen zwei Arten von Orbitalen. Dies sind einerseits sogenannte bindende Orbitale, die das Resultat der Addition der überlappenden Orbitale darstellen, und andererseits so genannte antibindende Orbitale, die als Subtraktion der beteiligten Orbitale verstanden werden können. Antibindende Orbitale, die energetisch höher als die korrespondierenden bindenden Orbitale liegen, sind in ihrer Form dadurch gekennzeichnet, dass sie eine Knotenebene besitzen. Im Allgemeinen kann aus zwei Atomorbitalen ein bindendes und ein antibindendes Molekülorbital gebildet werden. Das antibindende Molekülorbital liegt dabei um den gleichen Energiebetrag über dem Niveau der einzelnen Atomorbitale als der, der bei der Bildung des bindenden Orbitals frei wird. Im Grundzustand stabiler Moleküle sind die bindenden Orbitale besetzt und die antibindenden Orbitale nicht besetzt.[82] Daraus lassen sich nun in Molekülen zwei charakteristische Orbitale definieren. Einerseits das energetisch höchstgelegene, besetzte Orbital, genannt HOMO<sup>1</sup>, und andererseits das energetisch am niedrigsten gelegene, unbesetzte Orbital, genannt LUMO<sup>2</sup>. Zur Veranschaulichung dessen ist in Abbildung 2.3 das Energieniveauschema des Ethenmoleküls, mit den jeweils besetzten Zuständen dargestellt.

Die 1s-Orbitale der C-Atome im Ethenmolekül binden nicht und bleiben energetisch unangeastet. Die  $\sigma$ -Bindung zwischen den  $sp^2$ -Orbitalen der beiden C-Atome liegt energetisch niedriger als die vier  $\sigma$ -Bindungen der  $sp^2$ -Orbitale der C-Atome zu den s-Orbitalen der H-Atome, die jeweils ein zusätzliches Elektron in das Molekül einbringen. Die jeweils antibindenden  $\sigma$ -Orbitale sind außen vor gelassen. Das bindende  $\pi$ -Orbital bildet das HOMO, das antibindende  $\pi^*$ -Orbital das LUMO.

Durch die Bildung eines Moleküls durch den Überlapp der Orbitale zweier Atome entsteht also im Energieschema eine Lücke zwischen HOMO und LUMO. Durch Absorption von Energie kann nun ein Elektron prinzipiell aus dem HOMO ins LUMO überführt werden. Da in organischen Molekülen hauptsächlich die  $\pi$ -Orbitale das HOMO und LUMO bilden, ist deren energetischer Abstand maßgeblich für die spektroskopischen Eigenschaften verantwort-

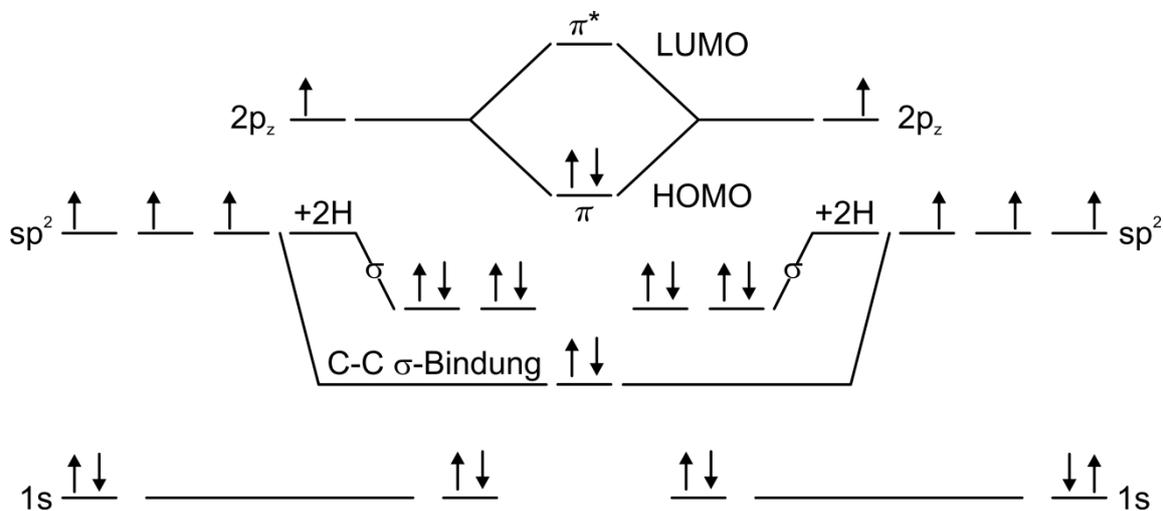
---

<sup>1</sup> Engl. **H**ighest **O**ccupied **M**olecular **O**rbital, HOMO.

<sup>2</sup> Engl. **L**owest **U**noccupied **M**olecular **O**rbital, LUMO.

lich. Stellt man sich die Elektronen in einem  $\pi$ -Orbital als „Teilchen im Kasten“ vor, so wird klar, dass schließlich die Ausdehnung der delokalisierten  $\pi$ -Konjugation die Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO bestimmt. Im Fall des oben betrachteten Ethens beträgt diese 7,25 eV. Umgerechnet in eine Lichtwellenlänge lässt sich Ethen also bei 171 nm anregen.[84]

Für sichtbares Licht, wie es in dieser Arbeit verwendet werden soll ist dieser Energiebetrag noch um etwa 4 eV zu groß. Binden in ausgedehnteren organischen Molekülen mehrere C-Atome miteinander, so lässt sich dadurch die  $\pi$ -Konjugation parallel stehender p-Orbitale erweitern. Gemäß dem „Teilchen im Kasten“-Modell sinkt mit der Ausdehnung der Konjugation damit die Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO. Werden so etwa zwei Ethenmoleküle zu einem Butadien ( $C_4H_6$ ) Molekül zusammengeschlossen, so beträgt die resultierende Energielücke der Konjugation über nunmehr vier beteiligte C-Atome lediglich 5,71 eV, was einer Wellenlänge von 217 nm entspricht.[84]



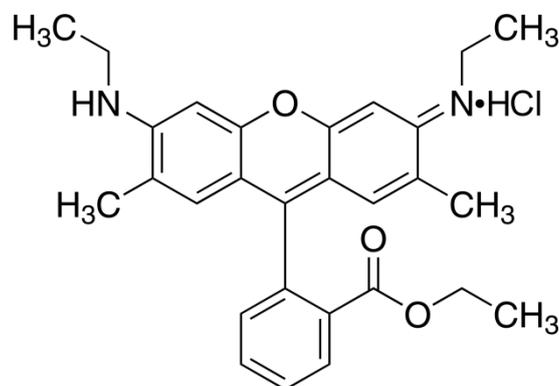
**Abbildung 2.3: Besetzung der Molekülorbitale im Ethen Molekül.** Die 1s-Orbitale der C-Atome im Ethenmolekül binden nicht und bleiben energetisch unangetastet. Die  $\sigma$ -Bindung zwischen den beiden C-Atomen liegt energetisch niedriger als die vier  $\sigma$ -Bindungen der C-Atome zu den H-Atomen, die jeweils ein zusätzliches Elektron in das Molekül einbringen. Die antibindenden  $\sigma$ -Orbitale sind außen vor gelassen. Das bindende  $\pi$ -Orbital bildet das energetisch höchstgelegene besetzte Orbital, HOMO, das antibindende  $\pi^*$ -Orbital das energetisch am niedrigsten gelegene unbesetzte Orbital, LUMO.

Diese Systematik der sinkenden Energielücke bei zunehmender Anzahl an involvierten C-Atomen in der  $\pi$ -Konjugation kann nun so lange erweitert werden, bis größere organische Moleküle schließlich im sichtbaren Wellenlängenbereich angeregt werden können.[85] In der Realität gilt es dabei einerseits zu beachten, dass auch andere Elemente als Kohlenstoff, wie etwa Stickstoff oder Sauerstoff zu einer Konjugation in organischen Molekülen beitragen können. Andererseits ist ebenso zu beachten, dass allgemein nicht nur die bloße Anzahl der an der Konjugation beteiligten Atome für die Ausdehnung der Konjugation und somit für die spektroskopischen Eigenschaften ausschlaggebend ist. Vor allem in organischen Molekülen mit Kohlenstoff-Ringsystemen können kleine Änderungen der Anzahl oder der Position der

konjugierten Atome Einfluss auf die spektroskopischen Eigenschaften des gesamten Moleküls nehmen.[25]

So deckt allein die Gruppe der Rhodamine mit ihrer molekularen Anregung einen Wellenlängenbereich etwa zwischen 450 nm und 580 nm ab.[86] Grundsätzlich werden die Bereiche in Molekülen, die zu einer durchgehenden Konjugation beitragen, als Chromophore<sup>3</sup> bezeichnet. Prinzipiell können organische Moleküle also auch mehrere Chromophore tragen, so wie es etwa bei konjugierten Polymeren der Fall sein kann.[87] Organische Farbstoffmoleküle wie etwa Rh6G bestehen im Allgemeinen jedoch aus einem geschlossenen Chromophor, sodass gleichzeitig mit der  $\pi$ -Konjugation auch der Absorptionsquerschnitt in organischen Molekülen steigt.[25,83]

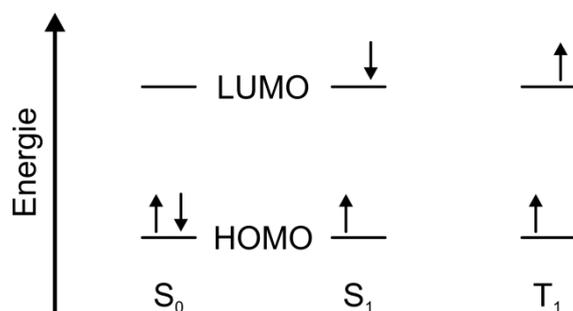
So zeigt Abbildung 2.4 die molekulare Struktur des Grundzustands von Rh6G. Diese weist neben dem konjugierten  $\pi$ -System ein mit dem organischen Komplex assoziiertes Salzsäuremolekül auf. Abhängig von der Wahl des Lösemittels und dem pH-Wert bildet sich dabei ein Gleichgewicht zwischen einer protonierten und deprotonierten Form des Moleküls aus, dessen Verhältnis variabel ist. Für die weiteren Punkte dieser Arbeit ist es nicht ausschlaggebend, in welcher Form das Molekül konkret vorliegt. Daher meint die Bezeichnung „Grundzustand“ immer den allgemeinen Gleichgewichtszustand, ohne eine nähere Aussage zu dessen Protonierung oder Ladung zu treffen. Wird im Weiteren von Radikalanionen gesprochen, so verdeutlicht diese Bezeichnung nur, dass eine molekulare Struktur mit einem überschüssigen ungepaarten Elektron vorliegt.



**Abbildung 2.4: Molekülstruktur des Grundzustands von Rh6G.** Neben dem konjugierten  $\pi$ -System weist die Struktur ein assoziiertes Salzsäuremolekül auf. Abhängig von der Wahl des Lösemittels und des pH-Werts bildet sich ein Gleichgewicht zwischen einer protonierten und deprotonierten Form aus.

Resultat dieses Abschnittes sind also organische Moleküle, die aufgrund ihrer ausgedehnten  $\pi$ -Konjugation eine Energielücke im sichtbaren Wellenlängenbereich und einen relativ großen Absorptionsquerschnitt aufweisen können. Bevor im nachfolgenden Abschnitt näher auf photophysikalische Prozesse eingegangen wird, noch eine kurze Erläuterung zur Spin-Multiplizität elektronischer Zustände in organischen Molekülen.

<sup>3</sup> Aus dem Altgriechischen  $\chi\rho\omega\mu\alpha$   $\phi\omicron\rho\rho\zeta$ , chroma phoros, Farbe tragend.



**Abbildung 2.5: Spin-Multiplizität elektronischer Zustände in organischen Molekülen.** Der Singulett-Grundzustand  $S_0$  beschreibt das voll besetzte HOMO. Nach Anregung eines Elektrons ins LUMO kann zunächst der erste angeregte Singulett-Zustand  $S_1$  besetzt werden. Nach Umkehr des Spins kann auch der erste angeregte Triplett-Zustand  $T_1$  erreicht werden.

Die meisten organischen Moleküle liegen bei Raumtemperatur, wie in Abbildung 2.3 durch das besetzte  $\pi$ -Orbital angedeutet, im Singulett-Grundzustand  $S_0$  vor, in dem alle Elektronen antiparallel gepaart sind. Wie bereits erwähnt kann durch energetische Anregung ein Elektron aus einem HOMO in das unbesetzte LUMO gehoben werden. Der energetisch niedrigste angeregte Singulett-Zustand ist der  $S_1$ . In diesem Zustand ändert sich die Spin-Multiplizität nicht. Kehrt das Elektron im LUMO seinen Spin um, so entsteht der angeregte erste Triplett-Zustand  $T_1$ . Der direkte Übergang aus dem  $S_0$  Zustand in den  $T_1$  Zustand ist durch Auswahlregeln verboten.[83] Eine Veranschaulichung der Multiplizität elektronischer Zustände ist in Abbildung 2.5 zu finden.

### 2.1.2 Photophysikalische Interaktionen in organischen Molekülen

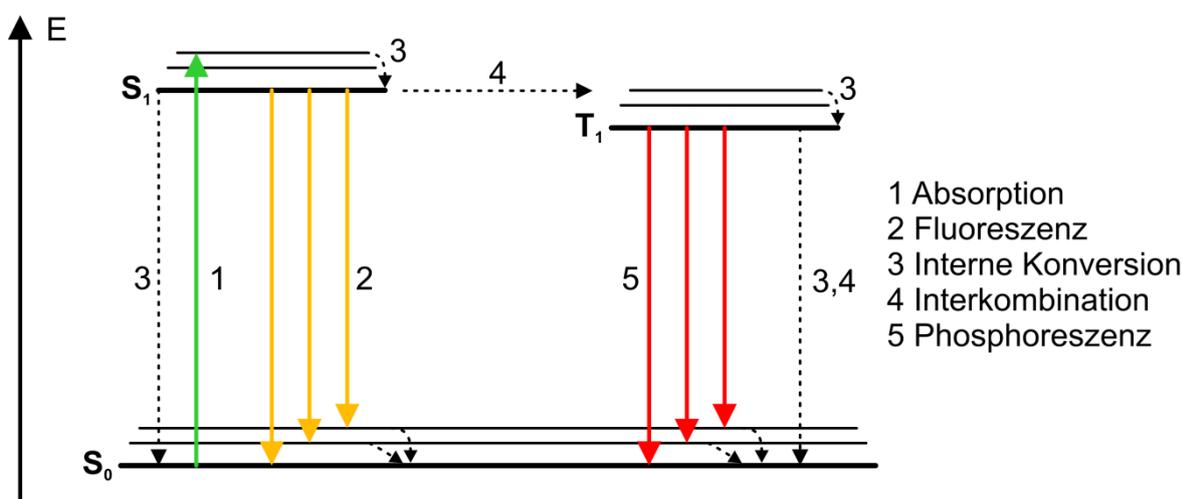
Dieser Abschnitt beschreibt als Bindeglied zwischen den photophysikalischen und photochemischen Betrachtungen dieser Arbeit zunächst kurz die elektronische Anregung organischer Moleküle mit Licht, bzw. die photophysikalischen Prozesse, die in angeregten Molekülen stattfinden. Im Weiteren werden dann mögliche auftretende photochemische Prozesse besprochen, bevor im nachfolgenden Abschnitt näher auf den für diese Arbeit relevanten Elektronentransfer eingegangen wird.

Die Diskussion, wie bestimmte Vorgänge als photophysikalisch oder photochemisch einzustufen sind, ist bisweilen eher semantischer Natur. Konkret meint diese Arbeit also mit photophysikalischen Prozessen hauptsächlich die Absorption und Emission von Licht, strahlungslose intramolekulare Übergänge zwischen elektronischen Zuständen innerhalb eines Moleküls, bzw. intermolekulare Interaktionen zwischen mehreren Molekülen, bei denen sich die Struktur der Moleküle nicht ändert. Beispiele dafür sind etwa die intramolekulare Besetzung des  $T_1$  Zustands, oder intermolekularer resonanter Energietransfer. Mit photochemischen Prozessen sind solche Vorgänge gemeint, bei denen durch Anregung eines Moleküls mit Licht, oder die Interaktion eines angeregten Moleküls mit einem weiteren Molekül, strukturelle Änderungen auftreten. Ein Beispiel dafür ist etwa Photoisomerisierung, die eine Änderung der Konformation eines Moleküls durch Anregung mit Licht beschreibt. In der Photochemie wird bezüglich intermolekularer Prozesse häufig davon ausgegangen, dass diese aufgrund seiner höheren

Stabilität hauptsächlich vom  $T_1$  Zustand ausgehen.[82–84] In den experimentellen Ergebnissen dieser Arbeit wird später gezeigt, dass diese allgemeine Aussage etwas differenzierter zu betrachten ist. Wird der angeregte Molekülzustand als Ausgangspunkt genommen, so lässt sich in Hinblick auf die experimentellen Methoden dieser Arbeit sagen, dass der photophysikalische Prozess der Emission von Licht ausgenutzt wird, um den photochemischen Prozess des konsekutiven Elektronentransfers zu beschreiben.

Abbildung 2.6 zeigt das reduzierte Jablonski-Diagramm der wichtigsten intramolekularen Zustände und Übergänge in organischen Molekülen. Das Diagramm zeigt die drei zuvor eingeführten elektronischen Spin-Zustände  $S_0$ ,  $S_1$  und  $T_1$ , mit den jeweils dünn angedeuteten Vibrationszuständen. Diese Vibrationszustände resultieren in organischen Molekülen hauptsächlich aus Schwingungen der C-Atome.[25]

Die *Absorption* von Licht durch elektronische Anregung aus dem  $S_0$  in den  $S_1$  findet im Allgemeinen auf einer Zeitskala von  $10^{-15}$  Sekunden statt. Ohne an dieser Stelle näher auf die Lage der elektronischen Zustände im Kernpotential einzugehen ist diese Zeit zu kurz, um eine signifikante Auslenkung der Atomkerne zu ermöglichen. Daher werden hier gemäß dem Franck-Condon Prinzip strahlende Übergänge allgemein als vertikale Linien gezeichnet. Die Absorption von Licht erfolgt aus dem niedrigsten vibronischen Zustand des  $S_0$  in die vibronischen Zustände des  $S_1$ . Das Absorptionsspektrum organischer Moleküle ist so häufig durch diese ausgeprägten Übergänge in einzelne vibronische Zustände des  $S_1$  charakterisiert.

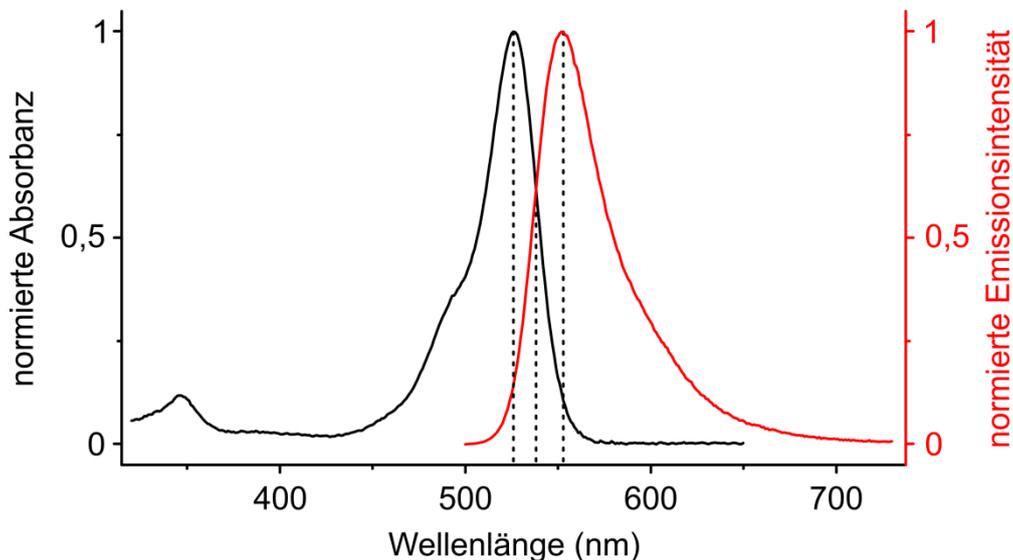


**Abbildung 2.6: Reduziertes Jablonski Diagramm der wichtigsten Zustände und Übergänge in organischen Molekülen.** Gezeigt sind die beiden Singulett-, sowie das erste Triplett-Niveau mit den jeweils dünn angedeuteten Schwingungszuständen. Durchgehende Übergänge sind strahlend, gestrichelte nichtstrahlend.

Grundsätzlich ist es möglich, dass angeregte Zustände über Vibrationsrelaxation, also *interne Konversionsprozesse* nichtstrahlend bis in den Grundzustand rekombinieren. Gemäß der Regel von Kasha findet eine optische Rekombination aus dem  $S_1$  zurück in den  $S_0$  aus dem niedrigsten vibronischen Zustand des  $S_1$  statt. Dieser wird durch strahlungslose interne Konversion aus den höheren vibronischen Zuständen auf der Zeitskala von  $10^{-10}$  bis  $10^{-12}$  Sekunden nach der optischen Anregung besetzt. Die Rekombination aus dem  $S_1$  in den  $S_0$  findet typi-

scherweise auf einer Skala von  $10^{-9}$  Sekunden statt. Aus diesem Grund ergibt sich, dass die Wellenlänge der maximalen Absorption, die auch einen Übergang in einen höheren vibronischen Zustand des  $S_1$  beschreiben kann, im Vergleich zur Wellenlänge der maximalen *Fluoreszenz* verschoben ist. Diese Verschiebung wird allgemein als Stokes-Verschiebung bezeichnet. Die strahlende Rekombination aus dem  $S_1$  Zustand kann nun wiederum in höhere vibronische Zustände des  $S_0$  erfolgen, weswegen auch das Emissionsspektrum organischer Moleküle eine Signatur dieser Zustände tragen kann. Aufgrund diverser Mechanismen bilden sich in organischen Molekülen bei Raumtemperatur in konkreten Spektren keine schmalen, natürlich verbreiterten Emissionsbanden, sondern zumindest thermisch verbreiterte Signaturen aus.[54,83,88–91]

Zur Veranschaulichung der Prozesse bei der Absorption und Emission von Licht zeigt Abbildung 2.7 die mit gewöhnlichen Absorptions- und Emissionsspektrometern aufgenommenen normierten Absorptions- und Emissionsspektren von Rh6G in Wasser. Das Absorptionsspektrum hat sein Maximum bei 530 nm und liegt damit im Bereich des Maximums des terrestrischen Sonnenspektrums.[81] Die Schulter bei etwa 500 nm lässt sich höheren vibronischen Moden des  $S_1$  Zustands zuordnen. Die Signatur bei etwa 350 nm entspricht der elektrischen Anregung in energetisch höher gelegene  $S_2$  Zustände. Das Emissionsspektrum hat sein Maximum bei 552 nm. Ähnlich der Absorption zeigt auch die Emission eine Schulter bei nun höheren Wellenlängen, die Übergängen in höher gelegene vibronische Moden des  $S_0$  Zustands zugeordnet werden können. Die Stokes-Verschiebung von Rh6G in Wasser beträgt also 22 nm. Der Schnittpunkt der beiden normierten Spektren liegt bei 540 nm. Dieser Wert wird später bei der theoretischen Betrachtung des photoinduzierten Elektronentransfers wichtig.



**Abbildung 2.7: Absorptions- und Emissionsspektrum von Rh6G in Wasser.** Gezeigt ist das normierte Absorptions- und Emissionsspektrum von Rh6G in Wasser mit dem markierten Absorptionsmaximum bei 530 nm, dem Emissionsmaximum bei 552 nm, sowie dem Schnittpunkt der beiden normierten Spektren bei 540 nm.

Neben der Absorption und Emission von Licht zwischen dem  $S_0$  und dem  $S_1$  Zustand zeigt Abbildung 2.6 auch die *Interkombination* in und aus dem  $T_1$  Zustand. Interkombination findet im Allgemeinen auf einer Zeitskala von  $10^{-10}$  bis  $10^{-8}$  Sekunden statt und konkurriert somit mit der Fluoreszenz aus dem  $S_1$  Zustand.[90,92] Die bei der Interkombination stattfindende Umkehr des Elektronenspins erfordert eine hohe Spin-Bahn-Kopplung in den jeweiligen Materialien, weshalb stark bevölkerte Triplett-Zustände vor allem in Molekülen mit schweren Metallen auftreten.[90,93] Direkte, optische Übergänge zwischen Zuständen unterschiedlicher Spin-Multiplizität sind grundsätzlich verboten. Aus diesem Grund sind Triplett-Zustände meist langlebiger als Singulett-Zustände. Typische Lebensdauern des  $T_1$  Zustands liegen in einer Größenordnung von  $10^{-6}$  Sekunden bis hin zu mehreren Minuten.[90,94] Eine Rekombination aus dem  $T_1$  zurück in den  $S_0$  Zustand erfolgt in den meisten organischen Molekülen nichtstrahlend über interne Vibrationsrelaxation oder über Kollisionen mit umliegenden Molekülen. In rigiden Materialien mit einer großen Spin-Bahn Wechselwirkung kann in Form sogenannter *Phosphoreszenz* auch ein strahlender Übergang aus dem  $T_1$  in den  $S_0$  Zustand beobachtet werden.[90,95–97]

Viele rein organische Farbstoffe, wie etwa Rh6G, haben die Eigenschaft, dass sie eine relativ schwache Spin-Bahn-Kopplung aufweisen. Somit ist darin im Vergleich zu Materialien mit schweren Metallen, wie etwa Ruthenium- oder Iridium-Komplexen, der Triplett-Zustand weniger stark besetzt. Dieser Umstand ist vor allem bei der Verwendung als Laserfarbstoff äußerst vorteilhaft. Nichtstrahlend rekombinierende Dunkelzustände wie der Triplett werden dort als Verlustkanäle betrachtet. Photochemische Reaktionen sind jedoch meist diffusionsbasiert, weshalb hier grundsätzlich Materialien, deren angeregte Zustände hohe Lebensdauern aufweisen, von Vorteil sind. Aus diesem Grund finden Metallkomplexe nach wie vor eine breite Anwendung in der Photochemie.[98] Mit der Frage, warum organische Materialien mit relativ schwacher Population des Triplets trotzdem effektiv für photochemische Prozesse eingesetzt werden können, befassen sich später in dieser Arbeit Experimente, in denen der Einfluss von Singulett- und Triplett-Zuständen in Redoxreaktionen genauer untersucht wird.

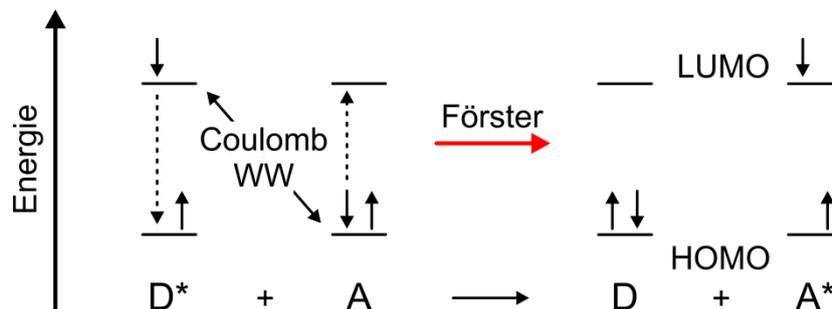
Ein erster Eindruck für die konkrete zeitliche Größenordnung der photophysikalischen Prozesse in Rh6G lässt sich nun anhand der Ergebnisse von Widengren et al. geben.[99] Diese Arbeit berichtet eine radiative Lebensdauer des  $S_1$  von etwa 4 ns, eine Interkombinationszeit zwischen  $S_1$  und  $T_1$  Zustand von etwa 1,1  $\mu$ s und eine Triplett-Lebensdauer von etwa 2  $\mu$ s. Diese Werte wurden für Rh6G in Wasser und unter Raumatmosphäre experimentell ermittelt.

Die Betrachtung der Übergänge in organischen Molekülen beschränkte sich bisher auf intramolekulare Abläufe. Die folgenden Absätze befassen sich nun mit photophysikalischen Wechselwirkungen, die von den angeregten Zuständen organischer Moleküle ausgehen. Als eine Form intermolekularer Kopplung werden dazu zunächst reine Energietransferprozesse diskutiert.

Ausgehend von elektronisch angeregten organischen Molekülen werden zwei für die Photochemie wichtige Energietransfermechanismen eingeführt, die auf unterschiedlichen intermolekularen Kopplungen basieren. Diese beiden Mechanismen sind einerseits der Förster-Resonanzenergietransfer [100] und andererseits der Dexter-Energietransfer [101]. Neben radiativer Kopplung, welche die einfache Möglichkeit beschreibt, dass ein organisches Molekül

Licht aus dem angeregten Zustand emittiert, das dann von einem zweiten Molekül wieder absorbiert wird, bilden vor allem nichtradiative Energietransferprozesse eine mechanistische Grundlage der Photokatalyse. Diese Prozesse erlauben es nämlich Energie aus optisch aktiven Molekülen auf optisch nicht aktive Moleküle zu übertragen. Ein solcher Übertrag von Energie auch auf Systeme anderer Absorptionseigenschaften wird Photosensibilisierung genannt.[38,90,102,103] Nichtradiativer Energietransfer aus angeregten Zuständen beschreibt die Interaktion zwischen einem Donator- und einem Akzeptormolekül. Eine Grundvoraussetzung für Energietransfer ist ein spektraler Überlapp des Emissionsspektrums des Donators mit dem Absorptionsspektrum des Akzeptors. Idealerweise liegen die Energieniveaus so, dass aus dem vibronischen Grundzustand des angeregten Donators ein resonanter, isoenergetischer Transfer in einen höheren vibronischen Zustand des Akzeptors stattfinden kann.[90]

Abbildung 2.8 veranschaulicht zunächst den Förster-Resonanzenergietransfer. Dieser beschreibt den resonanten Übertrag von Energie zwischen zwei Molekülen über Coulomb- oder anders ausgedrückt Dipol-Dipol-Wechselwirkung. Der Austausch über Coulomb-Wechselwirkung entspricht dabei einem Energietransfer, bei dem das ursprünglich angeregte Donatormolekül  $D^*$  in seinen Grundzustand  $D$  rekombiniert, während gleichzeitig das Akzeptormolekül aus seinem Grundzustand  $A$  in den angeregten Zustand  $A^*$  überführt wird.

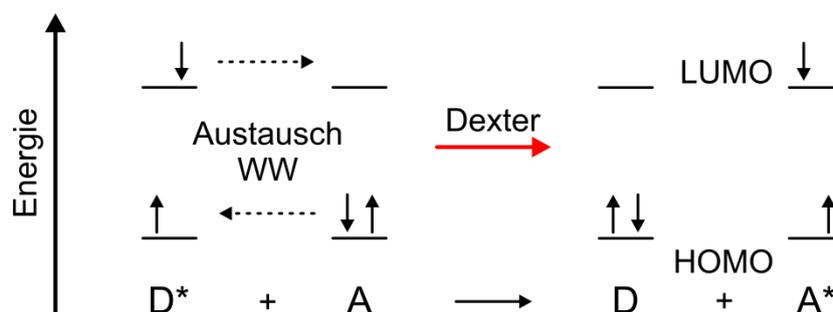


**Abbildung 2.8: Förster-Resonanzenergietransfer (FRET).** Ein Donator im angeregten Zustand,  $D^*$  interagiert mit einem Akzeptor im Grundzustand  $A$  über Coulombwechselwirkung. Durch resonanten Energietransfer rekombiniert der Donator in den Grundzustand  $D$ , während gleichzeitig der Akzeptor in den angeregten Zustand  $A^*$  übergeht. [nach 102]

Ohne die genaue Ausrichtung der beteiligten Dipole zueinander zu berücksichtigen, kann aus einer grundlegenden Betrachtung der Dipol-Dipol-Übergänge in Molekülen abgeleitet werden, dass die Stärke des Förster-Energietransfer mit  $R^{-6}$  abnimmt. Dabei beschreibt  $R$  den Abstand der beiden Dipole, also Donator und Akzeptor, zueinander. In der Realität lassen sich so relevante Interaktionen zwischen organischen Molekülen auf einer Längenskala von wenigen Ångström bis hin zu maximalen Abständen von etwa 20 nm nachweisen.[90,102–104]

Abbildung 2.9 veranschaulicht den Dexter-Energietransfer. Dieser beschreibt den resonanten Übertrag von Energie zwischen zwei Molekülen über den gleichzeitigen Austausch von Elektronen. Die Gesamtladung der beiden beteiligten Moleküle bleibt dabei unverändert. Damit ein solcher elektronischer Energieaustausch stattfinden kann, ist ein Überlapp der Molekülorbitale von Donator und Akzeptor notwendig. Es kann gezeigt werden, dass sich dadurch eine ex-

ponentiell abfallende Abhängigkeit der Stärke des Dexter-Energietransfers mit dem Abstand zwischen Donator und Akzeptor ergibt. In der Realität bedeutet dies, dass sich elektronischer Energieaustausch auf einen Abstandsbereich unterhalb eines Nanometers beschränkt.[90,102]



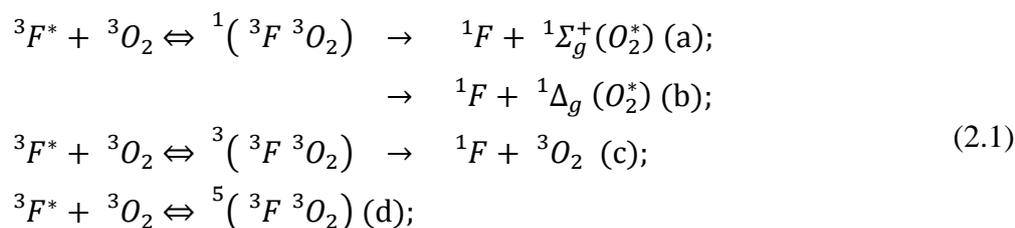
**Abbildung 2.9: Dexter Energietransfer.** Donator und Akzeptor interagieren über Austauschwechselwirkung. Durch den Überlapp von Molekülorbitalen findet ein resonanter Austausch von Elektronen zwischen  $D^*$  und  $A$  statt, sodass nach dem Austausch der Akzeptor im angeregten Zustand  $A^*$  ist. [nach 102]

Werden die beiden nichtstrahlenden Energietransferprozesse Förster-Resonanzenergietransfer und Dexter-Energietransfer hinsichtlich ihrer Relevanz für die Photochemie diskutiert, so muss zunächst der Einfluss von Singulett- und Triplett-Zuständen geklärt sein. Da der Förster-Energietransfer über Coulomb-Wechselwirkung den optischen Auswahlregeln für Übergänge zwischen zwei Dipolen unterliegt, beschränkt sich diese Art des Energietransfers hauptsächlich auf resonante Kopplung von Singulett-Zuständen. Dabei ist hier mit Energietransfer ein Übertrag aus einem angeregten Donator  $D^*$  zu einem Akzeptor im Grundzustand  $A$  gemeint. Exzitonische Annihilationsprozesse, welche die Wechselwirkung zwischen angeregten Donatoren  $D^*$  und Akzeptoren  $A^*$  beschreiben, können prinzipiell auch im Bild der Dipol-Dipol Wechselwirkung verstanden werden.[103] Solche Interaktionen, wie etwa die Singulett-Triplett Annihilation, werden hier allerdings nicht weiter erläutert.

Für Energietransfer zwischen Zuständen, deren Übergang Dipol-verboden ist, also etwa zwischen Triplett-Zuständen, ist langreichweitiger Förster-Transfer also zu vernachlässigen. Der Energietransfer zwischen Triplett-Zuständen wird daher von elektronischem Energieaustausch durch Orbitalüberlapp dominiert. Bei der Kopplung von Singulett-Zuständen konkurrieren nun Förster- und Dexter-Energietransfer prinzipiell miteinander. Vor allem im Bereich kurzer molekularer Abstände ist eine Differenzierung dieser beiden Prozesse etwa anhand der Abstandsabhängigkeit in der Praxis allerdings schwierig. Für die Anwendung in der Photochemie spielen aufgrund der angenommenen diffusionsbasierten Interaktion in Lösung vor allem die Lebensdauern der involvierten Zustände eine ausschlaggebende Rolle. Wie zuvor schon erwähnt, wird daher im Allgemeinen eine Photosensibilisierung aus langlebigen Triplett-Zuständen bevorzugt. Aus diesem Grund überwiegen in konkreten Anwendungen in der Photochemie meist Dexter-induzierte Energietransferprozesse durch ladungsneutralen Austausch von Elektronen. Ein Nachteil der Sensibilisierung über Triplett-Zustände hinsichtlich der experimentellen Realisierung ist allerdings die verstärkte Rekombination des Triplets etwa durch Interaktion mit molekularem Sauerstoff. Ein möglichst effektiver Ausschluss von Sau-

erstoff ist in der Praxis der Photochemie mit Triplett-Zuständen daher unumgänglich.[38,90,102]

Da die Löschung des Triplets in angeregten organischen Fluorophoren in dieser Arbeit ein wichtiger Punkt ist, wird darauf etwas detaillierter eingegangen. Die intermolekulare Verstärkung der Rekombination des Triplets durch einen Quencher mit ungepaarten Elektronen lässt sich dabei über die elektronische Interaktion zwischen dem angeregten Molekül und dem Quencher, innerhalb eines Kollisionskomplexes erklären. Für die Löschung des Triplets in angeregten Fluorophoren ( ${}^3F^*$ ) durch den Triplett-Grundzustand von Sauerstoff ( ${}^3O_2$ ) lassen sich dabei aufgrund der Spin-Statistik innerhalb des Kollisionskomplexes  ${}^1({}^3F {}^3O_2)$  vier verschiedene Reaktionspfade aufschreiben:



Die zwei interagierenden Triplett-Spezies treffen aufeinander und bilden gemäß ihrer Spin-Statistik drei verschiedene Zustände  ${}^1({}^3F {}^3O_2)$ . Dieser Komplex dissoziiert entweder wieder zu seinen Ausgangszuständen oder reagiert unter Bildung der verschiedenen Zielzustände. Hier ist  ${}^1\Delta_g$  der erste, und  ${}^1\Sigma_g^+$  der zweite angeregte Singulett-Zustand von Sauerstoff. Der Superskript i gibt die Multiplizität der involvierten Moleküle, bzw. des bimolekularen Kollisionskomplexes an. Grundsätzlich können zwei interagierende Moleküle im Triplett ( ${}^3F^*$  (S=1) +  ${}^3O_2$  (S=1)) entweder zu einem Quintett (S=2), einem Triplett (S=1) oder einem Singulett (S=0) kombiniert werden, wodurch der Kollisionskomplex einen dieser Spin-Zustände annimmt. Bei dieser Betrachtung wird angenommen, dass alle vier Reaktionen durch Spin-Erhaltung bestimmt sind. Das bedeutet, dass Interkombination zwischen den drei Komplex-Multiplizitäten viel langsamer abläuft, als alle Spin-erlaubten Prozesse. So gibt es für den Quintett-Komplex  ${}^5({}^3F {}^3O_2)$  keine Möglichkeit, den Fluorophor in den Singulett-Grundzustand  ${}^1F$  zu überführen, da für den Produktkomplex keine erlaubten Zustände im Sauerstoff existieren (d). Dieser Reaktionsmechanismus scheidet für die Löschung des  ${}^3F^*$  Zustands also aus.[105–107]

Befindet sich der Komplex in der Triplett-Konfiguration  ${}^3({}^3F {}^3O_2)$ , so ist ein Zerfall in den  ${}^1F$  Zustand und den  ${}^3O_2$  Zustand Spin-erlaubt (c). In diesem Fall wirkt Sauerstoff als reiner Katalysator, der den Interkombinationsprozess innerhalb des Fluorophors beschleunigt. Durch die Bildung des intermediären Triplett-Komplexes bleibt dabei der Gesamtspin erhalten. Die Energie des  ${}^3F^*$  Zustands wird in Form von Schwingungsenergie dissipiert.

Befindet sich der Komplex in der Singulett-Konfiguration  ${}^1({}^3F {}^3O_2)$ , so kann daraus ebenfalls der  ${}^1F$  Zustand gebildet werden. Je nachdem, wieviel Energie auf der Seite des Fluorophors zuvor vorhanden war, entsteht zudem entweder der erste (b) oder der zweite (a) angeregte Singulett-Zustand von Sauerstoff. Die jeweiligen Übergangsenergien betragen dabei etwa 1,0 eV, bzw. etwa 1,6 eV, sodass der Triplett-Zustand der meisten organischen Farbstoffe auf

diesem Weg gelöscht werden kann. Etwaige Energieüberschüsse aus der Rekombination in den  $^1\text{F}$  werden wiederum in Schwingungsenergie umgesetzt. Der bei diesem Prozess entstandene Singulett-Sauerstoff ist hochreaktiv und kann über weitere Reaktionen zur Dekomposition des Fluorophors beitragen.[94,105–107]

Zusammengefasst kann Sauerstoff den Triplett-Zustand angeregter Fluorophore sowohl über einen intermolekularen Energietransfer, als auch ausschließlich durch elektronische Interaktion löschen. In letzterem Fall wird die Energie des Triplett-Zustands intramolekular über interne Konversion dissipiert.

Werden nun allgemein photokatalytische Reaktionen als eine Form der Photochemie betrachtet, so basieren diese auf zwei Grundvoraussetzungen. Einerseits auf der Absorption von Licht durch geeignete Materialien und andererseits auf der Photosensibilisierung zu einem Zielmolekül, dem Substrat<sup>4</sup>, in dem eine chemische Reaktion ausgelöst werden soll. Wie oben bereits erwähnt, beschreibt Sensibilisierung den Übertrag von Energie aus dem angeregten Zustand eines Photokatalysators, bisher allgemein als Donator D bezeichnet, zu einem Substratmolekül im Grundzustand, bisher allgemein Akzeptor A genannt. Mit dieser Energie soll dort eine chemische Umwandlung ausgelöst werden. Sensibilisierung kann dabei, wie eben erläutert, reinen Energietransfer bedeuten. Selbst wenn beim Dexter-Transfer ein Elektronen- und damit Ladungsaustausch stattfindet, bleibt die Gesamtladung der beteiligten Moleküle und damit im Allgemeinen die molekulare Struktur unverändert. Sensibilisierung meint allerdings auch photoinduzierten Elektronentransfer, bei dem die Energie von Licht benutzt wird, um intermolekularen Elektronentransport zu ermöglichen. So befasst sich der folgende Abschnitt mit der grundlegenden Beschreibung solcher sogenannten Photoredoxprozesse.

## 2.2 Grundlagen der Photoredoxkatalyse

Um diesen Abschnitt einzuleiten, werden zunächst noch einmal einige Begriffe geklärt. Bisher wurden für den Rahmen dieser Arbeit photophysikalische und photochemische Prozesse näher definiert. Mit Photokatalyse ist nun allgemein das Ausnutzen von Licht als Energiequelle für chemische Reaktionen gemeint. Redoxreaktionen beschreiben Interaktionen, bei denen ein dauerhafter Transfer von Ladung auftritt. Photoredoxkatalyse beschreibt also Reaktionen, bei denen die Energie von Licht benutzt wird, um einen Ladungstransfer zwischen beteiligten Stoffen auszulösen.

Bei den bisher betrachteten reinen Energietransferprozessen ist eine Anpassung energetischer Niveaus erforderlich, um den nötigen spektralen Überlapp für resonante Kopplung zu gewährleisten. Außerdem wurde erläutert, dass speziell bei der Dexter-Kopplung, die ja zumindest den Austausch von Elektronen beschreibt, neben dem spektralen energetischen Überlapp auch ein räumlicher Überlapp vorliegen muss, um den Elektronenaustausch zu ermöglichen. Soll nun in interagierenden Komponenten durch einen einseitigen Transfer von Elektronen die

---

<sup>4</sup> Anders als in der Physik bezeichnet der Ausdruck „Substrat“ in der Chemie nicht etwa eine Unterlage oder ein Trägermaterial, wie etwa eine Glas- oder Silizium- oder Goldoberfläche, sondern einen Stoff, der in einer Reaktion chemisch umgesetzt werden soll. Ein Analogon zu dieser Begriffsverwendung findet sich in der Botanik, wenn etwa von Pflanzensubstraten die Rede ist.

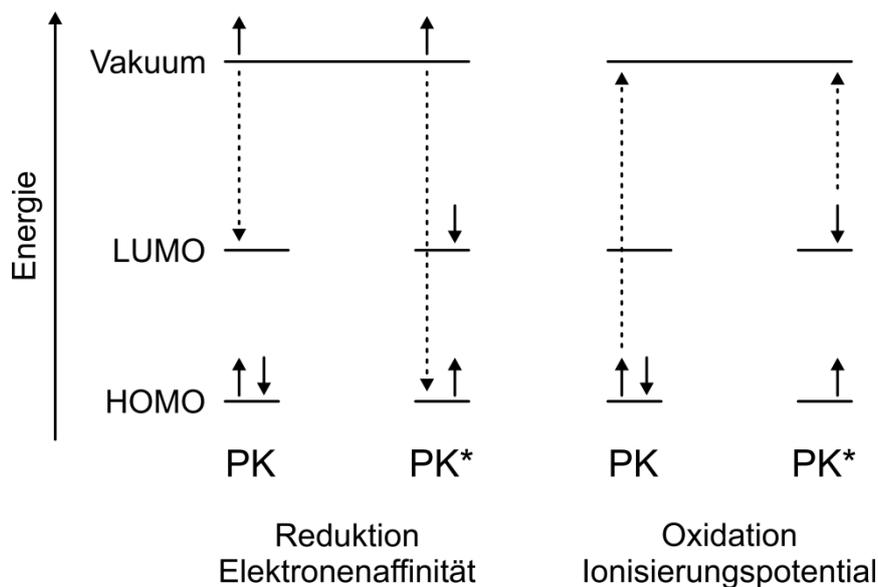
Gesamtladung verändert werden, so ist der dafür ausschlaggebende Parameter das Redoxpotential der beteiligten Stoffe. Dabei beschreibt das Redoxpotential die grundlegende Affinität eines Stoffes, Ladung abzugeben oder aufzunehmen. Das Redoxpotential parametrisiert so nicht nur die relative energetische Lage zweier Zustände zueinander, sondern auch die konkrete Lage von relevanten Energiezuständen in Bezug auf ein externes Potential. Wird an dieser Stelle für weitere Beschreibungen das Elektronenbild gewählt, so bedeutet die Reduktion eines Stoffes, dass dieser zusätzliche Elektronen aufnimmt, und somit die nominelle Gesamtladung reduziert wird. Die Oxidation eines Stoffes bedeutet dann, dass dieser Elektronen abgibt und somit die nominelle Gesamtladung steigt<sup>5</sup>. Werden nun im weiteren Verlauf konkrete Oxidations- bzw. Reduktionspotentiale eingeführt, so lässt sich das Vorzeichen der jeweiligen Potentiale anhand deren experimentellen Bestimmung verstehen.

Prinzipiell können Redoxpotentiale in Lösung gegen standardisierte Elektroden gemessen werden. Bei der sogenannten Zyklovoltammetrie wird an eine Arbeitselektrode, die sich in der zu untersuchenden Lösung befindet, zuerst eine ansteigende positive und dann eine ansteigende negative Spannung angelegt. Gleichzeitig dazu wird der durch die Lösung fließende Strom aufgezeichnet. So ergeben sich charakteristische Strom-Spannungs-Diagramme, aus deren Signaturen sich die Redoxpotentiale extrahieren lassen.[31] Dabei parametrisiert die positive angelegte Spannung, bei der die Stromstärke signifikant ansteigt, den Punkt, an dem das untersuchte Material ein Elektron abgibt. Dieser Wert ist also das Oxidationspotential. Die negative angelegte Spannung parametrisiert den Punkt, an der das untersuchte Material ein Elektron aufnimmt. Dieser Wert ist das Reduktionspotential. In dieser Vorzeichenkonvention findet ein Elektronentransfer also energetisch bergauf statt. Haben Oxidations- und Reduktionspotential nun das jeweils umgedrehte Vorzeichen, so bedeutet dies, dass ein Elektronentransfer energetisch bergab stattfinden kann.

Da diese Redoxpotentiale für viele Stoffe bekannt sind, können Elektronentransferreaktionen prinzipiell also auf direktem, elektrochemischem Weg durchgeführt werden. Diese beschränken sich allerdings auf den Übergang zwischen energetischen Grundzuständen. Ziel der Photoredoxkatalyse ist es, Redoxreaktionen mit der Energie von Licht, idealerweise im sichtbaren Wellenlängenbereich anzutreiben. Da sich durch die Anregung mit Licht die potentielle Energie des betrachteten Systems um die Anregungsenergie ändert, unterscheiden sich auch die Redoxpotentiale von Grund- und angeregten Zuständen. Die Absorption von Licht führt also bei der Photoredoxsensibilisierung anders als bei energetischer Sensibilisierung nicht zu einem reinen Übertrag von Energie durch resonant liegende Energieniveaus. Die Anpassung des Redoxpotentials durch Aufnahme von Energie verändert hier auch die grundsätzliche Möglichkeit, Ladung in oder aus einem System zu transferieren. So ist es häufig der Fall, dass ein Elektronentransfer aus dem angeregten Zustand eines Moleküls energetisch bergab verlaufen kann, während er im Grundzustand nur energetisch bergauf ablaufen würde. Durch die Anregung mit Licht kann also diese energetische Hürde überwunden werden.

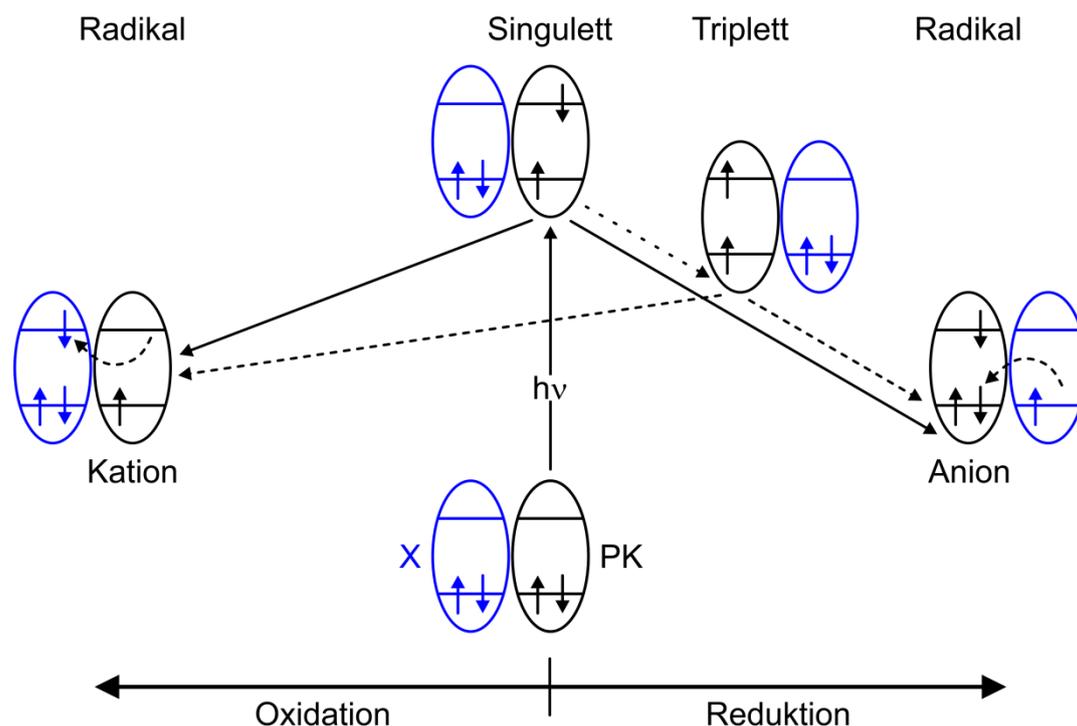
---

<sup>5</sup>Die Konnotation von Ladungsabgabe mit Oxygenium, französisch oxygène, also Sauerstoff, hat hauptsächlich historische Gründe. Aufgrund seiner elektronischen Struktur ist Sauerstoff bestrebt, Elektronen abzugeben und Verbindungen mit anderen Stoffen einzugehen. Historisch gesehen wurden solche Verbindungen erst nach ihrer Beschreibung durch den französischen Chemiker de Lavoisier durch Abgabe von Elektronen erklärt.



**Abbildung 2.10: Orbitaldarstellung der Reduktion und der Oxidation eines isoliert betrachteten Photokatalysators PK.** Das Schema zeigt die steigende Elektronenaffinität, sowie das sinkende Ionisierungspotential des PK im angeregten Zustand PK\*. Damit ist sowohl eine Reduktion, als auch eine Oxidation im PK\* energetisch günstiger. [nach 102]

Eine Veranschaulichung dieses Grundprinzips der Photoredoxkatalyse, nämlich dass angeregte Zustände immer bessere Oxidations- und Reduktionspartner sind als Grundzustände, findet sich in Abbildung 2.10. Diese zeigt die Orbitaldarstellung der Photoreduktion und -oxidation eines isoliert betrachteten Photokatalysators PK. Im Gegensatz zur vorherigen Betrachtung von Förster- und Dexter-Prozessen, bei denen hauptsächlich die Energiedifferenz von HOMO und LUMO ausschlaggebend für den notwendigen spektralen Überlapp ist, wird nun zusätzlich das Vakuumpotential als Referenz eingezeichnet, mit dem zudem die konkrete potentielle Energie der jeweiligen Zustände parametrisiert werden kann. Die Reduktion lässt sich dabei im Bild der Elektronenaffinität verstehen. Da im angeregten Zustand PK\* ein Platz im HOMO unbesetzt ist, ist die frei werdende Energie bei der erneuten Besetzung durch ein aus dem Vakuumniveau kommendes Elektron höher als im Grundzustand des PK, in dem ein solches nur das LUMO besetzen kann. Umgekehrt kann die Oxidation im Bild des Ionisierungspotentials verstanden werden. Hier ist es so, dass der Energieunterschied, den ein Elektron überwinden muss, um das Vakuumniveau zu erreichen, für den angeregten Zustand PK\* niedriger ist, als für den Grundzustand des PK. In beiden Fällen ist der Betrag des Energieunterschieds gleich der HOMO-LUMO Energielücke. Konkrete Werte für die Elektronenaffinität, sowie das Ionisierungspotential lassen sich experimentell wie zuvor erwähnt durch Zyklovoltammetrie in Form von Redoxpotentialen, dann allerdings in Bezug auf eine Referenzelektrode ermitteln.[102]



**Abbildung 2.11: Jablonski-Diagramm der Photoredoxinteraktion eines Photokatalysators PK mit einem reagierenden Molekül X.** Nach Absorption von Licht befindet sich der PK in einem angeregten Zustand. Von dort aus werden durch Elektronentransfer entweder das Radikalanion oder das Radikalkation gebildet. Durchgezogene Linien verdeutlichen Übergänge in und aus Singulett-Zuständen des PK. Diese sind konkret dargestellt. Prinzipiell mögliche Übergänge in und aus Triplett-Zuständen sind gestrichelt angedeutet. [nach 89]

Abbildung 2.11 zeigt im nächsten Schritt in einem erweiterten Jablonski-Diagramm die Photoredoxinteraktion zwischen einem ungeladenen organischen Photokatalysator PK und einem ebenfalls ungeladenen reagierenden Molekül X. Wie bereits weiter oben erläutert kann das PK Molekül durch die Absorption von Licht in einen angeregten Singulett- oder Triplett-Zustand überführt werden. Ausgehend von diesen angeregten Zuständen findet dann ein Elektronentransfer mit dem reagierenden Molekül statt. So entsteht auf der Reduktionsseite das sogenannte Radikalanion des PK Moleküls, das ein überschüssiges, ungepaartes Elektron im LUMO aufweist. Auf der Oxidationsseite entsteht das Radikalkation des PK Moleküls, das eine ungepaarte molekulare Elektronenfehlstelle, bzw. ein ungepaartes Elektron im HOMO beschreibt. Grundsätzlich sind Radikalzustände hoch reaktive Zustände, in denen das Molekül bestrebt ist, wieder in die Ausgangskonfiguration überzugehen, und gepaarte Elektronenkonfiguration zu erreichen. Die Spin-Zustände der Radikale können jeweils als Doublett charakterisiert werden.

Aufgrund der Relation der Redoxpotentiale der beiden reagierenden Komponenten zueinander wird in der Realität jeweils nur eine Radikalspezies effizient gebildet. Nimmt das PK Molekül auf der Reduktionsseite ein Elektron von X auf, so ist angedeutet, dass dieser Übergang im HOMO der beiden Moleküle passiert. Gibt das PK Molekül auf der Reduktionsseite ein Elekt-

ron an X ab, so passiert dieser angedeutete Übergang im LUMO der beiden Moleküle. Neben der Elektronenaffinität und dem Ionisierungspotential beschreibt eine Anpassung des Redoxpotentials also auch eine Anpassung der jeweiligen Lage des HOMO und des LUMO zueinander. Das abgebildete Schema zeigt zudem, dass ein Elektronentransfer grundsätzlich sowohl aus Singulett- als auch Triplett-Zuständen möglich ist. Da Singulett und Triplett in organischen Molekülen energetisch meist sehr nahe beisammen liegen, ist eine Vorhersage, ob einer der beiden Zustände katalytisch aktiver ist, in der Praxis schwierig. Aus diesem Grund wird bei der mechanistischen Beschreibung von Photoredoxreaktionen meist vereinfachend vom angeregten Zustand eines PKs gesprochen. Allein wenn das entstandene Radikalpaar einen wohldefinierten Spin-Zustand konserviert, können experimentell Rückschlüsse auf den Ausgangszustand des PKs getroffen werden. So gibt es zwar Beispiele für chemische Reaktionen, in denen weitere Reaktionsschritte davon abhängen, welchen Spin-Zustand das Radikalpaar trägt, allerdings wird hier nicht weiter auf solche Einflüsse eingegangen.[89,38] Dahingegen wird in dieser Arbeit ein anderer experimenteller Ansatz gewählt, um den Einfluss von Singulett und Triplett auf einen photoinduzierten Elektronentransfer mit organischen Farbstoffen zu quantifizieren.

Die nachfolgenden beiden Abschnitte befassen sich nun damit, wie der photoinduzierte Elektronentransfer, bzw. Photoredoxreaktionen parametrisiert und qualitativ verstanden werden können. Zunächst erfolgt eine allgemeine thermodynamische Betrachtung solcher Reaktionen. Hierbei wird auch der in dieser Arbeit konkret untersuchte Photoredoxzyklus mit Rh6G als Photokatalysator eingeführt und parametrisiert. Der letzte Abschnitt dieses Kapitels befasst sich schließlich etwas breiter angelegt damit, welche weiteren Ansätze es, auch in der aktuellen Forschung, gibt, um die Prozesse in Photoredoxzyklen, also vor allem den photoinduzierten Elektronentransfer aus angeregten Zuständen, auf mikroskopischer Ebene zu verstehen.

### 2.2.1 Thermodynamische Betrachtung des photoinduzierten Elektronentransfers

Ohne an dieser Stelle zu tief in die Grundlagen der Thermodynamik einzutauchen kann formuliert werden, dass die thermodynamische Größe, anhand derer bestimmt werden kann, ob eine chemische Reaktion abläuft, die freie Energie nach Gibbs,  $\Delta G$  ist. Die freie Energie ist ein thermodynamisches Potential, welches die Dimension einer Energie besitzt. Sie beschreibt allgemein die Energie, die entlang einer chemischen Reaktion frei wird. Ist der Wert für  $\Delta G$  einer betrachteten Reaktion negativ, so läuft diese spontan, unter Abgabe von Energie, also exergonisch ab. Ist  $\Delta G > 0$ , so läuft die Reaktion so lange nicht ab, bis der Betrag an Energie dem System zugeführt wurde, der  $\Delta G = 0$  werden lässt. Allgemein lässt sich die freie Energie

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (2.2)$$

als Funktion der Enthalpie und der Entropie ausdrücken. Bei den weiter oben betrachteten Energietransferprozessen war bisher lediglich die Anpassung der elektronischen Energieniveaus notwendig, um einen resonanten Energietransfer zu ermöglichen. Für Photoredoxprozesse kann nun eine passende Formulierung der freien Energie in Abhängigkeit der Redoxpotentiale gefunden werden, welche die photophysikalischen und elektrochemischen Eigenschaften des Photokatalysators und des reagierenden Substrates berücksichtigt.

Wird zunächst die einfache Reduktion eines Elektronenakzeptors A durch einen Elektronendonator D in der Gasphase, also ein Elektronentransfer im Grundzustand  $D + A \rightarrow D^+ + A^-$  betrachtet, so lässt sich die freie Energie für diesen Fall in Anlehnung an Abbildung 2.10 als

$$\Delta G = e \cdot IP(D) - e \cdot EA(A) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot R} \quad (2.3)$$

schreiben, wobei  $IP(D)$  das Ionisierungspotential des Donators,  $EA(A)$  die Elektronenaffinität des Akzeptors,  $e$  die Elektronenladung,  $\epsilon_0$  die Dielektrizitätskonstante und  $R$  der Abstand der beiden Reaktanten zueinander ist. Die freie Energie wird hier also durch die Größe des IP des Donators und der EA des Akzeptors, sowie einem weiteren Term parametrisiert, der die Coulomb Energie des beim Elektronentransfer entstehenden Ionenpaares in Abhängigkeit des räumlichen Abstands  $R$  repräsentiert. In der Gasphase kann  $\epsilon_0 = 1$  gesetzt werden, sodass der Coulomb-Term rein von  $R$  abhängt. Für die weitere Diskussion der freien Energie in Photoredoxreaktionen wird fortan nicht mehr vom Ionisierungspotential, sondern vom Oxidationspotential  $E_{ox}(D/D^+)$  gesprochen. Analog dazu wird der Ausdruck Elektronenaffinität durch den Ausdruck Reduktionspotential  $E_{red}(A/A^-)$  ersetzt.

Befinden sich nun Donator und Akzeptor in Lösung und wird zusätzlich beispielsweise der Akzeptor mit Licht angeregt, so kann die freie Energie analog zur Beschreibung von Rehm und Weller folgendermaßen formuliert werden:[108]

$$\Delta G = e \cdot E_{ox}(D/D^+) - e \cdot E_{red}(A/A^-) - E_{anr}(A) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot R} \quad (2.4)$$

Neben den elektrochemischen Redoxpotentialen des Donators und des Akzeptors beschreibt  $E_{anr}(A)$  die Energiedifferenz, die bei dem Übergang aus dem Grundzustand in den angeregten Zustand überwunden wird. Da die genaue Bestimmung der energetischen Lage der konkret reagierenden angeregten Zustände schwierig ist, wird dieser Wert in der Praxis der organischen Synthese anhand der Absorptions- und Emissionsspektren des angeregten Reaktanten bestimmt. Der Wert für  $E_{anr}(A)$  wird dabei aus dem in Abbildung 2.7 eingezeichneten Schnittpunkt des normierten Absorptions- und Emissionsspektrums abgelesen. Da konkrete Photoredoxreaktionen nicht in der Gasphase, sondern meistens in einem Lösemittel stattfinden, stellt sich die Frage in welcher Form der Einfluss des Lösemittels auf den Coulomb Term, bzw. die Redoxpotentiale berücksichtigt wird. Es ist davon auszugehen, dass sowohl die Löslichkeit der Reaktanten, sprich die räumliche Anordnung der Lösemittelmoleküle um Donator und Akzeptor, als auch die gegenüber der Gasphase veränderte dielektrische Abschirmung in Form der Lösemittelpolarität Einfluss auf die Redoxreaktion nehmen. Da eine quantitative Bestimmung etwa der Lösungsenergie oder der genauen dielektrischen Verhältnisse um Donator und Akzeptor experimentell schwierig ist, wird dies in der Praxis umgangen. Dazu werden die Redoxpotentiale der einzelnen Reaktanten wie weiter oben beschrieben über Zyklovoltammetrie in dem verwendeten Lösemittel bestimmt. Es wird davon ausgegangen, dass die dort ermittelten Werte die mikroskopischen Einflüsse des Lösemittels auf den Elektronentransfer ausreichend widerspiegeln, um daraus belastbare Aussagen innerhalb der Rehm-

Weller-Gleichung treffen zu können. Sind also die Redoxpotentiale aus der Zyklovoltammetrie bekannt, so wird darüber hinaus die Abstandsabhängigkeit des Coulomb Terms vernachlässigt. Im Allgemeinen wird dieser Term für die thermodynamische Beschreibung von Photoredoxreaktionen also nicht weiter berücksichtigt. Obwohl die obige Rehm-Weller Gleichung also weder energetische Unterschiede zwischen angeregten Singulett- und Triplett-Zuständen noch konkrete Details des Einflusses des Lösemittels oder des mikroskopischen Ablaufs des Elektronentransfers in Betracht zieht, gibt die dortige Beschreibung über experimentell bestimmte Redoxpotentiale in der Praxis der Photoredoxchemie einen guten Anhaltspunkt dafür, ob ein geplanter Elektronentransfer zwischen einem Donator und einem angeregten Akzeptor stattfinden wird.[38,89,92,102]

Die experimentell bestimmten elektrochemischen Redoxpotentiale geben die potentielle Energie des elektronischen Grundzustands der untersuchten Stoffe wieder. Soll nun ein Elektronentransfer zwischen zwei Molekülen in einem bestimmten Lösemittel stattfinden, so können die jeweiligen Redoxpotentiale bestimmt und die freie Energie der Reaktion im Grundzustand berechnet werden. Ist der Wert für die freie Energie positiv, so findet die Reaktion nicht statt. Erst wenn zur Reaktion diese zuvor berechnete positive Energie hinzugefügt wird, wird die freie Energie negativ, und die Reaktion wird in Gang gesetzt.

Um die thermodynamische Betrachtung im Rehm-Weller-Formalismus näher zu veranschaulichen, wird nun beispielhaft der in dieser Arbeit untersuchte Photokatalysezyklus mit Rh6G als Photokatalysator diskutiert. Die nachfolgende Beschreibung bezieht sich dabei auf Werte aus der Arbeit von Indrajit Ghosh et al., in der Redoxpotentiale von Rh6G in Acetonitril (AcN) als Lösemittel zusammengetragen sind.[31] In der organischen Chemie werden Redoxpotentiale typischerweise in organischen Lösemitteln, wie etwa Acetonitril, Ethanol oder DMSO bestimmt. Es wird allgemein angenommen, dass diese Werte auch in Wasser, das in der vorliegenden Arbeit benutzt wird, oder anderen Lösemitteln mehr oder weniger unverändert bleiben. Darüber hinaus ist es in der experimentellen Praxis der Zyklovoltammetrie oft schwierig, Redoxpotentiale in Wasser zu messen, da darin organische Moleküle bei den erforderlichen Konzentrationen an den Elektroden zu haften beginnen, was konkrete Messwerte verfälschen würde.

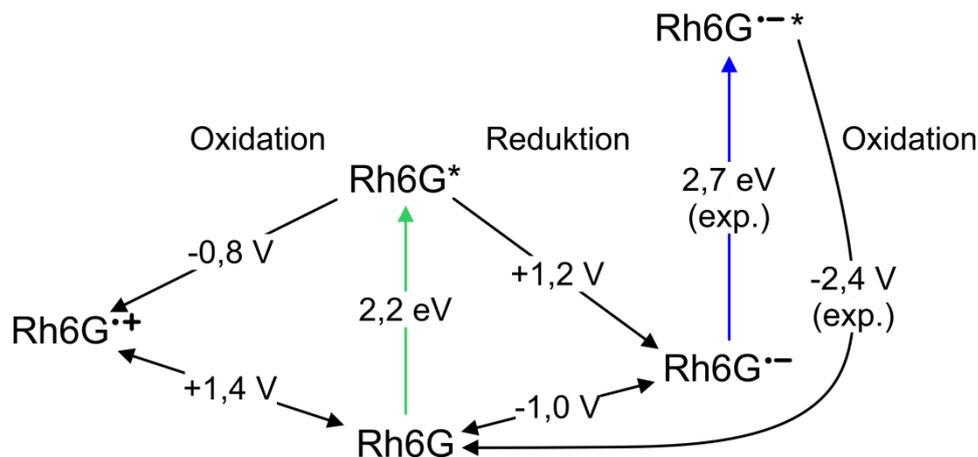
Abbildung 2.12 zeigt zunächst die Redoxpotentiale der relevanten Zustände von Rh6G. Dabei beschreiben Pfeile nach links jeweils eine Oxidation, also die Abgabe von Elektronen und Pfeile nach rechts eine Reduktion, also die Aufnahme von Elektronen. Die Werte für die Übergänge aus dem Grundzustand in die Radikalzustände sind die in der Zyklovoltammetrie bestimmten Potentiale für die Oxidation und Reduktion von Rh6G in AcN.[41] Der Wert von 2,2 eV für den Übergang von Rh6G in einen angeregten Zustand stammt aus der Betrachtung des Absorptions- und Emissionsspektrums in AcN. Die Werte entlang der Übergänge aus dem angeregten Zustand in die Radikalzustände lassen sich aus der Rehm-Weller-Gleichung für das isoliert betrachtete Molekül bestimmen, wenn die Grundzustandspotentiale, sowie die Übergangsenergie eingesetzt und gleich Null gesetzt werden. Dabei muss je nachdem, ob eine Reduktion oder Oxidation betrachtet wird, das Vorzeichen bei der Energiezugabe richtig gewählt werden. Es ergeben sich also folgende Werte:

$$E_{red}^* = E_{red}(Rh6G/Rh6G^{\bullet-}) + E_{anr} = -1,0 V + 2,2 V = +1,2 V, \text{ sowie} \quad (2.5)$$

$$E_{ox}^* = E_{ox}(Rh6G/Rh6G^{\bullet+}) - E_{anr} = +1,4 V - 2,2 V = -0,8 V \quad (2.6)$$

Das Vorzeichen der Potentiale bei der Reduktion und Oxidation aus verschiedenen Zuständen kann gemäß der oben erläuterten Konvention verstanden werden, nach der ein angeregter Zustand immer ein besserer Partner für beide Vorgänge ist.

Bleibt also noch der Ursprung der Werte der Übergänge in und aus dem angeregten Radikalanion zu erklären. Da das angeregte Radikalanion von Rh6G keine strahlende Rekombination zeigt, lässt sich nur das Absorptionsspektrum des Übergangs aus dem Anion Grundzustand in das angeregte Anion bestimmen. Aus den Spektren in Abbildung 1.2 kann ein Absorptionsmaximum von etwa 425 nm abgelesen werden. Konkret angeregt wurde der Anion Grundzustand in Ghosh et al. mit einer LED der Zentralwellenlänge von 455 nm.[31] Da aus experimenteller Sicht kein besserer Wert herangezogen werden kann, wird also als Übergangsenergie dieser Wert verwendet. Aus der Wellenlänge umgerechnet entsprechen 455 nm dann 2,7 eV. Da sich das Oxidationspotential aus dem angeregten Anion zurück in den Grundzustand also nicht exakt bestimmen lässt, spiegeln die angegebenen  $-2,4 V$  den Wert wider, der sich aus konkret durchgeführten Reaktionen in der organischen Synthese als experimentelles Maximum erwiesen hat.



**Abbildung 2.12: Redoxpotentiale der verschiedenen Zustände und Übergänge in Rh6G.** Pfeile nach links verdeutlichen eine Oxidation, also die Abgabe von Elektronen, Pfeile nach rechts eine Reduktion, also die Aufnahme von Elektronen.

Um exemplarische Reaktionskreisläufe anhand dieser Potentiale und der Rehm-Weller-Gleichung durchzugehen, werden nun Anwendungsbeispiele aus der vorliegenden Arbeit diskutiert. In diesen Reaktionen wird zunächst der Photokatalysator Rh6G reduziert, wodurch das Radikalanion im Grundzustand gebildet wird. Dieses kann erneut angeregt und bei der Interaktion mit einem reagierenden Substrat wieder oxidiert werden. Dabei kommt es nun darauf an, ob deren Reduktionspotential eine Reaktion mit dem Anion Grundzustand oder erst mit dem angeregten Anion zulässt. Dieses Reaktionsschema beschreibt also einen kompletten Kreislauf von zuerst Reduktion und dann Oxidation verschiedener Zustände von Rh6G. Dass hier ein kompletter Kreislauf vollzogen wird, ist vor allem hinsichtlich der chemischen Ökonomie wichtig, da so der Photokatalysator Rh6G nach der Reaktion mit dem Substrat wieder

in seinem Grundzustand vorliegt und einen erneuten Photokatalysekreislauf vollziehen kann. Einzig der Elektronendonator wird in dieser Reaktion verbraucht, da dieser nach der Abgabe eines Elektrons nicht weiter benötigt, und auch nicht durch eine Rückoxidation wieder aktiviert wird. Man spricht in diesem Zusammenhang daher von einem opfernden Elektronendonator.

Im ersten Schritt wird die Reduktion von Rh6G durch Ascorbinsäure (AscA) beschrieben. Das Oxidationspotential von AscA,  $E_{ox}(AscA/AscA^{*+})$  beträgt + 0,06 V.[73] Eine Reaktion aus dem Grundzustand von Rh6G kann im Rehm-Weller-Formalismus also durch

$$\Delta G = eE_{ox}(AscA/AscA^{*+}) - eE_{red}(Rh6G/Rh6G^{*-}) = 0,06 \text{ eV} + 1,0 \text{ eV} = \quad (2.7) \\ = +1,06 \text{ eV}$$

beschrieben werden. Da in diesem Fall der Wert für die freie Energie positiv ist, findet die Reaktion so nicht statt. Wird Rh6G vor der Interaktion mit AscA jedoch elektronisch angeregt, so ergibt sich für die Reaktion mit Rh6G\* eine freie Energie von

$$\Delta G = eE_{ox}(AscA/AscA^{*+}) - eE_{red}(Rh6G^*/Rh6G^{*-}) = 0,06 \text{ eV} - 1,2 \text{ eV} = \quad (2.8) \\ = -1,14 \text{ eV}.$$

Die freie Energie ist nun also negativ, und der Elektronentransfer zwischen AscA und dem angeregten Zustand von Rh6G kann unter Bildung des Radikalanions Rh6G<sup>-</sup> exergonisch stattfinden.

Im nächsten Schritt wird die Oxidation des Rh6G Anion Grundzustands mit Methylviologen (MetV) in Anlehnung an die Arbeit von Vogelsang et al. beschrieben.[73] Darin wird MetV benutzt, um den Radikalzustand von organischen Farbstoffen möglichst effizient zu löschen. Das Reduktionspotential von MetV,  $E_{red}(MetV/MetV^{*-})$  wird in dieser Arbeit mit -0,69 V angegeben. Die freie Energie der Oxidationsreaktion ist so:

$$\Delta G = eE_{ox}(Rh6G^{*-}/Rh6G) - eE_{red}(MetV/MetV^{*-}) = -1,0 \text{ eV} + 0,69 \text{ eV} \quad (2.9) \\ = -0,31 \text{ eV}$$

Die Reaktion ist also exergonisch und findet statt. AscA und MetV bilden so also ein Redoxpaar, mit dem ein erster kompletter Photokatalysezyklus exemplarisch nachvollzogen werden kann. Für eine experimentelle Betrachtung dieses Zyklus sei an dieser Stelle auf die Ergebnisse dieser Arbeit verwiesen.

Als konkretes chemisches Substrat wird nun 2-Bromobenzonitril (BrBN) betrachtet. Das Reduktionspotential von BrBN,  $E_{red}(BrBN/BrBN^{*-})$  beträgt -1,9 V.[109] Ausgehend vom Rh6G Anion Grundzustand kann zunächst folgender Ausdruck für die freie Energie aufgestellt werden:

$$\Delta G = eE_{ox}(Rh6G^{*-}/Rh6G) - eE_{red}(BrBN/BrBN^{*-}) = -1,0 \text{ eV} + 1,9 \text{ eV} \quad (2.10) \\ = +0,9 \text{ eV}$$

Ein Elektronentransfer zwischen dem Anion Grundzustand und BrBN ist also thermodynamisch nicht möglich. Um der Ungewissheit bezüglich des Oxidationspotentials des angeregten Anions Rechnung zu tragen, wird für eine Reaktion aus diesem Zustand die Rehm-Weller-Gleichung an dieser Stelle anders herum formuliert. So kann aus dem Wert der freien Energie von +0,9 eV gefolgert werden, dass bei einer zusätzlichen Anregung von mindestens 0,9 eV der Elektronentransfer thermodynamisch erlaubt ist. Eine Energiedifferenz dieser Größe entspricht dabei einer nahinfraroten Wellenlänge von etwa 1400 nm. Wird eine eingestrahlte Wellenlänge von 455 nm, also etwa 2,7 eV zu Grunde gelegt, so ergibt sich für das Oxidationspotential des angeregten Anions ein theoretischer Wert von -3,7 V. Im konkreten Experiment zeigt sich, dass dieser Wert ausreichend ist, um den betrachteten Elektronentransfer zu ermöglichen.[109,110] Die genaue energetische Lage des reagierenden angeregten Radikalanions bleibt dabei weiterhin unklar.

Wird nun darüber hinaus mit Chloroanisol (ClAn) ein weiteres chemisches Substrat mit dem Reduktionspotential von -2,9 V betrachtet, so sollte auch in diesem Fall ein Elektronentransfer theoretisch möglich sein.[109] In Experimenten der organischen Synthese stellt sich jedoch heraus, dass keine Reaktion zwischen dem angeregten Anion und ClAn stattfindet. Auf diese Art und Weise kann über Reaktionsansätze mit Substraten verschiedener Reduktionspotentiale das Oxidationspotential des angeregten Anions von Rh6G auf etwa -2,4 V abgeschätzt werden.[31] Es lässt sich also eine hohe Diskrepanz zwischen dem theoretisch erwarteten und dem aus der organischen Synthese bestimmbaren Wert des Oxidationspotentials von  $\text{Rh6G}^{*}$  feststellen. Für eine weitere Diskussion dieses Umstandes sei an dieser Stelle auf die theoretischen Ansätze zu den offenen Fragen in diesem Redoxsystem, später in diesem Kapitel, bzw. in der abschließenden Diskussion verwiesen.

In Anlehnung an die hier präsentierten experimentellen Ergebnisse aus der organischen Synthese werden in dieser Arbeit auch BrBN und ClAn benutzt, um auf einzelmolekularer Ebene Rückschlüsse über die jeweiligen Photoredoxsysteme ziehen zu können.

Nach der grundlegenden, thermodynamischen Betrachtung von Photoredoxzyklen, anhand derer vor allem geklärt wurde, ob ein Elektronentransfer zwischen zwei betrachteten Zuständen möglich ist, werden nun mikroskopische Parameter des Elektronentransfers näher beleuchtet.

### **2.2.2 Mikroskopische Betrachtung des photoinduzierten Elektronentransfers**

Die soeben diskutierte thermodynamische Beschreibung des photoinduzierten Elektronentransfers in Photoredoxreaktionen ist prinzipiell ausreichend, um die grundlegenden chemischen Prozesse zu verdeutlichen, die in dieser Arbeit auf der Ebene einzelner Moleküle nachvollzogen und näher quantifiziert werden. Um den Horizont dieser Arbeit jedoch über die für die Erklärung der experimentellen Ergebnisse relevanten Grundlagen hinaus zu erweitern, befasst sich dieser Abschnitt nun mit einer näheren Betrachtung mikroskopischer Parameter, die für ein umfassenderes Verständnis des photoinduzierten Elektronentransfers wichtig sind. Neben der einleitenden Diskussion, welche Parameter dies sein können, wird in diesem Abschnitt auch ein kleiner Einblick darin gegeben, welche Ansätze es auch in aktueller Forschung gibt, um den Elektronentransfer aus angeregten Zuständen besser zu verstehen.

Vor allem wie man sich den tatsächlichen Übergang eines Elektrons von einem Donator zu einem Akzeptor näher vorzustellen hat, ist eine berechtigte Frage. So könnte anhand der obigen thermodynamischen Beschreibung, spätestens wenn die Abstandsabhängigkeit des Coulomb Terms in der Rehm-Weller-Gleichung vernachlässigt wird, ein Elektronentransfer auch zwischen zwei räumlich separierten Molekülen stattfinden, wenn nur die jeweiligen Redoxpotentiale dies zulassen. Bei der Diskussion reiner Energietransferprozesse wurde bereits erwähnt, dass beim Dexter-Energietransfer, der den resonanten Austausch von Elektronen beschreibt, ein Überlapp der Molekülorbitale notwendig ist. Dies ist ein guter Ausgangspunkt, um also zunächst zu klären, welche Parameter in konkreten Reaktionssystemen Einfluss auf den Orbitalüberlapp und damit auf den Elektronentransfer nehmen können.

Intramolekular betrachtet beeinflusst die Lage des HOMO und des LUMO, bzw. die Energielücke zwischen diesen Zuständen, wie bereits besprochen die Elektronenaffinität und das Ionisierungspotential und damit die Redoxpotentiale. Dieser Punkt ist bereits in die thermodynamische Beschreibung eingeflossen. Weitere intermolekulare Parameter, die Einfluss auf den Elektronentransfer in Lösung nehmen können sind die Spin-Multiplizität, die Lebensdauern, sowie die räumliche Struktur der beteiligten Zustände. Die ersten beiden dieser Parameter sind ursächlich miteinander verknüpft. Dabei ist die Lebensdauer von Singulett-Zuständen in organischen Farbstoffen von der strahlenden Rekombination auf der Skala von Nanosekunden und der Interkombination zu Triplett-Zuständen beschränkt, während Triplett-Zustände ihrerseits Lebensdauern von bis zu mehreren Sekunden aufweisen können. Wird beim Elektronentransfer zwischen zwei Molekülen in Lösung von einem diffusionsbasierten Prozess ausgegangen, so kann der Unterschied der Lebensdauern ein limitierender Faktor sein. Da Diffusion ein intermolekularer Prozess ist, beschreibt dieser Punkt bereits einen ersten Schnittpunkt, an dem die intramolekulare Spin-Orientierung mit der intermolekularen Diffusion verknüpft ist. Zunächst allerdings zurück zur räumlichen Struktur der beteiligten Molekülorbitale.

Ungeachtet dessen, ob nun von einer freien Diffusion in Lösung oder schlicht von zwei sich räumlich nahe stehenden Molekülen in der Gasphase ausgegangen wird, hat der orbitale Überlapp, und damit auch die jeweilige Struktur der Orbitale in den einzelnen Molekülen großen Einfluss auf die Übergangswahrscheinlichkeit. Hierbei kommen dann ebenso Punkte wie etwa die konkrete Konformation, bzw. die räumliche Orientierung der beteiligten Moleküle zueinander ins Spiel. Auch hier beeinflussen also intramolekulare Eigenschaften den intermolekularen Elektronentransfer. Werden schließlich realistische Reaktionen in Lösung betrachtet, so muss auch die Wechselwirkung zwischen Lösemittelmolekülen und dem Donator und Akzeptor berücksichtigt werden. Parameter, die hier eine Rolle spielen können, sind einerseits die Löslichkeit einzelner Stoffe, also wie gut sie sich mit den Lösemittelmolekülen umgeben – dies kann den Abstand zwischen Donator und Akzeptor und damit den Orbitalüberlapp beeinflussen – andererseits beschränkt die Diffusion von Donator und Akzeptor im Lösemittel den möglichen Zeitrahmen des Orbitalüberlapps. Ruft man sich den Coulomb Term in der Rehm-Weller-Gleichung wieder ins Gedächtnis, so ist auch die dielektrische Abschirmung des Lösemittels, sprich die Polarisierbarkeit des Lösemittels, ein einflussreicher Parameter. Werden dann zusätzlich zum Lösemittel und dem Donator-Akzeptor-Paar noch weitere Additive in die Reaktionslösung gegeben, so können auch noch Parameter wie etwa der pH-Wert in Form von ionischer Wechselwirkung den Elektronentransfer beeinflussen.[38,89,102,111]

Es gibt also eine ganze Menge verschiedener Parametern, die bei einer umfassenden mikroskopischen Betrachtung des Elektronentransfers zwischen einem Donator und einem Akzeptor in Lösung berücksichtigt werden müssen. Weiterhin hat sich die bisherige Fragestellung lediglich damit befasst, wie der eigentliche Elektronentransfer zustande kommt. Hinsichtlich der Anwendung in der synthetischen Chemie ist allerdings auch die Frage, was nach dem Elektronentransfer mit dem entstandenen Radikalpaar passiert ausschlaggebend. Überlegungen hierzu bleiben an dieser Stelle außen vor, werden allerdings in der Diskussion der experimentellen Ergebnisse noch einmal kurz aufgegriffen.

Die Experimente in dieser Arbeit widmen sich einem Teil der soeben genannten Größen. An dieser Stelle werden nun weitere theoretische Ansätze, die über den Rehm-Weller-Formalismus hinausgehen besprochen. Danach wird kurz darauf eingegangen, wie solche Ansätze in konkreten Beispielen benutzt werden können, sowie welche Fragestellungen hinsichtlich des hier betrachteten Redoxzyklus mit Rh6G dafür relevant sind.

Schon spätestens seit den 1950er Jahren befassen sich theoretische Chemiker damit, Elektronentransferprozesse zu quantifizieren und vorauszusagen. Die Arbeiten von Willard Libby<sup>6</sup> und Rudolph Marcus<sup>7</sup> können dabei getrost als Ursprung einer modernen Theorie des Elektronentransfers betrachtet werden.[102,112–114] Vor allem das Modell von Marcus findet auch in heutigen Arbeiten noch seine Anwendung.[28] Die nachfolgenden Absätze beschreiben daher die grundlegenden Ideen der Marcus-Theorie.

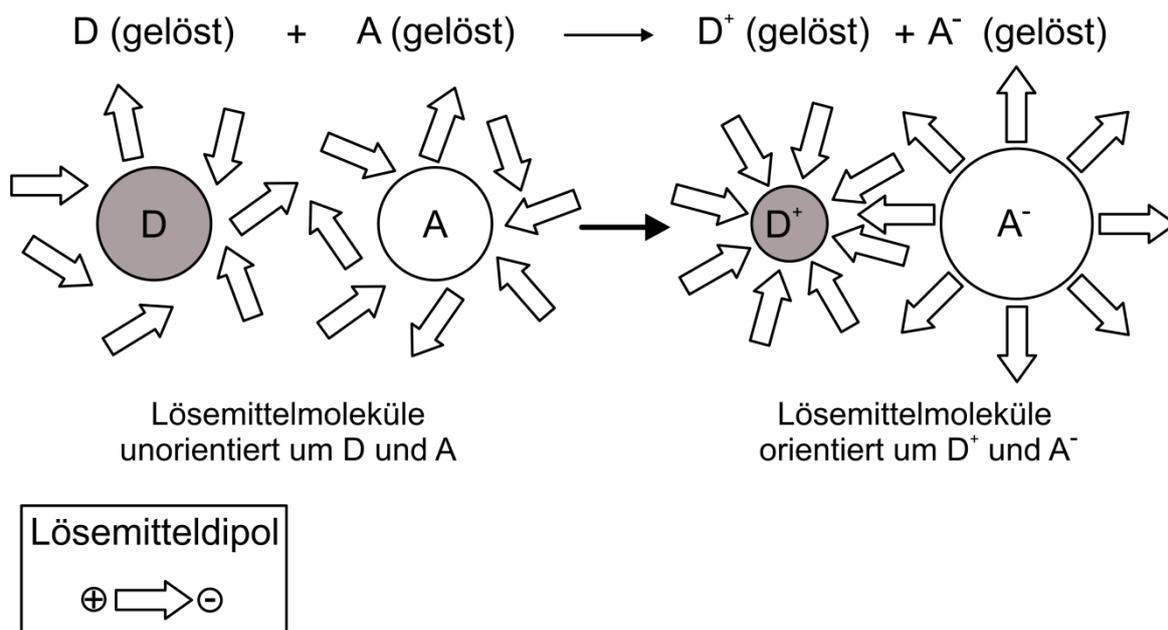
Die Marcus-Theorie verfolgt ähnlich der oben eingeführte Formulierung nach Rehm und Weller einen thermodynamischen Ansatz, um Elektronentransferprozesse zu quantifizieren. Marcus geht dabei neben einer grundsätzlichen Aussage darüber, ob ein Transfer thermodynamisch erlaubt ist, einen Schritt weiter, indem er versucht anhand eingehender mikroskopischer Überlegungen die Rate eines betrachteten Elektronentransfers vorauszusagen.

Die gemeinsame Fragestellung in den Theorien von Libby und Marcus ist, wie sich der Einfluss interner und externer molekularer Umstrukturierungen beim Elektronentransfer energetisch darstellen lässt. Der hauptsächliche chemische Vorgang ist dabei, dass ein Elektron sein Trägermolekül wechselt, indem es aus einem Orbital des Donators in ein Orbital des Akzeptors übergeht. Einerseits ändert sich dabei die Orbitalstruktur der beteiligten Reaktanten, andererseits wird durch den Elektronentransfer auch ein Ionenpaar gebildet, welches nun anders mit den umgebenden Lösemittelmolekülen interagiert als die Ausgangsmoleküle. So findet sich in der Marcus-Theorie ein konzeptueller Ansatz, der zwischen einer internen, oder molekularen Reorganisationsenergie und einer externen, oder supramolekularen Reorganisationsenergie unterscheidet. Die anfängliche Überlegung kann also in die konkrete Frage umformuliert werden, wie groß die benötigte Energie ist, um Reaktanten und Lösemittel so umzuorganisieren, dass sie den konkreten Elektronentransfer vollziehen. Eine schematische Visualisierung dieses Grundkonzepts ist in Abbildung 2.13 dargestellt.

---

<sup>6</sup> Libby erhielt 1960 den Nobelpreis für Chemie für die Entwicklung der Radiokohlenstoffmethode zur Bestimmung des Alters archäologischer Funde.

<sup>7</sup> Marcus erhielt 1992 den Nobelpreis für Chemie für seine Beiträge zur Theorie der Elektronenübertragung in chemischen Systemen.

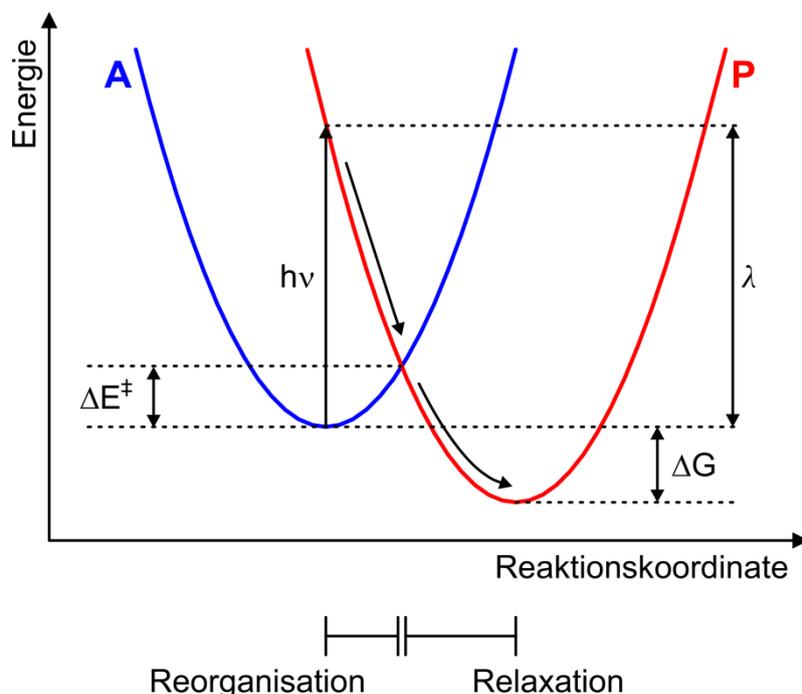


**Abbildung 2.13: Visualisierung der inneren und äußeren Veränderungen beim Elektronentransfer.** Die Größenänderung von Donator und Akzeptor soll die durch den ET veränderte Orbitalstruktur verdeutlichen. Nach dem ET zwischen zuvor ungeladenen Reaktanten werden vor allem stark polare Lösungsmittelmoleküle räumlich umorganisiert. [nach 102]

Diese visualisiert die innere und äußere Umorganisation eines Donators D, Akzeptors A, sowie der Lösungsmittelmoleküle beim Elektronentransfer. In der Ausgangssituation wird dabei von ungeladenen Reaktanten und einem stark polaren Lösungsmittel ausgegangen, welches zunächst ungeordnet um Donator und Akzeptor verteilt ist. Nach dem Elektronentransfer verdeutlicht der Größenunterschied des entstandenen Ionenpaars D<sup>+</sup> und A<sup>-</sup> die elektronische Umorganisation innerhalb der Reaktanten. Neben der Veränderung der elektronischen Struktur kann ein Elektronentransfer auch zu einer konformellen Änderung der Reaktanten, also einer Umordnung der Kerne führen. All diese Prozesse sind unter dem Begriff der inneren Reorganisationsenergie zusammengefasst. Die Marcus-Theorie für organische Moleküle bezieht sich hier explizit auf interne molekulare Koordinaten der Reaktanten, wie etwa Bindungslängen und -winkel. Vor allem in stark polaren Lösungsmitteln, wie etwa Wasser oder Acetonitril, richten sich die Lösungsmittelmoleküle nach dem Elektronentransfer entlang des entstandenen Ionenpaars aus. Diese Umordnung wird unter dem Begriff der äußeren Reorganisationsenergie zusammengefasst. Die Marcus-Theorie spricht hier explizit von externen Koordinaten, die durch die relative Lage der Lösungsmittelmoleküle zueinander und um die Reaktanten herum definiert sind.[102]

Abbildung 2.14 veranschaulicht nun den konkreten Lösungsansatz der Marcus-Theorie, um den Elektronentransfer zwischen einem Ausgangssystem A und dem Produktsystem P zu beschreiben. Dabei beschreiben beide Systeme jeweils die gesamte Situation von Donator, Akzeptor und Umgebung. Sowohl das Ausgangssystem als auch das Produktsystem werden über eine Potentiallandschaft abhängig von der Reaktionskoordinate beschrieben. Die Reaktionskoordinate ist hierbei nicht nur als Kernkoordinate, sondern repräsentativ für alle inneren und

äußeren Umordnungen zu verstehen. Entlang dieser Koordinate vollzieht ein betrachtetes Elektron also den Übergang aus der Potentiallandschaft des Ausgangssystems in die des Produktsystems. Damit wird also der Übergang aus der linken Situation in Abbildung 2.13 in die rechte Situation in Abbildung 2.13 beschrieben. Die Gesamtladung des Ausgangssystems ist dabei gleich der Gesamtladung des Produktsystems. Ein echter Elektronenaustausch findet lediglich zwischen dem Donator und dem Akzeptor innerhalb der Systeme statt.



**Abbildung 2.14: Potentialdarstellung des Elektronentransfers im Rahmen der Marcus Theorie.** Aufgetragen sind die energetischen Potentiale des Ausgangssystems A und des Produktsystems P entlang der Reaktionskoordinate des Elektronentransfers. Durch Anregung mit einem Photon kann ein Elektron aus dem Potential von A in das Potential von P überführt werden. Die eingezeichneten Energieunterschiede verdeutlichen verschiedene Umorganisationsprozesse. [nach 102, 115]

Zunächst fällt auf, dass die Potentiallandschaften des Ausgangssystems A und des Produktsystems P durch ihre parabolische Form dem Potential eines harmonischen Oszillators angenähert sind. Diese Näherung ist ein wirkungsvolles Werkzeug in der Marcus Theorie, um allgemeine Aussagen über Elektronentransferprozesse ziehen zu können.[102] Aus Abbildung 2.14 lassen sich so also einige Parameter extrahieren, mit deren Hilfe sich die Übergangsrates eines Elektronentransfers auch quantitativ berechnen lässt. Die Reorganisationenergie  $\lambda$  entspricht dem vertikalen Übergang aus dem Minimum der Ausgangsparabel in die Parabel von P. In dem Fall eines photoinduzierten Elektronentransfers ist diese Energie äquivalent zur Absorption eines Photons mit der Energie  $h\nu = \lambda$  im Bild des Franck-Condon Prinzips. Die Anregung eines Elektrons geschieht auf einer Zeitskala, die zunächst zu kurz ist, um Umordnungsprozesse welcher Art auch immer zuzulassen. Die Energie  $\lambda$  beschreibt also die Organisationsenergie, die für einen Elektronentransfer notwendig ist, noch bevor eine innere oder äußere Umorganisation stattfinden kann. Die Aktivierungsenergie  $\Delta E^\ddagger$  beschreibt die

Energie, die benötigt wird, um den Übergangspunkt der beiden Potentialflächen ausgehend vom Minimum von A zu erreichen.

Die Reaktanten und das Lösemittel müssen ihre Atomkerne und Elektronenstruktur sowohl intern als auch extern umorganisieren, um den Elektronentransfer am Schnittpunkt der Potentiale zu ermöglichen. Dabei entspricht der Pfad entlang der Reaktionskoordinate nicht nur der intramolekularen Umordnung der Kerne, sondern insbesondere auch der externen Organisation der Lösemittelmoleküle. Soll ein Elektronentransfer nicht photoinduziert, sondern rein thermisch induziert stattfinden, so ist allein diese Energiebarriere zu überwinden. Die thermodynamische freie Energie  $\Delta G$  der Reaktion beschreibt den Energieunterschied zwischen den Minima der Potentiallandschaft von A und von P. Die Summe aus Aktivierungsenergie und freier Energie beschreibt die entlang der Relaxation des Produktsystems insgesamt frei werdende Energie.[102]

In weitergehenden Überlegungen der Marcus Theorie kann nun folgender Ausdruck für die Aktivierungsenergie  $\Delta E^\ddagger$  in Abhängigkeit von der Organisationsenergie  $\lambda$  und der freien Energie  $\Delta G$  hergeleitet werden:

$$\Delta E^\ddagger = \frac{(\Delta G + \lambda)^2}{4\lambda} \quad (2.11)$$

Eine weitere grundlegende Annahme der Marcus-Theorie ist, dass am Schnittpunkt der beiden Potentiallandschaften eine schwache elektronische Kopplung ausreicht, um einen Elektronentransfer zu ermöglichen. Aus der Quantenmechanik ist bekannt, dass im Fall einer schwachen elektronischen Kopplung die Übergangsrate eines Transfers im Rahmen von Fermis goldener Regel formuliert werden kann. Allgemein ausgedrückt lautet diese dann:

$$k_{et} \sim \rho |\langle \Psi_1 | P_{et} | \Psi_2 \rangle|^2 \quad (2.12)$$

Die Übergangsrate des Elektronentransfers  $k_{et}$  ist also durch das Übergangsdipolmoment  $P_{et}$ , den Ausgangs- und Zielzustand  $\Psi_2$  und  $\Psi_1$ , sowie das Überlappintegral  $\rho$  parametrisiert. Im Rahmen der Marcus Theorie ergibt sich dann für die Übergangsrate

$$k_{et} = A \exp(-\Delta E^\ddagger/RT) \quad (2.13)$$

Hier beschreibt A die Transmissionswahrscheinlichkeit, dass am Schnittpunkt der beiden Potentialflächen das Elektron in das Produktsystem übergeht. R ist die universelle Gaskonstante und T die absolute Temperatur, sodass  $R \cdot T$  die Dimension einer Energie hat. Die Übergangsrate, und damit verknüpft die mittlere Dauer des Elektronentransfers lässt sich also prinzipiell im Rahmen der Marcus Theorie in Abhängigkeit von der Aktivierungsenergie und der gut abschätzbaren Größe  $R \cdot T$  quantitativ berechnen.[102]

Die für die Geschwindigkeit einer Reaktion verantwortliche Größe ist also nicht allein die dabei frei werdende Energie  $\Delta G$ , sondern die Aktivierungsenergie, die als Potentialbarriere zwischen A und P überwunden werden muss. Ohne in Anwendungen in der organischen Chemie einen zu großen Wert auf die exakte Übergangsrate zu legen, lassen sich anhand der Aktivierungsenergie auch Vergleiche der Effizienz verschiedener Reaktionen ziehen. Vor

allem bezüglich der genaueren Kenntnis der in  $\Delta E^\ddagger$  enthaltenen Parameter kann eine weitergehende theoretische Betrachtung notwendig sein.[28,102]

Speziell um die genaue interne und externe Energielandschaft des Ausgangs- und Produktsystems zu bestimmen, sind moderne, häufig rechnerbasierte Modelle notwendig. So können beispielsweise mit Hilfe von Dichtefunktionaltheorie (DFT) und zeitaufgelöster Dichtefunktionaltheorie (ZA-DFT) Geometrien und Orbitalstrukturen der beteiligten Moleküle berechnet werden, aus denen sich die Organisationsenergie  $\lambda$  und die freie Energie  $\Delta G$  bestimmen lassen.[28,115]

Um an dieser Stelle nicht weiter auf die konkreten Ansätze und Unterschiede verschiedener Rechenmodelle der theoretischen Chemie, wie etwa dem Hartree-Fock Formalismus oder der Dichtefunktionaltheorie einzugehen, nur einige einführende Sätze dazu, welches konkrete Ziel diese Modelle verfolgen. Das grundlegende Problem der theoretischen Chemie ist, für mehratomige Systeme eine analytische Formulierung sowohl für die räumliche Anordnung der Kerne, als auch für die Orbitalstruktur von Systemen mit mehreren Kernen und Elektronen zu finden. So kann im Rahmen der Schrödingergleichung zwar ein analytischer Ansatz für die Beschreibung von Mehratomsystemen geliefert werden, allerdings bedarf die Lösung dieses Ansatzes verschiedener Näherungsmethoden. Mit Hilfe solcher Methoden können in einem ersten Schritt sowohl die Struktur als auch die Energie molekularer Grundzustände berechnet werden. Wird nun ein Grundzustand auf welche Art auch immer ausgeleitet, so können über die energetische Optimierung der Molekülstruktur Potentiallandschaften simuliert werden. Diese beinhalten analog zum Ansatz der Marcus Theorie Punkte minimaler lokaler und globaler Energie, sowie Übergangszustände in Form von Sattelpunkten.

Ein Beispiel dafür, wie explizite Ergebnisse der DFT und ZA-DFT im Marcus Formalismus verwendet werden können, zeigt die Veröffentlichung „Application of Visible-to-UV Photon Upconversion to Photoredox Catalysis: The Activation of Aryl Bromides“ von Michal Majek et al.[28] Darin wird, ähnlich zur Motivation für diese Dissertation, die Aktivierung von Aromat-Bromid Verbindungen beschrieben. In Majek et al. wird dazu allerdings die sequentielle Kombination eines Triplett-Triplett-Annihilierungsprozesses mit einem Elektronentransfer ausgenutzt. Die photophysikalischen und photochemischen Schritte der dortigen Reaktion werden mit zeitaufgelöster transients Fluoreszenz- und Absorptionsspektroskopie, sowie mit Hilfe von DFT untersucht. Da die Veröffentlichung lediglich die Ergebnisse der DFT Berechnungen präsentiert, bezieht sich die weitere Diskussion auch auf die eingehenderen Ausführungen zu den DFT Rechnungen in der Dissertation von Michal Majek.[115]

Um theoretische Vorhersagen über einen Elektronentransferprozess treffen zu können, gilt es, wie oben gezeigt, die Aktivierungsenergie, bzw. in anderen Parametern ausgedrückt, die Organisationsenergie und die freie Energie der Reaktion zu bestimmen. In der Arbeit von Majek et al. wurden verschiedene Softwarepakete benutzt, um die Geometrie von Grund- und angeregten Zuständen anhand von DFT und ZA-DFT Ansätzen zu berechnen. Lösemittelfekte werden dabei in Form eines polarisierten Kontinuums berücksichtigt. So lassen sich im ersten Schritt theoretische Redoxpotentiale berechnen, aus denen die freie Energie abgeleitet werden kann. Die berechneten Werte beziehen sich dabei zunächst auf ein Referenzpotential von „unendlich“. Um die theoretischen Redoxpotentiale mit den aus der Zyklovoltammetrie

experimentell zugänglichen Werten vergleichen zu können, müssen sie an das Potential des im Experiment verwendeten Elektrodenmaterials angepasst werden. Die Marcus Theorie betrachtet nun weiterhin die Reorganisation eines Produktsystems nach der Photoanregung des zugehörigen Ausgangssystems. Dabei lässt sich die Organisationsenergie  $\lambda$  in zwei Terme aufteilen, eine innere und eine äußere Reorganisationsenergie. Die innere Reorganisationsenergie beschreibt die verschiedenen Geometrien der Ausgangsmaterialien A und der Produkte P und ist mit der vibronischen Umordnung verknüpft, die notwendig ist, um den Übergang zwischen A und P am Schnittpunkt deren Potentialflächen zu ermöglichen.

Sofern die Strukturen von A und P bekannt sind, kann DFT hier eine explizite Berechnung dieser Energie liefern. Größere Probleme tauchen allerdings bei der Beschreibung der äußeren Reorganisation auf. Diese ist mit der Umordnung und Relaxation des umgebenden Mediums verknüpft, in dem der Elektronentransfer stattfindet. Hier müssen also die Lösemittelpolarität und die damit verknüpfte Umorientierung bei der Bildung eines Ionen- oder Radikalpaars berücksichtigt werden. Der ursprüngliche Ansatz von Marcus behandelt dabei gelöste Moleküle als Kugeln, die in ein linear reagierendes dielektrisches Medium eingebettet sind.[113] Dieser Ansatz beschreibt zwar die von ihm betrachteten Metallionen relativ gut, ist jedoch für die Anwendung auf organische Moleküle unzureichend, da deren Form selten als isotrope Kugel angenähert werden kann. In der Arbeit von Majek et al. wird daher ein Modell benutzt, welches das Lösemittel als polarisierbares Kontinuum betrachtet. In diesem Modell ist die Antwort des Lösemittels an die Reorganisation der Reaktanten gekoppelt. Daher liefern DFT und ZA-DFT Berechnungen im Rahmen dieses Modells sofort die gesamte Organisationsenergie  $\lambda$ , ohne eine Unterscheidung nach innerer oder äußerer Organisation vorzunehmen. So wird in Majek et al. die unterschiedliche Reaktivität verschiedener chemischer Substrate mit einem gleich bleibenden Photokatalysator anhand von theoretisch berechneten Werten der Aktivierungsenergie  $\Delta E^\ddagger$  erklärt.[28,115]

Um den Bogen von den Ansätzen einer mikroskopischen und theoretischen Betrachtung beispielhafter photoinduzierter Elektronentransferprozesse zurück zum konkreten Thema dieser Arbeit zu schlagen, werden für diese Kapitel abschließend Anknüpfungspunkte diskutiert, an denen die theoretische Chemie offene Fragen in der Beschreibung von Redoxzyklen mit Rh6G beantworten könnte. Diese werden hier jedoch nur kurz angerissen und so in den Kontext dieses Kapitels gestellt, um der Diskussion der experimentellen Ergebnisse nicht zu weit vorzugreifen.

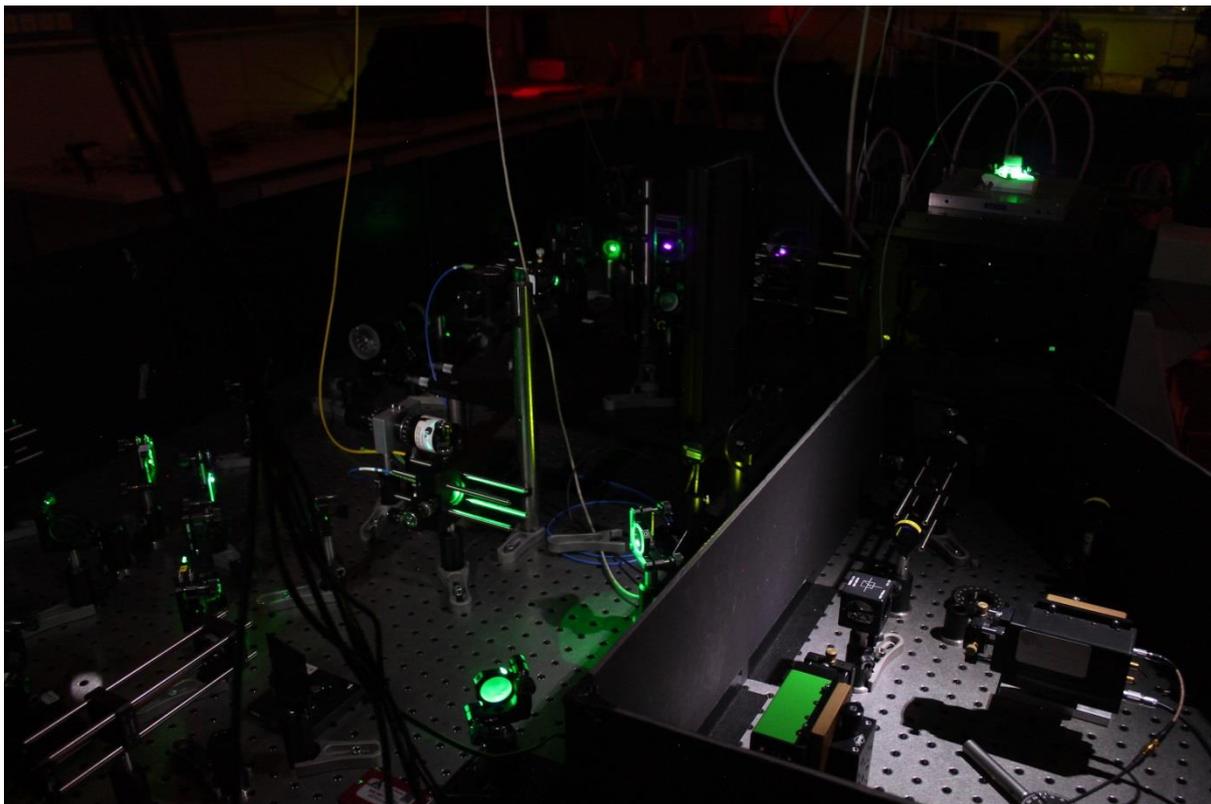
Die besondere Charakteristik des in dieser Arbeit untersuchten konsekutiven Transfers eines Elektrons ist die Interaktion des angeregten Radikalanions von Rh6G mit einem chemischen Substrat. Die konkrete Lebensdauer des angeregten Radikals ist experimentell bisher nicht bestimmt. Da es in der Literatur ebenso keinen Nachweis von radiativer intrinsischer Rekombination zwischen  $\text{Rh6G}^{*-}$  und dem Radikal Grundzustand  $\text{Rh6G}^{\cdot-}$  gibt, wird hier von einer nichtradiativen intrinsischen Rekombination von  $\text{Rh6G}^{*-}$  ausgegangen. Somit wird in Anlehnung an vergleichbare Moleküle von einer Lebensdauer des  $\text{Rh6G}^{*-}$  Zustands im Bereich von Picosekunden ausgegangen.[80] Wird der Elektronentransfer als ein diffusionsbasierter Prozess betrachtet, so liegt die für eine Interaktion zwischen Donator und Akzeptor notwendige Zeitskala im Bereich von Nanosekunden. Da publizierte Ergebnisse der organischen Syn-

these Reaktionen zeigen, die nur ausgehend vom angeregten Radikal beschrieben werden können, stellt sich die Frage, ob ein diffusionsbasiertes Bild nach wie vor aufrecht erhalten werden kann. Beziehungsweise, ob Donator und Akzeptor eine Präaggregation eingehen müssen, um den Elektronentransfer auf der Picosekunden Zeitskala zu ermöglichen.

Neben der experimentellen Herausforderung, die konkrete Lebensdauer von  $\text{Rh6G}^{\text{--}*}$  oder mögliche langlebigere intermediäre Zustände zu bestimmen, können also auch theoretische ab initio Ansätze dazu beitragen, den Elektronentransfer aus  $\text{Rh6G}^{\text{--}*}$  mikroskopisch zu verstehen. So ist ein möglicher Ansatzpunkt für solche Berechnungen beispielsweise die Betrachtung der geometrischen Konformation von  $\text{Rh6G}^{\text{--}*}$  und etwaigen chemischen Substraten, sowie, ob diese eine Präaggregation, und viel wichtiger, eine spätere Trennung der beiden Reaktanten zulassen. Darüber hinaus sind auch Berechnungen der Lebensdauer des angeregten Radikalzustandes, bzw. dessen energetische Lage und damit das theoretisch erwartbare Oxidationspotential etwa im Rahmen zeitaufgelöster DFT denkbar.

All diese Überlegungen gehen jedoch, wie eingangs dieses Abschnittes erwähnt, über die für das Verständnis der experimentellen Ergebnisse notwendige Betrachtung der photophysikalischen und photochemischen Grundlagen des photoinduzierten Elektronentransfers hinaus. Im nächsten Kapitel werden nun die konkreten Methoden beschrieben, mit denen der photoinduzierte Elektronentransfer in dieser Arbeit nachvollzogen und quantifiziert wird. Für etwas weitergehende Ausführungen bezüglich einer möglichen theoretischen Beschreibung des konkreten Photoredoxsystem mit  $\text{Rh6G}$  sei an dieser Stelle auf die Diskussion, sowie den Ausblick dieser Arbeit verwiesen.





### 3 Experimentelle Methoden

Nachdem im vorherigen Kapitel die photophysikalischen und photochemischen Grundlagen von Redoxreaktionen erläutert wurden, befasst sich dieses Kapitel nun mit den experimentellen Methoden, die eine Untersuchung dieser Prozesse auf einzelmolekularer Ebene ermöglichen. Der erste Abschnitt beschreibt die Herstellung von Einzelmolekülproben. Im zweiten Abschnitt wird die konfokale Fluoreszenzmikroskopie für spektroskopische Untersuchungen an einzelnen Molekülen eingeführt. Dieser Abschnitt widmet sich auch der genaueren experimentellen Beschreibung der Fluoreszenzmikroskopie an immobilisierten Molekülen, bzw. der diffusionsbasierten Fluoreszenzmikroskopie. Am Ende der beiden Teile werden jeweils Beispielmessungen an verschiedenen Einzelmolekülproben präsentiert, deren Ergebnisse im nachfolgenden Kapitel zur Fluoreszenzkorrelation exemplarisch ausgewertet werden. Dieser Hinweis ist als Schnelldurchlauf durch dieses Kapitel zu verstehen, um den Ursprung der in den experimentellen Ergebnissen gezeigten Daten nachvollziehen zu können.

#### 3.1 Herstellung von Einzelmolekülproben

Das konzeptionelle Ziel der Probenherstellung in dieser Arbeit ist es, einzelne Moleküle, die in Lösung mit verschiedenen anderen Substanzen interagieren können, über einen möglichst langen Zeitraum zu beobachten. Um dies zu erreichen, wurden zwei verschiedene Ansätze gewählt. Zum Einen die feste Immobilisierung einzelner Moleküle an einer Glasoberfläche über ein System, das es dem Molekül ermöglicht, trotz der festen Bindung zur Oberfläche frei mit Lösungsmittelmolekülen zu interagieren. Und zum Anderen Messungen mit frei in der Lösung diffundierenden Molekülen, deren Konzentration in der Probe weit unter der von typi-

schen Ensemblemessungen liegt, um die Signale einzelner Moleküle auflösen und voneinander trennen zu können. Die Vor- und Nachteile, die beide Messmethoden mit sich bringen, werden später in den Abschnitten 3.2.1 und 3.2.2 näher betrachtet.

### 3.1.1 Versuchte Immobilisierung von Rhodamin B mit Click-Chemie

Da die in dieser Arbeit untersuchten chemischen Reaktionen meist in organischen Lösemitteln durchgeführt werden, ist der naheliegendste Ansatz zur Immobilisierung einzelner Moleküle einer, der sich eben in solchen Lösemitteln realisieren lässt. Dazu wurde ein Protokoll entwickelt und getestet, mit dem Rhodamin B (RhB) mittels Veresterung funktionalisiert und über Kupfer-katalysierte Click-Chemie kovalent an eine Glasoberfläche gebunden werden soll.<sup>8</sup> RhB wird hier aufgrund seiner funktionalen Carbonsäure gewählt. Die photophysikalischen und photochemischen Eigenschaften sind weitestgehend mit denen von Rh6G identisch.

Abbildung 3.1 zeigt schematisch das Grundprinzip und den Ablauf der Immobilisierung von RhB auf einer Glasoberfläche. Zur Reinigung, und um die Oberfläche mit OH-Gruppen zu terminieren wird ein Mikroskopie-Deckglas in einem Plasmareiniger<sup>9</sup> mit Sauerstoffplasma vorbehandelt. Dabei wird verdünnter Sauerstoff in einer geschlossenen Kammer in einem elektrischen Wechselfeld ionisiert und auf die Glasoberfläche beschleunigt. Über die Beschleunigung von Ionen auf die Glasoberfläche wird diese sowohl mechanisch, als auch über chemische Wechselwirkung gereinigt. Eine Mischung von Alkylsilan und Azidosilan wird auf das Glas aufgebracht, um die Oberfläche einerseits mit Alkylsilan zu passivieren und andererseits mit Azidosilan zu funktionalisieren (a). Die Carbonsäurefunktion des RhB wird durch Veresterung mit Propargylalkohol funktionalisiert (b). In einer Kupfer-(I) katalysierten Cycloadditionsreaktion wird im letzten Schritt (c) funktionalisiertes RhB an Azidosilan gebunden. Diese Reaktion stammt aus der Klasse der Click-Chemie, in der Verbindungen durch Zusammenfügen kleiner Einheiten über Heteroatombindungen gebildet werden. Mit diesem Ansatz ist die Click-Chemie, ähnlich der Photokatalyse bestrebt, dem mechanistischen Beispiel der Natur zu folgen.[116,117]

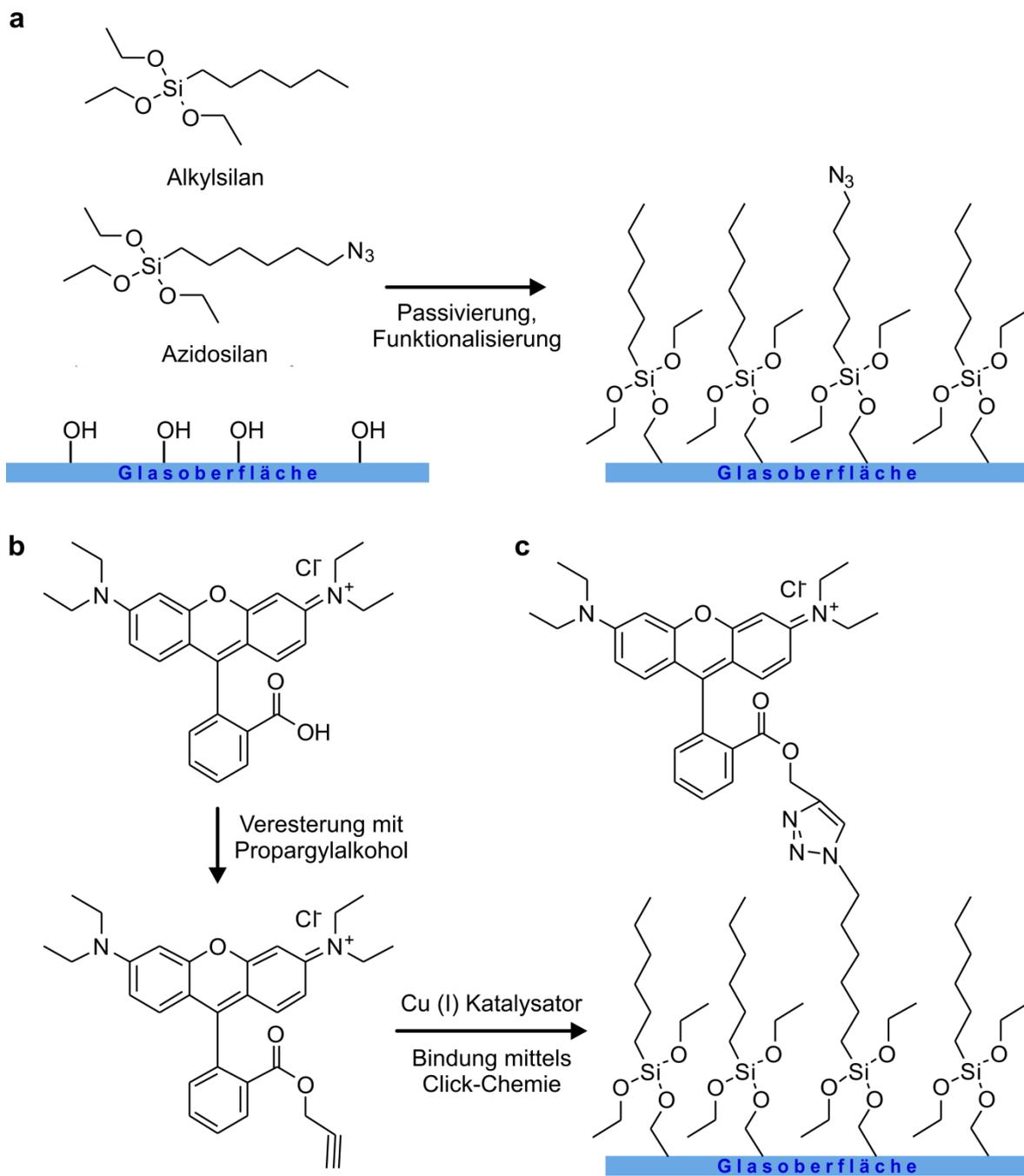
Die Konzentration der RhB Moleküle auf der Oberfläche soll über die Konzentration an Azidosilan im ersten Präparationsschritt eingestellt werden. Im Laufe einiger Versuche konnte jedoch selbst in Proben ohne Azidosilan eine deutliche Bedeckung der Oberfläche mit RhB beobachtet werden, woraus geschlossen wurde, dass die Glasoberfläche mit Alkylsilan nicht ausreichend passiviert werden konnte. Aus diesem Grund wurde dieser Immobilisierungsansatz verworfen.

Da eine Immobilisierung photoaktiver, organischer Moleküle in organischen Lösemitteln auch für weitere Projekte von Interesse sein kann, findet sich im Anhang ein detailliertes Protokoll dieser Methode als Arbeitsgrundlage.

---

<sup>8</sup> In Zusammenarbeit mit Dr. Michal Majek (ehemals AG Jacobi) und Dr. Robert May, nicht publizierte Arbeit.

<sup>9</sup> Plasma Technology, Smart Plasma.



**Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der kovalenten Immobilisierung von Rhodamin B (RhB) auf einer Glasoberfläche.** (a) Eine Mischung von Alkylsilan und Azidosilan wird zur Passivierung auf die mit Sauerstoffplasma vorbehandelte Glasoberfläche aufgebracht. Azidosilan dient weiterhin zur Funktionalisierung der Oberfläche. (b) RhB wird durch Veresterung mit Propargylalkohol an der Carbonsäure funktionalisiert. (c) Durch Kupfer (I) katalysierte Cycloaddition wird funktionalisiertes RhB kovalent an Azidosilan gebunden.

### 3.1.2 Immobilisierung an Doppelstrang DNA

Nachdem der Immobilisierungsansatz in organischen Lösemitteln nicht zu verwendbaren Einzelmolekülproben führte, wird im Weiteren mit einer aus der Mikrobiologie stammenden Methode gearbeitet, die auf der Markierung von Doppelstrang DNA mit Farbstoffen basiert. Der Umstand, mit an DNA gekoppelten Farbstoffen zu arbeiten, bedingt nun allerdings auch, dass in dieser Arbeit alle Experimente an immobilisierten Molekülen in einer auf den pH-Wert 7,4 gepufferten Lösung (PBS) stattfinden.<sup>10</sup>

In den 2000ern wurde in der Gruppe von Markus Sauer ein Protokoll entwickelt, mit dem markierte Doppelstrang DNA zuverlässig über Protein Verbindungen auf einer Glasoberfläche immobilisiert werden kann.[118–120] Die Grundlage für dieses Protokoll bildet eine Arbeit der Gruppe von Weihong Tan aus dem Jahr 1999, in der Methoden gesucht werden, um die Hybridisierung von an Oberflächen immobilisierter DNA zu untersuchen.[121]

In diesen Arbeiten dient das Konzept, DNA Stränge mit Farbstoffen zu markieren dazu, über Fluoreszenzlöschung durch intramolekularen Elektrontransfer oder über resonanten Energietransfer zu anderen Farbstoffmolekülen Aussagen über die markierten Systeme zu gewinnen. Dieser Grundgedanke wird hier nun umgekehrt, da die Immobilisierung an der Glasoberfläche über Doppelstrang DNA dazu dient, Aussagen über die photokatalytische Aktivität des markierenden Farbstoffmoleküls treffen zu können und dieses damit zum eigentlichen Gegenstand der Forschung wird.

Mit Farbstoffen markierte DNA Stränge sind mittlerweile kommerziell erhältlich und können maßgeschneidert hergestellt werden. In dieser Arbeit werden 40 Basenpaare lange Doppelstränge benutzt, wobei das 5'-Ende eines Einzelstrangs kovalent mit Rh6G markiert, und das 5'-Ende des komplementären Einzelstrangs kovalent mit Biotin funktionalisiert ist. Aus der Länge eines Basenpaares von ca. 0,34 nm [122], sowie der Anzahl von 40 Basenpaaren ergibt sich so, zusammen mit der Biotinylierung eines Endes, eine Gesamtlänge der verwendeten Doppelstränge von etwa 15 nm.

Eine schematische Darstellung der Immobilisierung von Farbstoffen über markierte Doppelstrang DNA findet sich in Abbildung 3.2. Dabei wird zunächst ein Mikroskopie- Deckglas mit Sauerstoff Plasma behandelt, um die Oberfläche zu reinigen und für die weitere Prozedur negativ aufzuladen. Im ersten Schritt (a) wird eine Mischung aus dem Protein Bovines Serumalbumin (BSA)<sup>11</sup> und mit Biotin<sup>12</sup> kovalent funktionalisiertem BSA (BSAbiotin) auf die Glasoberfläche aufgebracht. BSA dient hier zur Passivierung der Oberfläche, BSAbiotin zur Funktionalisierung. Das im nächsten Schritt (b) angebrachte Protein Streptavidin<sup>13</sup> hat die Eigenschaft, an mehreren Stellen elektrostatische Bindungen mit Biotin eingehen zu können. Auf diese Weise dient Streptavidin als Verbindungsstück zwischen der mit BSAbiotin funktionalisierten Glasoberfläche und der am 5'-Ende biotinylierten Doppelstrang DNA, die im letzten

---

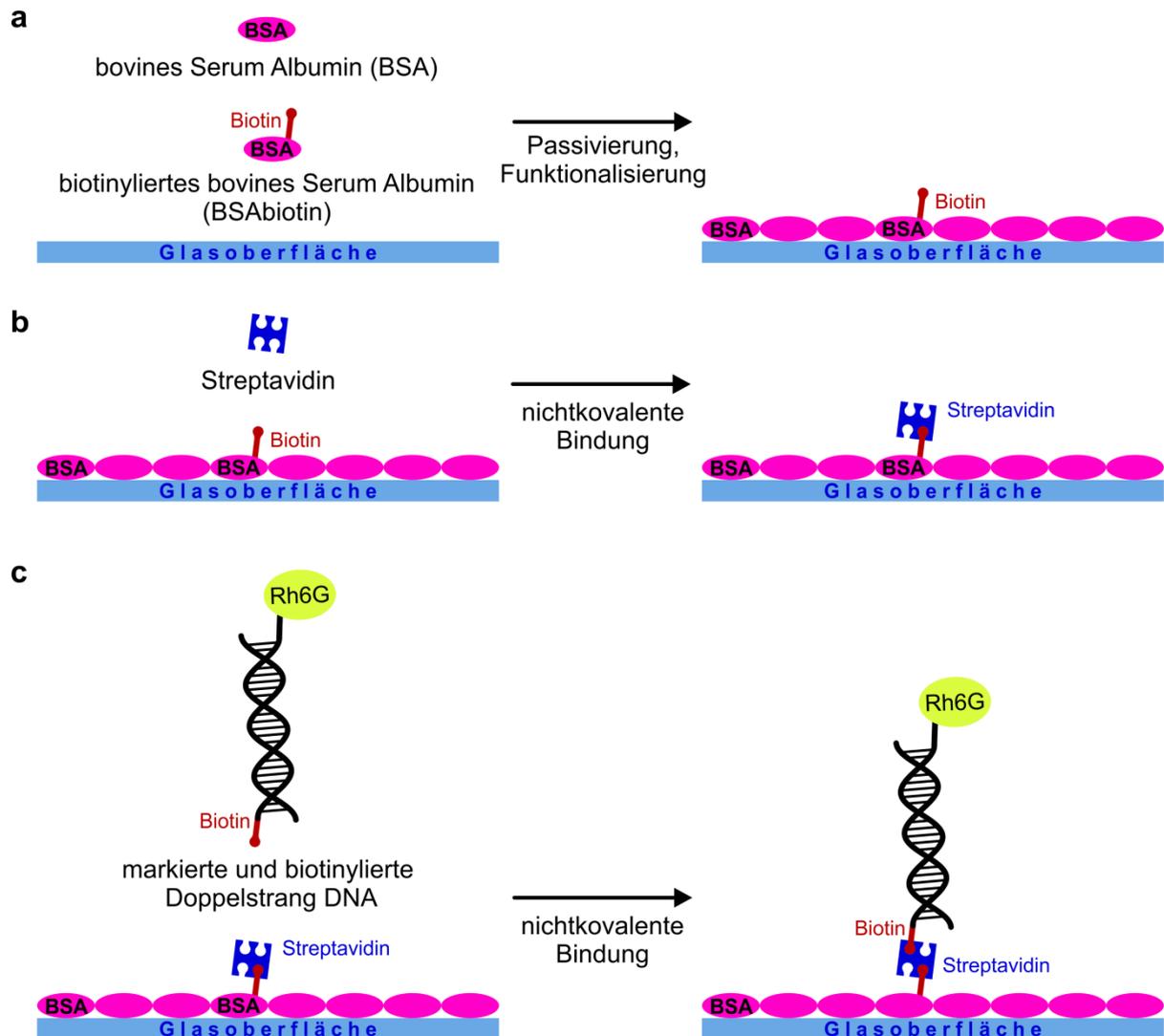
<sup>10</sup> Phosphatgepufferte Salzlösung, PBS von eng. phosphate buffered saline.

<sup>11</sup> BSA ist ein Protein aus dem Blutserum des Hausrindes. Hier wird es aufgrund seiner hohen elektrostatischen Bindungskapazität gegenüber der Glasoberfläche gewählt, um diese zu passivieren.

<sup>12</sup> auch Vitamin B<sub>7</sub> oder Vitamin H genannt.

<sup>13</sup> Streptavidin besteht aus vier identischen Protein-Untereinheiten. Jeder dieser Einheiten kann ein Biotin Molekül binden.

Schritt (c) angekoppelt wird. Die Streptavidin-Biotin Bindung ist eine der stärksten bekannten nichtkovalenten biologischen Bindungen. Die hohe Bindungsaffinität ist dabei Resultat mehrerer Faktoren, wie etwa der Bildung mehrerer Wasserstoffbrückenbindungen, sowie der van der Waals Wechselwirkung zwischen Biotin und dem Protein.[123,124]



**Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der Immobilisierung einzelner Rhodamin 6G (Rh6G) Moleküle mittels markierter und biotinylierter Doppelstrang DNA.** (a) Auf einen mit Sauerstoffplasma vorbehandelten Mikroskopie Objektträger wird zur Passivierung und Funktionalisierung bovinen Serum Albumin (BSA) und biotinyliertes bovinen Serum Albumin (BSAbiotin) aufgebracht. (b) Als Bindeglied zwischen biotinyliertem BSA und biotinylierter Doppelstrang DNA wird Streptavidin angebracht. (c) Einseitig kovalent mit Rh6G markierte, und mit Biotin funktionalisierte Doppelstrang DNA wird über die Streptavidin-Verbindung an die Glasoberfläche immobilisiert. Die Bindungen zwischen Biotin und BSA, beziehungsweise Biotin und DNA, sind kovalent. Die Bindung von Biotin an Streptavidin sind nichtkovalent.

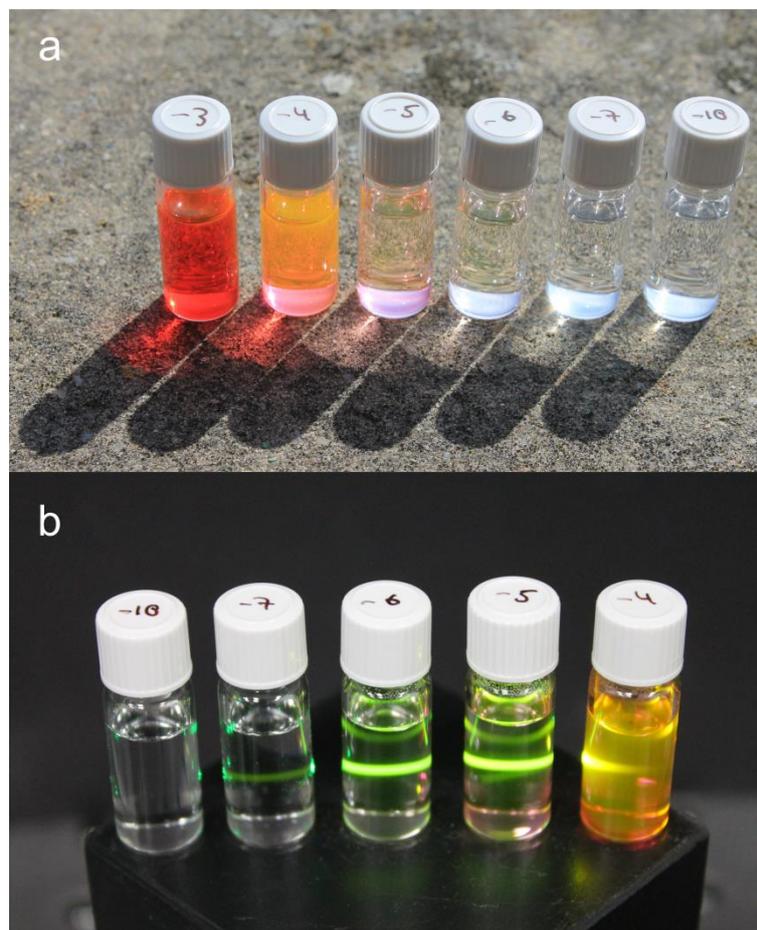
Zusammen mit allen an der Immobilisierung beteiligten Komponenten liegt der schlussendliche Abstand der Farbstoffmoleküle zur Glasoberfläche im Bereich von 50 nm, und damit in einer Größenordnung, in der Einflüsse der Oberfläche auf die Photophysik der Farbstoffe ausgeschlossen werden können. Über die Konzentrationen der einzelnen Komponenten, sowie

der jeweiligen Inkubationszeiten bei der Probenherstellung kann die Konzentration der Bedeckung der Oberfläche mit Farbstoffmolekülen so eingestellt werden, dass auch eine Interaktion zwischen den Molekülen ausgeschlossen werden kann.

Ein detailliertes, stichpunktartiges Protokoll zur Herstellung von Einzelmolekülproben mit an Doppelstrang DNA immobilisiertem Rh6G findet sich im Anhang.

### 3.1.3 Proben für diffusionsbasierte Fluoreszenzspektroskopie in Lösung

Die Proben für diffusionsbasierte Fluoreszenzspektroskopie bestehen im Wesentlichen aus einer sehr gering konzentrierten Lösung von Farbstoffmolekülen in geeigneten Lösemitteln. In dieser Arbeit werden Lösungen von Rh6G in Wasser und Dimethylsulfoxid (DMSO) verwendet, deren Konzentration im Bereich von  $10^{-10}$  mol/l liegt.



**Abbildung 3.3: Konzentrationsreihe von typischen Konzentrationen in der Synthese hin zu einzelnen Molekülen.** (a) Reihe von Rh6G gelöst in Wasser, von 1 mM (-3), in 10-fachen Verdünnungsschritten bis  $10^{-7}$  M (-7) und schließlich  $10^{-10}$  M (-10). Die Proben befinden sich am Tageslicht und zeigen so die abnehmende Absorption der Lösung hin zu Einzelmolekülkonzentrationen. (b) Die Lösungen aus (a) im Strahl eines 530 nm Lasers. Der Strahl läuft von links nach rechts durch die Lösungen steigender Konzentration. Die Anordnung zeigt das Prinzip diffusionsbasierter Mikroskopie. Durch den Laserstrahl diffundierende Moleküle werden angeregt und können Licht emittieren, das wiederum detektiert wird.

Zur besseren Veranschaulichung des Übergangs von Konzentrationen, die in der organischen Synthese üblich sind, hin zu den hier verwendeten Einzelmolekülkonzentrationen, zeigt Abbildung 3.3 eine absteigende Konzentrationsreihe von Rh6G in Wasser. Die Reihe beginnt bei  $10^{-3}$  mol/l (1 mM, -3) und zeigt Proben in 10-fachen Verdünnungsschritten bis  $10^{-7}$  mol/l (-7) und schließlich eine Probe mit  $10^{-10}$  mol/l (-10). Die im Tageslicht aufgestellten Proben zeigen ab einer Konzentration von  $10^{-6}$  bis  $10^{-7}$  mol/l keine mit dem bloßen Auge sichtbare Absorption mehr (a). (b) zeigt die Fläschchen aus (a) im Strahl eines 530 nm Lasers. Der Strahl durchläuft von links nach rechts die Lösungen steigender Konzentration. Die 1 mM Lösung bleibt außen vor, da wie mit dem Gesetz von Lambert & Beer<sup>14</sup> gezeigt werden kann, die Penetrationstiefe des Lichts darin ohnehin lediglich einige Nanometer beträgt.[82,125]

In dieser Anordnung werden zwei Dinge klar. Zum Einen wird das Grundprinzip diffusionsbasierter Messungen deutlich, nämlich, dass Moleküle, die durch den Laserstrahl diffundieren, angeregt werden und Licht emittieren können, das wiederum detektiert werden kann. Und zum Anderen die Tatsache, dass bei Lösungen, deren Absorption kaum mehr wahrnehmbar ist, die Anwesenheit photoaktiver Moleküle über deren Emission nachgewiesen werden kann. Im Bereich der Konzentration von Einzelmolekülproben, also um  $10^{-10}$  mol/l lässt sich allerdings auch diese Emission nicht mehr mit dem bloßen Auge wahrnehmen. Zur Detektion von Einzelmolekülemission werden also spezielle Messgeräte notwendig, deren Anordnung im nächsten Abschnitt beschrieben wird.

## 3.2 Konfokale Mikroskopie

Nachdem im vorherigen Abschnitt die Herstellung verschiedener Einzelmolekülproben beschrieben wurde, befasst sich dieser Abschnitt nun mit der konfokalen Fluoreszenzmikroskopie als experimentellen Ansatz, einzelne Moleküle anzuregen und deren Emission zu detektieren und zu quantifizieren. Zunächst wird kurz auf die Komponenten des verwendeten experimentellen Aufbaus eingegangen, bevor später die Unterschiede zwischen Messungen an immobilisierten Molekülen und diffusionsbasierten Messungen näher erläutert werden.

Der in Abbildung 3.4 schematisch dargestellte experimentelle Aufbau des verwendeten konfokalen Fluoreszenzmikroskops gliedert sich in drei Teilbereiche. Im Bereich *Anregung* wird das von mehreren Lasern emittierte Licht über verschiedene optische Elemente überlagert und in ein *Mikroskop* eingekoppelt. Dort wird das Anregungslicht mit einem Objektiv auf die zu untersuchende Probe fokussiert. Die von der Probe ausgehende Lumineszenz wird mit dem gleichen Objektiv eingesammelt, aus dem *Mikroskop* ausgekoppelt und schließlich im Bereich *Detektion* aufgenommen.

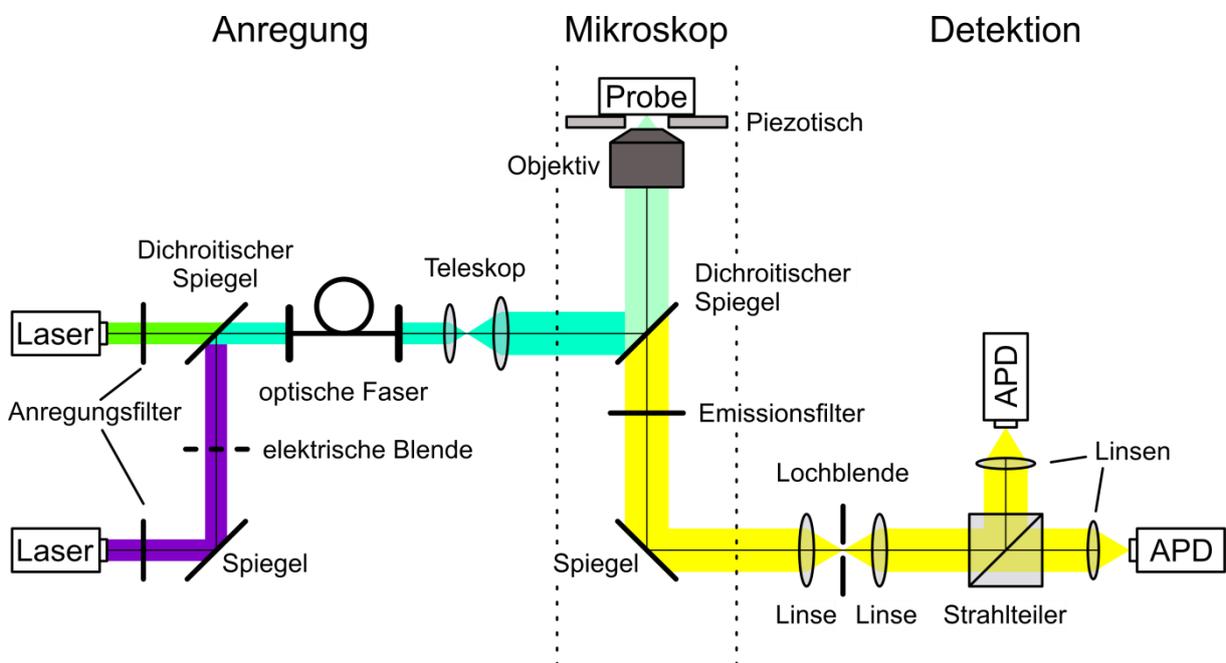
Zur *Anregung* der Moleküle wird der enge spektrale Bereich um 530 nm aus der Emission eines Kontinuums-Weißlichtlasers<sup>15</sup> verwendet. Je nach Experiment wird mit Hilfe eines

---

<sup>14</sup> Das Gesetz von Lambert & Beer beschreibt die Abschwächung der Intensität einer Strahlung bei dem Durchgang durch ein Medium mit einer absorbierenden Substanz, in Abhängigkeit von der Konzentration der absorbierenden Substanz und der Schichtdicke. Wird neben der Absorption auch noch Streuung als mögliche Ursache von Schwächung hinzugezogen, wird allgemein von molekularer Extinktion gesprochen.

<sup>15</sup> NKT Photonics, SuperK Extreme.

dichroitischen Spiegels<sup>16</sup> zusätzlich ein 405 nm Diodenlaser<sup>17</sup> in den Strahlengang eingekoppelt. Die Emission des Weißlichtlasers erfolgt gepulst bei einer Repetitionsrate von 78 MHz. Der 405 nm Diodenlaser wird im Dauerstrich Modus betrieben. Die Strahlung beider Laser wird mit Anregungsfiltern<sup>18</sup> aufgereinigt. Zur Realisierung der im Experiment angewandten alternierenden Anregung mit grünem und blauem Licht auf der Zeitskala von mehreren Sekunden kann die 405 nm Diode mit einer elektrischen Blende betrieben werden. Um vor dem Mikroskop die Emission beider Laser möglichst gut zu überlagern, werden die Strahlen in eine optische Faser<sup>19</sup> eingekoppelt. Nach der Auskopplung aus der optischen Faser wird der überlagerte Strahl mit einem Teleskop auf einen Durchmesser von etwa 1 cm aufgeweitet und auf einen unendlichen Abstand fokussiert. Um spätere Abbildungsfehler zu vermeiden, dient dieser Vorgang dazu, die Eintrittsöffnung des nachfolgend beschriebenen Objektivs komplett mit kollimiertem Licht zu überstrahlen.



**Abbildung 3.4: Experimenteller Aufbau des verwendeten konfokalen Fluoreszenzmikroskops.** Anregungspfad der Laserlichtquellen, Überlagerung der beiden Laser mit dichroitischem Spiegel und optischer Faser und Teleskop zur Aufweitung. Mikroskop mit dichroitischem Spiegel, Objektiv, Piezotisch und Probe. Detektionspfad des emittierten Lichts mit Lochblende, Strahlteiler und Detektoren (APD).

Herzstück des Aufbaus ist ein *inverses Mikroskop*<sup>20</sup>. Das zuvor kollimierte Laserlicht wird in ein Ölimmersionsobjektiv<sup>21</sup> eingekoppelt und auf die Probe fokussiert. Die numerische Apertur (NA) des Objektivs ist so gewählt, dass später ein möglichst großes Winkelsegment

<sup>16</sup> AHF, 465 Kurzpass.

<sup>17</sup> PicoQuant, LDH-D-C-405.

<sup>18</sup> AHF, 405/10 Clean-up, 352/10 Clean-up.

<sup>19</sup> Thorlabs, P3-405BPM-FC-2, Wellenlängenbereich 400 – 680 nm.

<sup>20</sup> Olympus, IX73.

<sup>21</sup> Olympus, UPlanSApo 60x/ NA1.35.

der Molekülemission detektiert wird. So entsteht in der Probe ein beugungsbegrenzter Bereich, in dem Moleküle angeregt werden, deren Lumineszenz wiederum mit Photodetektoren<sup>22</sup> untersucht werden kann. Der genaue Aufbau der verschiedenen Proben, sowie die jeweilige Anpassung des Fokus wird in den Abschnitten 3.2.1 und 3.2.2 beschrieben. Ein Piezotisch<sup>23</sup> dient hauptsächlich bei Messungen an immobilisierten Molekülen dazu, verschiedene Punkte auf der Probe anzusteuern, beziehungsweise bestimmte Bereiche auf der Probe schrittweise abrastern zu können. Ein dichroitischer Spiegel<sup>24</sup> im Mikroskop gewährleistet die Trennung der Anregungsstrahlung von der Stokes-verschobenen Lumineszenz der Probe. Um die Photolumineszenz der untersuchten Moleküle von Streulicht, dessen Ursache hauptsächlich Raman-Streuung der verwendeten Laser an den verschiedenen Lösemitteln ist, zu filtern, wird vor der Detektion zusätzlich ein Bandpass-Emissionsfilter<sup>25</sup> verwendet.

Das aufgereinigte Signal wird aus dem Mikroskop ausgekoppelt und im *Detektionsstrahlengang* zunächst auf eine Lochblende<sup>26</sup> fokussiert. Da nur Licht aus der Fokusebene des Objektivs die Lochblende passieren kann, lässt sich über den Durchmesser der Lochblende das effektive Detektionsvolumen in der Probe beeinflussen. Da bei Messungen an immobilisierten Molekülen das Anregungsvolumen größer ist als das angeregte Molekül selbst, wird hier ein kleiner Durchmesser gewählt, um so die Hintergrundsignale weiter zu reduzieren. Bei diffusionsbasierten Messungen hingegen kommt es auf eine möglichst lange Beobachtungszeit der frei beweglichen Moleküle an. Daher wird hier eine größere Lochblende verwendet, um das Detektionsvolumen, und damit die Detektionszeit der einzelnen Moleküle zu maximieren. Das gleichsam ansteigende Hintergrundsignal wird in diesem Fall dadurch kompensiert, dass bei diffusionsbasierten Messungen das Signal mehrerer Moleküle gleichzeitig detektiert werden kann. Hinter der Lochblende wird die Emission wieder kollimiert, mit einem 50/50 Strahlteiler aufgeteilt und auf zwei Lawinen-Photodioden<sup>27</sup> (APD) fokussiert. In diesen findet dann die eigentliche Detektion des emittierten Lichts statt. Dabei lösen einzelne Photonen in den APDs Detektionsereignisse aus, die mit Hilfe eines Zählwerks<sup>28</sup> zeitaufgelöst markiert werden. Man spricht in diesem Zusammenhang daher von *zeitaufgelöster Einzelphotonendetektion*. Die konkrete Zeitauflösung der APDs liegt bei 350 ps. Die einzelnen markierten Detektionsereignisse können auch in größere Zeitintervalle zusammengefasst<sup>29</sup> und so als Funktion der Zeit, beziehungsweise beim Rastern über die Probe als Funktion des Ortes, dargestellt werden. Die Anordnung mit einem 50/50 Strahlteiler und zwei verwendeten APDs hat den Hintergrund, dass bei der Auswertung des Detektionssignals mit Hilfe der Fluoreszenzkorrelation die Totzeit der einzelnen APDs von 60 ns keinen Einfluss haben soll. Die Totzeit ist die Ansprechzeit der APDs, während der nach der Detektion eines Photons kein weiteres Photon detektiert werden kann. Eine Einführung der Fluoreszenzkorrelation als Methode der Quantifizierung der Molekülemission findet sich in Kapitel 4.

---

<sup>22</sup> PicoQuant,  $\tau$ -SPAD 25.

<sup>23</sup> Physical Instruments, P-527.3CL.

<sup>24</sup> AHF, 532 Langpass.

<sup>25</sup> AHF, 582/75 Bandpass.

<sup>26</sup> Thorlabs, 50  $\mu\text{m}$  Pinhole, 150  $\mu\text{m}$  Pinhole.

<sup>27</sup> PicoQuant,  $\tau$ -SPAD 25, engl. **avalanche photodiode**.

<sup>28</sup> PicoQuant, HydraHarp 400.

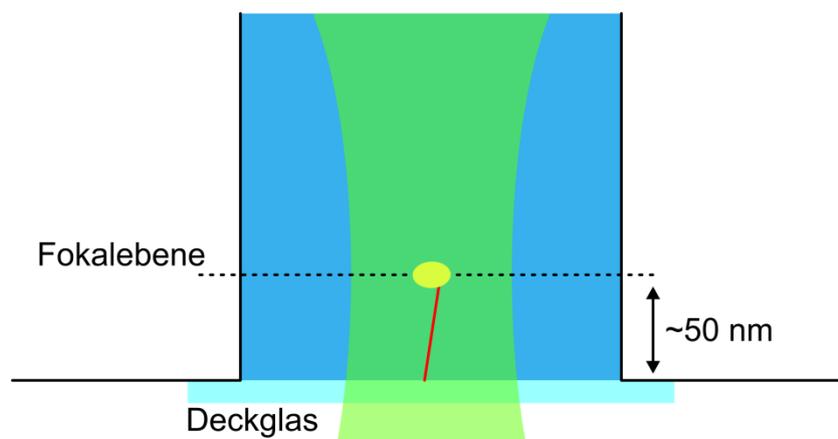
<sup>29</sup> Engl. binning.

Der Detektionsbereich des verwendeten experimentellen Aufbaus ist zusammenfassend also darauf ausgerichtet, die Einzelphotonenemission der in der Probenpräparation separierten photoaktiven Moleküle zeitaufgelöst detektieren zu können.

In den nachfolgenden beiden Abschnitten wird nun gezeigt wie sich die Experimente an immobilisierten Molekülen von den diffusionsbasierten Experimenten unterscheiden. Die Hauptunterschiede liegen dabei im Messablauf, sowie in den konkret detektierten Signalen. Am Ende der beiden Abschnitte werden jeweils Beispielmessungen präsentiert, deren Ergebnisse in Kapitel 4 exemplarisch ausgewertet werden.

### 3.2.1 Messungen an immobilisierten Molekülen

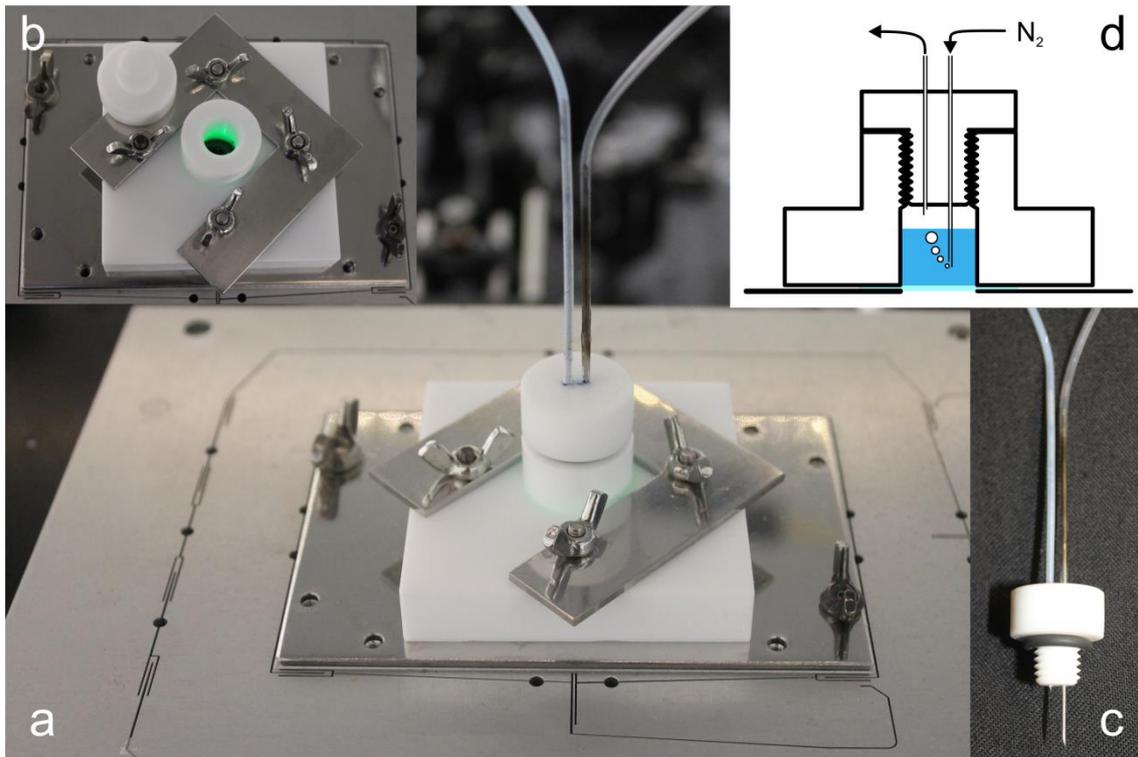
Bei der Messung an immobilisierten Molekülen wird der Anregungslaser zunächst auf die obere Glasoberfläche fokussiert. Mit einer Testmessung kann dann anhand der detektierten Photolumineszenz der Fokus auf den Maximalwert der detektierten Intensität nachjustiert werden. So liegt, wie in Abbildung 3.5 dargestellt, der reale Fokus etwa 50 nm hinter der Glasoberfläche, also etwa im Bereich des Bindungsabstands der Immobilisierung. Die typische Anregungsleistung bei diesen Experimenten beträgt  $2 \text{ kW/cm}^2$ . Die Proben sind so präpariert, dass sich immer nur ein Molekül im Fokus befindet, welches angeregt und dessen Lumineszenz detektiert wird. Diese Konfiguration lässt es zu, dass die Messdauer die gesamte Lebenszeit des jeweils beobachteten Moleküls überstreicht. Bei den hier benutzten Rh6G Molekülen liegt diese im Bereich von durchschnittlich zehn Sekunden.



**Abbildung 3.5: Grundprinzip der Messungen an immobilisierten Molekülen.** Der Anregungslaser wird kurz hinter der Glasoberfläche, im Bindungsabstand von etwa 50 nm fokussiert. Es befindet sich immer nur ein Molekül im Fokus.

In dieser Arbeit wurden eigens für diesen Zweck konzipierte und selbst gebaute Teflon-Probenkammern verwendet, die beispielhaft in Abbildung 3.6 dargestellt sind. Die Kammern sind so aufgebaut, dass in ihnen bereits die Probenpräparation stattfinden kann. Sie bestehen aus einem Mikroskopie-Objekttträger, auf dem die Moleküle immobilisiert werden und der eigentlichen Teflon-Kammer, die ein Volumen von einem Milliliter aufnehmen und über ein Gewinde und einen O-Ring dicht verschlossen werden kann (Abbildung 3.6 (a) und (b)). Für Messungen unter Sauerstoffentzug wurde ein Teflon-Verschluss mit zwei Kanülen so modifiziert, dass über die Kanülen gleichmäßig Stickstoff durch die Probe geblubbert werden kann

(Abbildung 3.6 (c)). Ein schematischer Querschnitt der gesamten Probenkammer findet sich in Abbildung 3.6 (d).

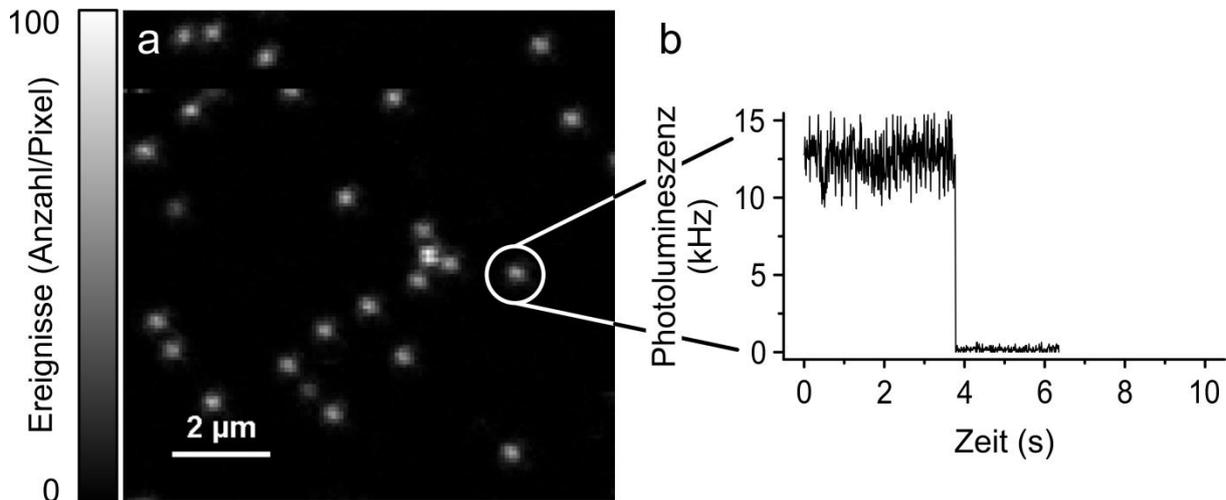


**Abbildung 3.6: Probenkammer für Messungen an immobilisierten Molekülen auf dem Mikroskop.** (a) zeigt die für Messungen an immobilisierten Molekülen verwendete Messanordnung auf dem Mikroskop, mit selbst gebauter Probenkammer (separat in (b)), sowie selbst gebauter Stickstoffzuleitung für den Sauerstoffentzug (separat in (c)). (d) zeigt einen schematischen Querschnitt durch die Probenkammer samt Stickstoffzuleitung.

Für konkrete Messungen werden, wie in Abbildung 3.7 gezeigt, zunächst  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$  große Bereiche der Probenoberfläche schrittweise mit dem Fokus abgerastert. Dabei bleibt der Fokus 5 ms auf einem Punkt und es wird die von diesem Punkt ausgehende Lumineszenz detektiert, bevor der Fokus um 100 nm weiter springt und die Lumineszenz erneut für 5 ms detektiert wird. So entsteht eine orts aufgelöste Karte der Emission auf der Glasoberfläche, bei denen die hellen Bereiche einzelnen immobilisierten Molekülen zugeordnet werden können (a). Wird der Fokus an einer Stelle festgehalten, so kann die von dort ausgehende Lumineszenz zeitaufgelöst detektiert werden (b). Die jeweiligen Messungen an verschiedenen Punkten können dabei so lange laufen bis das betrachtete Molekül, etwa durch Reaktionen mit Sauerstoff, ausbleicht.

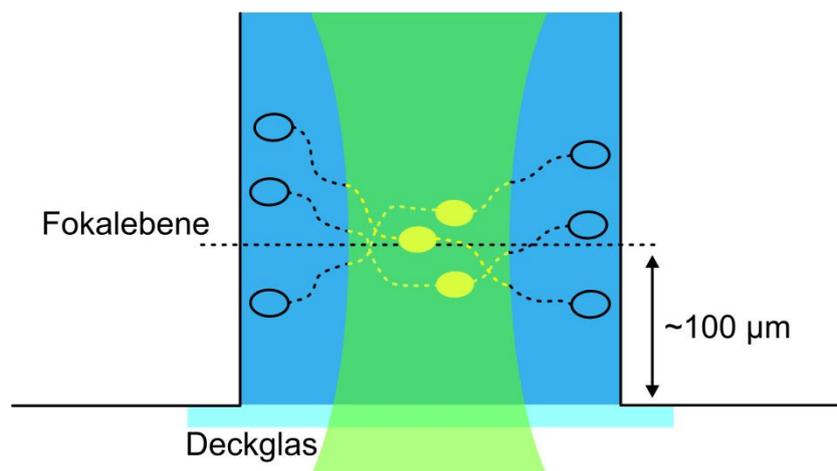
Auf diese Weise wird einerseits das Hintergrundsignal für jeden Punkt mitaufgenommen, außerdem versichert ein Ausbleichen in einem Schritt, dass zuvor wirklich nur ein Molekül beobachtet wurde. Mit den oben beschriebenen Detektoren werden letztendlich Photonen-Zählereignisse pro Zeiteinheit aufgenommen. Daher werden in dieser Arbeit, unabhängig vom gewählten Binning der Darstellung, Intensitäten in Hertz (Hz), bzw. in Kilohertz (kHz) angegeben. Um belastbare Aussagen über eine gesamte Probe treffen zu können, werden jeweils Populationen von etwa 100 Molekülen vermessen.

Konfokale Messungen an immobilisierten Molekülen ergeben also zeitaufgelöste Spuren der Lumineszenz einzelner Moleküle. Dieses Signal trägt nun Informationen über die Emissionsdynamik der fluoreszierenden Moleküle. Um diese Dynamik quantifizieren, und sie schließlich mit dem zu Grunde liegenden Jablonski-Diagramm interpretieren zu können, werden die aufgezeichneten Daten, wie später in Kapitel 4 gezeigt, mit dem Werkzeug der Fluoreszenzkorrelation ausgewertet.



**Abbildung 3.7: Visualisierung des Messablaufs bei immobilisierten Molekülen.** (a) Zunächst werden  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$  große Teilbereiche der Probenoberfläche mit dem Fokus abgerastert und so ortsaufgelöste Karten der Emission erstellt. (b) Wird der Fokus auf einer Stelle festgehalten, kann die von dort ausgehende Photolumineszenz zeitaufgelöst detektiert werden.

### 3.2.2 Diffusionsbasierte Einzelmolekülmessungen

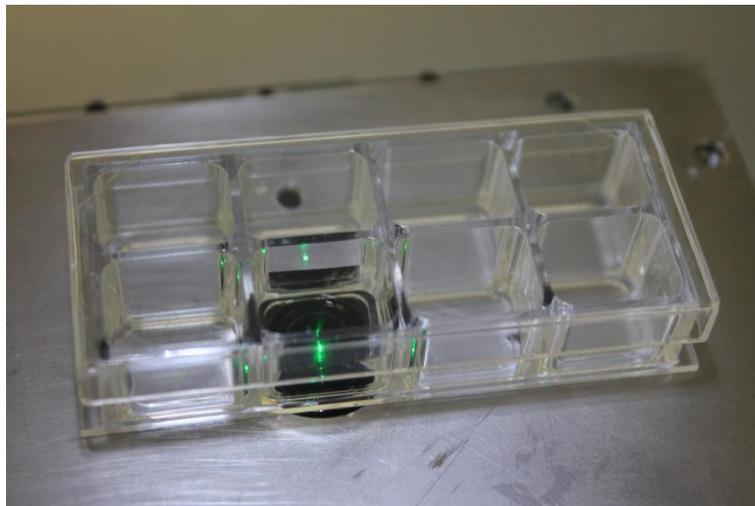


**Abbildung 3.8: Schematische Darstellung des Prinzips diffusionsbasierter Messungen.** Der Fokus des Anregungslasers liegt tief in der Probenlösung. Die frei in der Lösung diffundierenden Moleküle werden nur bei ihrer Passage durch den Fokus angeregt. Die Konzentration der Moleküle in der Lösung ist so gewählt, dass sich etwa fünf Moleküle gleichzeitig im Fokus befinden.

Das Grundprinzip diffusionsbasierter Einzelmolekülmessungen ist in Abbildung 3.8 schematisch dargestellt. Der Anregungs- und Detektionsfokus liegt  $100 \mu\text{m}$  tief in der Probenlösung,

in der sich die gelösten Farbstoffmoleküle frei bewegen können. Die typische Anregungsleistung bei diesen Experimenten beträgt  $2 \text{ MW/cm}^2$ . Warum die Leistung hier um das 1000-fache höher ist als zuvor, wird in der Diskussion der experimentellen Methoden aufgegriffen. Diffundieren Moleküle durch den Fokus, so kann die Emissionsdynamik für den Zeitraum der Diffusionszeit durch den Fokus detektiert werden. Die durchschnittliche Verweildauer der Moleküle im Fokus für Rh6G in den in dieser Arbeit verwendeten Lösungen liegt in der Größenordnung von einer Millisekunde. Die Molekülkonzentration in den Proben ist so gewählt, dass sich in etwa fünf Moleküle gleichzeitig im Fokus befinden.

Für den experimentellen Ablauf werden kommerziell erhältliche, sterile Probenkammern<sup>30</sup> verwendet, die in Abbildung 3.9 gezeigt werden. Diese bestehen aus einem Mikroskopie-Deckglas, auf dem eine Polystyrol Kammerstruktur aufgebracht ist, sowie einer losen Polystyrol Abdeckung. Die einzelnen Kammern haben ein Fassungsvermögen von einem Milliliter.



**Abbildung 3.9:** Für diffusionsbasierte Messungen verwendete 8-Topf Probenkammer auf dem Mikroskop. Die Probenkammern bestehen aus einem Mikroskopie Deckglas, der Polystyrol Kammerstruktur, sowie einer losen Polystyrol Abdeckung.

Für diffusionsbasierte Messungen unter Ausschluss von Sauerstoff werden die Proben zunächst in einer Glovebox unter Stickstoffatmosphäre hergestellt. Dazu werden 2 ml der Probenlösung in eine Objektträgerflasche<sup>31</sup> gefüllt, die aus einem Mikroskopie-Deckglas, sowie einem verschließbaren Polystyrol-Kammerkörper besteht. Die Objektträgerflasche wird mit einem Gummiseptum<sup>32</sup> verschlossen und der Verschluss mit Parafilm<sup>33</sup> umwickelt. So abgedichtet kann die in Abbildung 3.10 dargestellte Probe aus der Stickstoffatmosphäre ausgeschleust und auf dem Mikroskop vermessen werden.

<sup>30</sup> Sarstedt, 8-well auf Deckglas II.

<sup>31</sup> Sarstedt, Zellkulturflasche auf Deckglas II.

<sup>32</sup> Sigma-Aldrich, Precision Seal rubber septa.

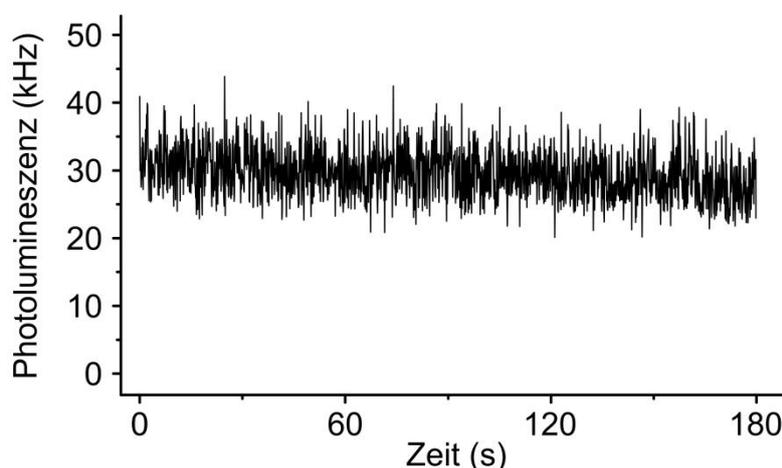
<sup>33</sup> Bemis, Parafilm „M“ Laboratory Film.



**Abbildung 3.10: Probenkammer für diffusionsbasierte Messungen unter Ausschluss von Sauerstoff.** Die Probenlösung wird in einer Glovebox unter Stickstoffatmosphäre in die dargestellte Objektträgerflasche gefüllt. Die Objektträgerflasche wird mit einem Gummiseptum verschlossen und der Verschluss mit Parafilm abgedichtet und aus der permanenten Stickstoffatmosphäre ausgeschleust.

Für konkrete Messungen wird der Fokus an einer Stelle in der Probenlösung festgehalten, und über einen Zeitraum von etwa drei Minuten die Lumineszenz der durch den Fokus diffundierenden Moleküle detektiert. Das Hintergrundsignal wird dabei in separaten Messungen von Blindproben bestimmt.

Das Resultat diffusionsbasierter Messungen ist also eine Überlagerung der Emission aller durch den Fokus diffundierenden Moleküle. Die Auswertung solcher, in Abbildung 3.11 beispielhaft dargestellten Daten, wird in Kapitel 4 gezeigt.



**Abbildung 3.11: Charakteristische Photolumineszenzspur einer diffusionsbasierten Messung.** Das Signal ist eine Überlagerung der Emission aller durch den Fokus diffundierenden Moleküle.

Abschließend für dieses Kapitel werden nachfolgend die wesentlichen Unterschiede, bzw. die jeweiligen Vor- und Nachteile der beiden präsentierten Messtechniken diskutiert.

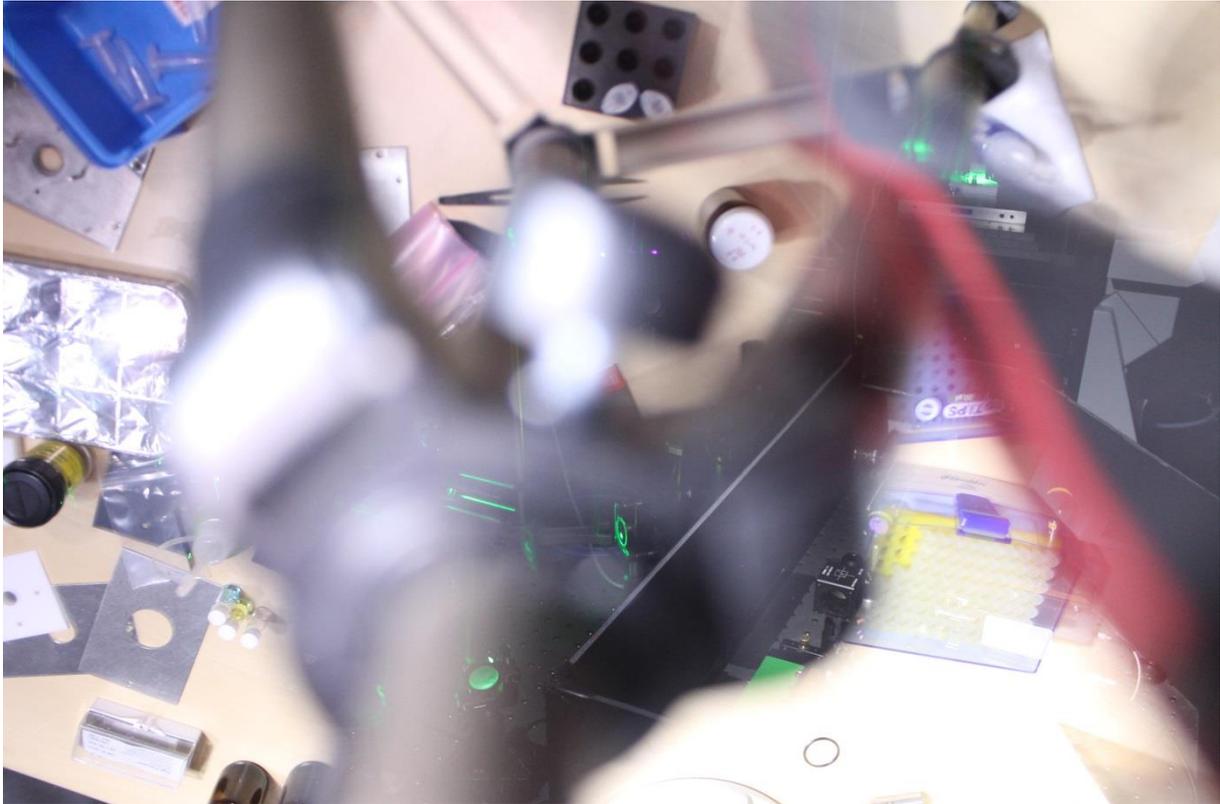
### 3.3 Diskussion der experimentellen Methoden

Konfokale Fluoreszenzmessungen an immobilisierten und frei diffundierenden Molekülen sind von ihrem grundsätzlichen Ansatz her, die Lumineszenz emittierender Partikel als Observable zu betrachten, nah miteinander verwandte experimentelle Methoden zur Untersuchung molekularer Dynamik.[90] Nichtsdestotrotz gibt es einige messtechnische Unterschiede, die für konkrete Problemstellungen von Vor- aber auch Nachteil sein können.

Diffusionsbasierte Messungen erlauben es, innerhalb kurzer Zeit, große Statistik über eine Probe aufzubauen. So kann abgeschätzt werden, dass bei den gegebenen Konzentrationen, sowie einer realistischen Diffusionszeit durch den Fokus von einer Millisekunde, innerhalb der Messdauer von drei Minuten Signale von etwa einer Million Molekülen detektiert werden. Auf diese Weise können also sehr effektiv Aussagen auch über große Variationen bestimmter Probenparameter getroffen werden. Die große Einschränkung dieser Methode ist jedoch die Limitierung der Beobachtungsdauer einzelner Moleküle auf eben die Verweildauer im Fokus von einer Millisekunde. Es können also lediglich Aussagen über molekulare Dynamik getroffen werden, die sich innerhalb dieser einen Millisekunde abspielt (vgl. Abschnitt 5.1.5). Betrachtet man die oben eingeführten Übergänge im Jablonski-Diagramm, so sind dies die Absorption und Emission von Licht in der Singulett-Mannigfaltigkeit, beziehungsweise die Bevölkerung von Triplett- und Radikalzuständen, deren Lebensdauer unter Umgebungsbedingungen im Bereich mehrerer Mikrosekunden liegt. An dieser Stelle ist anzumerken, dass die effektive Bevölkerung, vor allem des Triplett-Zustandes, und damit die Sichtbarkeit des Dunkelzustandes innerhalb der Diffusion durch den Fokus auch Folge der hohen Anregungsleistung von  $2 \text{ MW/cm}^2$  ist. Aufgrund der Limitierung auf eine Interaktionszeit von 1 ms ist diese Anregungsleistung immer noch niedrig genug, um auf diesen Zeitskalen kein signifikantes Photobleichen zu beobachten.[73] Hier wird diese experimentelle Technik deshalb dazu benutzt, den Einfluss verschiedener Parameter auf die photophysikalischen Eigenschaften von Rh6G, beziehungsweise auf die Bildung des Rh6G Radikalanions zu untersuchen (siehe dazu Kapitel 5.1).

Bei Messungen an immobilisierten Molekülen ist es im Vergleich deutlich zeitaufwändiger, aussagekräftige Statistik über eine Probe zu gewinnen. Im vorher erwähnten Zeitraum von drei Minuten können je nach Lebenszeit maximal zehn Moleküle vermessen werden. Also um einen Faktor  $10^5$  weniger als bei diffusionsbasierten Messungen. Um belastbare Schlüsse ziehen zu können, werden in dieser Arbeit jeweils Populationen von etwa 100 vermessenen Molekülen betrachtet. Diese Methode ist daher nicht sehr gut dazu geeignet, große Variationen von Parametern zu quantifizieren. Der ausschlaggebende Vorteil dieser Technik ist jedoch, dass alle Moleküle bis zu ihrem Bleichen nach mehreren zehn Sekunden beobachtet werden können. So ist es möglich, molekulare Dynamik bis in den Bereich mehrerer Sekunden aufzulösen. Dies ist wichtig, da hier unter Stickstoff stabilisierte Triplett- und Radikalzustände, die unter diesen Verhältnissen Lebensdauern im Bereich mehrerer 10 Millisekunden aufweisen,[110] beobachtet und weiter angeregt werden. Wie bei diffusionsbasierten Messungen spielt auch hier die Anregungsleistung eine wichtige Rolle bezüglich der beobachtbaren Parameter. So ist die Wahl der Anregungsleistung immer ein gegeneinander Abwägen mehrerer Aspekte. Je höher beispielsweise die Anregungsleistung, desto schneller werden Dunkel-

zustände aus dem  $S_1$  besetzt, umso schneller bleichen die betrachteten Moleküle jedoch auch. So ist die hier gewählte Leistung von  $2 \text{ kW/cm}^2$  ein Wert, bei dem die betrachteten Moleküle eine durchschnittliche Lebensdauer von 10 Sekunden, sowie einen unter Stickstoff deutlich beobachtbaren Triplett-Zustand aufweisen (vgl. Abbildung 4.4). Messungen an immobilisierten Molekülen werden aus den hier genannten Gründen in dieser Arbeit also dazu genutzt, komplette photokatalytische Zyklen nachzuvollziehen, beziehungsweise den erwarteten Einfluss tendenzieller Variationen bestimmter Parameter zu verifizieren.



## 4 Fluoreszenzkorrelation als Analysemethode

Unabhängig davon, ob nun ein einzelnes, immobilisiertes Molekül oder mehrere frei diffundierende Moleküle betrachtet werden, ist die Observable der konfokalen Fluoreszenzmikroskopie der Fluss der von den betrachteten Molekülen emittierten Photonen. Ziel der nachfolgend behandelten Analysemethode ist es, die Fluktuationen in der Emission dieser Moleküle zu parametrisieren und mit den involvierten Zuständen und Übergängen im Jablonski-Diagramm, sowie molekularen Interaktionen zu verknüpfen.

Historisch betrachtet wurde Fluoreszenzkorrelation in einer Anordnung wie sie auch in dieser Arbeit benutzt wird, sprich mit einem halbdurchlässigen Spiegel und zwei Detektoren, erstmals im Jahr 1956 von Robert Hanbury Brown und Richard Twiss als eine Erweiterung der Michelson Interferometrie publiziert.[126–129] Hanbury Brown und Twiss ging es dabei darum, über die räumliche Kohärenz der eingehenden Photonen Aussagen über die Größe von Sternen zu treffen. Die Ausmaße des experimentellen Aufbaus für diese Anwendung der Fluoreszenzkorrelation sind mit mehreren 100 Metern naturgemäß deutlich größer als die für die Betrachtung molekularer Emissionsdynamik. Die erste Anwendung der Fluoreszenzkorrelation in diese Richtung geht zurück auf die Arbeiten von Douglas Magde, Elliot Elson und Watt Webb, sowie Rudolf Rigler und Måns Ehrenberg aus den Jahren 1972 und 1973.[52,130] Im Gegensatz zur ursprünglichen Anwendung von Hanbury Brown und Twiss wird hier nicht mehr die räumliche Kohärenz, sondern die zeitliche Kohärenz des detektierten Photonenstroms untersucht. Im Jahr 1974 publizierten Magde, Elson und Webb den instruktiven Doppelartikel „Fluorescence Correlation Spectroscopy“, mit dem sie bereits den bis heute für diese experimentelle Technik gebräuchlichen Begriff prägten.[50,51] In den folgenden Jahrzeh-

ten wurde Fluoreszenzkorrelation daraufhin genutzt, um molekulare Dynamik verschiedenster zeitlicher Größenordnungen und Kausalitäten anhand von Fluktuationen der Lumineszenz aufzulösen. Ganz allgemein gesprochen gehören dazu Anwendungen in der Analyse molekularer Interaktionen, in der Biotechnologie, also bei Medikamententests und in der Diagnose, bis hin zu Anwendungen in der Umweltanalyse.[131]

Intrinsische, also auch rein photophysikalische Ursachen für Fluktuationen der Fluoreszenz einzelner Moleküle sind etwa die Absorption und Emission von Licht in der Singulett-Mannigfaltigkeit auf der Zeitskala von Nanosekunden, Rotationsdiffusion etwa auf der Zeitskala von 100 Nanosekunden, Interkombination zu nicht emittierenden Triplett-Zuständen mit einer Übergangsrate auf der Zeitskala von Mikrosekunden und Translationsdiffusion durch ein Beobachtungsvolumen auf der Zeitskala von Millisekunden bis zu Sekunden.[90,103,131–133] Extrinsische molekulare Interaktionen im Allgemeinen, oder chemische Reaktionen im Speziellen können auf verschiedenen Zeitskalen Einfluss auf den emittierten Photonenstrom einzelner Moleküle haben. So beeinflusst etwa die in dieser Arbeit behandelte photochemische Reduktion von Farbstoffmolekülen durch Elektronendonatoren sowohl die Lebensdauer des angeregten Singulett-Zustands auf der Nanosekunden Zeitskala, als auch die Verweildauer in nicht emittierenden Zuständen, beispielsweise aufgrund der Bildung von Radikalen, deren Lebensdauer bis in den Bereich von Millisekunden reicht.

Fluoreszenzkorrelation wird also dazu benutzt, durch die Betrachtung der örtlichen, beziehungsweise zeitlichen Kohärenz eines Photonenstroms, Aussagen über dessen Quelle zu treffen. In dieser Arbeit wird die zeitliche Kohärenz des von einzelnen, photokatalytisch aktiven Molekülen emittierten Photonenstroms betrachtet, um schließlich Rückschlüsse über die in photokatalytischen Redoxzyklen involvierten Prozesse von der Nanosekunden- bis in die Millisekunden-Zeitskala zu ziehen.

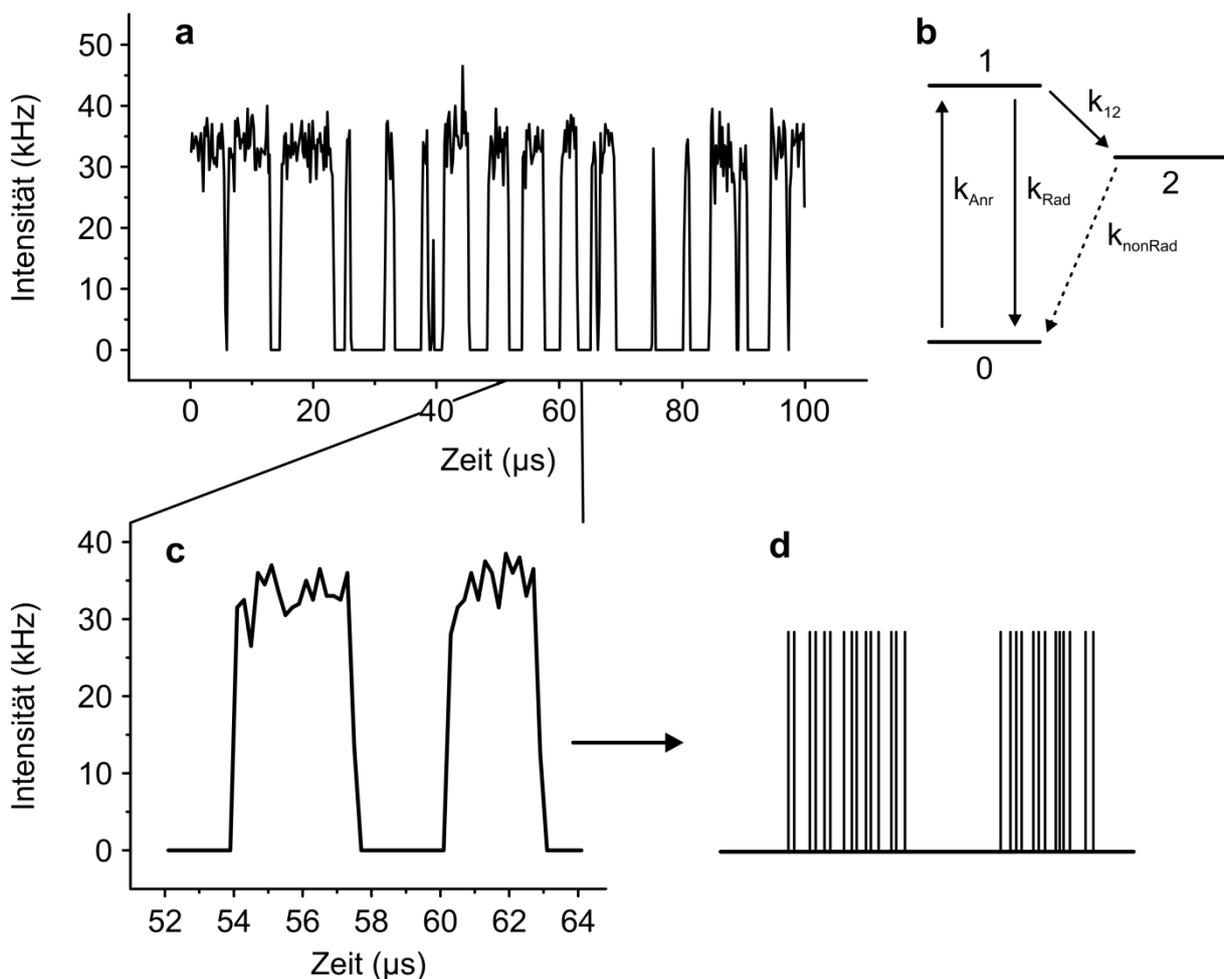
Zunächst werden die konzeptionellen Grundlagen der Fluoreszenzkorrelation anhand anschaulicher Beispiele erläutert. In den beiden Abschnitten über Korrelationsspektroskopie an immobilisierten Molekülen, bzw. diffusionsbasierter Korrelationsspektroskopie wird dann an konkreten Messungen gezeigt, wie die aus den zuvor beschriebenen Experimenten gewonnenen Daten analysiert und mit welchen Parametern die Fluktuationsdynamik des Photonenflusses beschrieben werden kann. Über die Parametrisierung der Emissionsdynamik wird schließlich eine Verbindung der detektierten Molekülemission zu den beteiligten Zuständen und Übergängen im Jablonski-Diagramm geschaffen.

## 4.1 Grundlagen der Fluoreszenzkorrelation

In diesem Abschnitt werden die konzeptionellen Grundlagen der Fluoreszenzkorrelation anhand eines simulierten Photonenstroms veranschaulicht.

Abbildung 4.1 (a) zeigt den in  $0,2 \mu\text{s}$  lange Zeitbereiche aufsummierten, simulierten Photonenstrom des in (b) dargestellten Drei-Niveau-Systems, das die in dieser Arbeit relevanten

Dynamiken und Zeitskalen schematisch widerspiegeln soll.<sup>34</sup> Das System wird aus dem Grundzustand 0 mit einer Rate  $k_{\text{Anr}}$  in den Zustand 1 angeregt. Dieser helle Zustand kann nun entweder radiativ mit einer Rate  $k_{\text{Rad}}$  in den Grundzustand rekombinieren und ein Zählereignis verursachen oder mit einer Rate  $k_{12}$  in den Dunkelzustand 2 übergehen. Die Rekombination aus 2 in den Grundzustand erfolgt nichtradiativ mit einer Rate  $k_{\text{nonRad}}$ . Bei dem Übergang von 2 auf 0 wird also kein Zählereignis verursacht. Die Raten in der Simulation sind an die realen Raten eines Singulett-Triplett-Systems eines Standardfluorophors angelehnt. Konkret ist  $k_{\text{Anr}} = 5 \cdot 10^8$  Hz,  $k_{\text{Rad}} = 1 \cdot 10^9$  Hz, was einer realistischen Singulett-Lebensdauer von einer Nanosekunde entspricht,  $k_{12} = 1 \cdot 10^6$  Hz und  $k_{\text{nonRad}} = 5 \cdot 10^5$  Hz, was einer ebenfalls realistischen Triplett-Lebensdauer von 2  $\mu\text{s}$  entspricht. Lediglich die Anregungsrate  $k_{\text{Anr}}$  und Übergangsrate  $k_{12}$  sind so gewählt, dass der resultierende Photonenstrom deutlich sichtbar die gewünschten Eigenschaften aufweist. Wegen der Anlehnung dieses abstrakten Systems an einzelne emittierende Moleküle wird im Folgenden nicht mehr nur von Zählereignissen, sondern auch von Photonen gesprochen.



**Abbildung 4.1 Simulierter Photonenstrom eines Drei-Niveau-Systems.** (a), zeigt den in 0,2  $\mu\text{s}$  lange Bereiche aufsummierten simulierten Photonenstrom des in (b) dargestellten Drei-Niveau-Systems mit einem radiativen (1) und einem nichtradiativen Zustand (2). (c) zeigt einen vergrößerten Ausschnitt aus (a) mit dem verdeutlicht werden soll, wie der Strom einzelner Photonen (d) aufsummiert zu einer Photolumineszenzspur wird.

<sup>34</sup> Die Simulation des Photonenstroms wurde von Dr. Sebastian Bange durchgeführt.

In (d) ist der mikroskopisch resultierende Photonenstrom schematisch dargestellt, der in passende Zeitintervalle zusammengefasst eine Spur mit hellen und dunklen Bereichen ergibt (c). Es wird deutlich, dass alle Fluktuationen des Flusses prinzipiell als Abstand zwischen aufeinander folgenden Photonen beschrieben werden können. Je nachdem, welcher Zeitbereich der Emissionsdynamik von Interesse ist, können wie in den experimentellen Methoden beschrieben, Detektionsereignisse in verschieden große Intervalle zusammengefasst werden, um den Emissionsstrom graphisch aufzubereiten. So können in der in (a) gezeigten 100  $\mu\text{s}$  langen Spur bereits Fluktuationen auf der Zeitskala einiger Mikrosekunden beobachtet werden. Um nun die Dynamik des betrachteten Systems auf allen relevanten Zeitskalen, also von der Emission einzelner Photonen im Bereich von Nanosekunden, bis hin zu den hellen und dunklen Bereichen auf der Skala von Mikrosekunden, auflösen zu können, wird das Werkzeug der Autokorrelation eingeführt.

Die Autokorrelationsfunktion zweiter Ordnung<sup>35</sup> misst die Selbstgleichheit eines Signals  $I(t)$  bei einer zeitlichen Verschiebung des Signals um den Wert  $\tau$  und ist wie folgt definiert:

$$G^{(2)}(\tau) = \frac{\langle_t I(t) \cdot I(t + \tau) \rangle}{\langle_t I(t) \rangle^2} = \frac{\frac{1}{T} \cdot \int_0^T I(t) \cdot I(t + \tau) dt}{\left( \frac{1}{T} \cdot \int_0^T I(t) dt \right)^2} \quad (4.1)$$

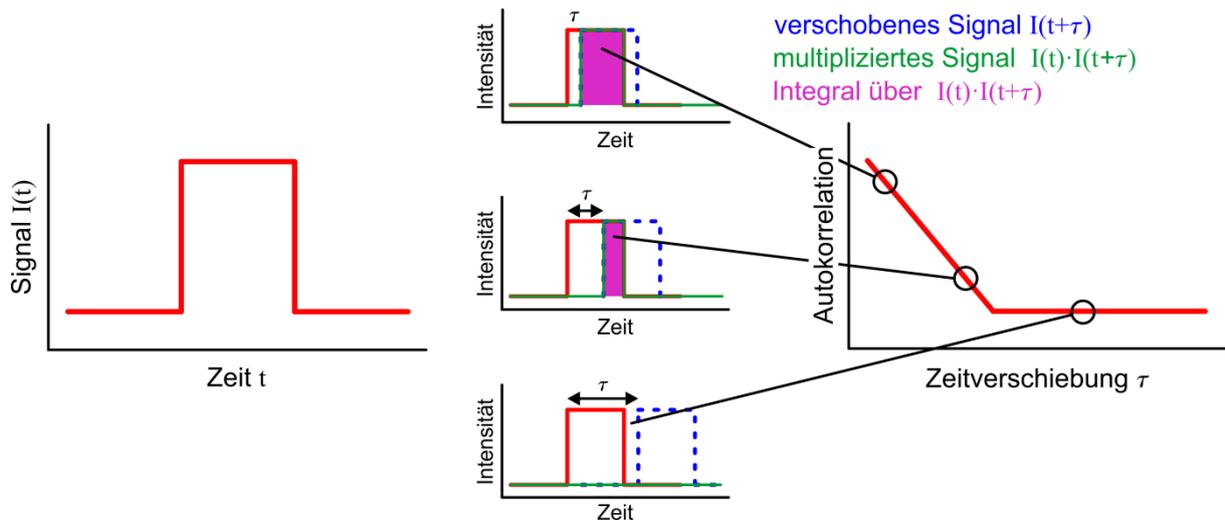
wobei  $\langle_t \rangle$  die zeitliche Mittelung über das Messsignal darstellt.[134,135] Prinzipiell beschreibt diese Funktion, wie der Name schon sagt also die Korrelation mit sich selbst. Experimentell wird jedoch meist das durch einen 50/50 Strahlteiler aufgeteilte Signal auf zwei Detektoren verglichen, um den aus der Messelektronik stammenden Einfluss der Totzeit<sup>36</sup> der Detektoren zu umgehen. Die Autokorrelationsfunktion beschreibt die normierte zeitliche Mittelung über den Messzeitraum  $T$  des Produkts des Signals  $I(t)$  mit dem zeitverschobenen Signal  $I(t+\tau)$  und entspricht mathematisch gesehen damit einer Faltungsfunktion.

Abbildung 4.2 zeigt schematisch den Vorgang bei der Berechnung der Autokorrelation. Zur Vereinfachung und in Anlehnung an die Daten aus Abbildung 4.1 wird als zu betrachtendes Signal eine Rechteckfunktion gewählt. Beim Vorgang der Autokorrelation wird die Funktion um einen Wert  $\tau$  zeitverschoben, die entstehenden Kurven multipliziert und schließlich über das Produkt integriert. Die Autokorrelation liefert also den Überlapp einer Funktion mit sich selbst zu gegebenen Zeitverschiebungen  $\tau$ .

---

<sup>35</sup> Der Ursprung der Korrelationsfunktionen liegt in der klassischen Optik. Die Korrelationsfunktion erster Ordnung beschreibt das elektrische Feld einer Welle, und somit beispielsweise das Auftreten von Interferenzstreifen. Die Korrelationsfunktion zweiter Ordnung beschreibt Eigenschaften der Intensität, also der zweiten Ordnung des elektrischen Feldes.[135]

<sup>36</sup> Aufgrund der Ansprechzeit der Messelektronik kann für eine gewisse Dauer kein weiteres Photon detektiert werden.



**Abbildung 4.2 Schematische Darstellung der Autokorrelation einer Rechteckfunktion** Das Signal  $I(t)$  wird um einen Wert  $\tau$  verschoben. Das Überlappintegral über das Produkt der beiden Kurven entspricht dem berechneten Wert der Autokorrelation.

Die bisherige Darstellung der Autokorrelationsfunktion basiert auf der Betrachtung einer klassischen Intensitätsverteilung  $I(t)$ . Im quantenmechanischen Bild und dem in dieser Arbeit benutzten experimentellen Aufbau mit zwei Detektoren, in dem also ein Strom einzelner Photonen durch einen Strahlteiler aufgespalten wird, lässt sich die Autokorrelationsfunktion auch als

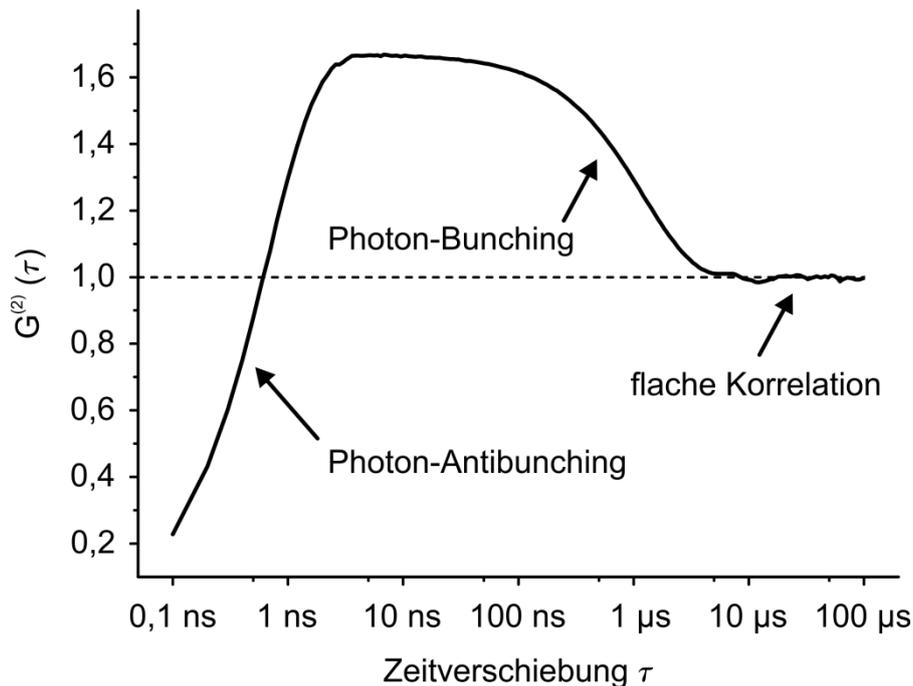
$$G^{(2)}(\tau) = \frac{t \langle n_1(t) \cdot n_2(t + \tau) \rangle}{t \langle n_1(t) \rangle \cdot t \langle n_2(t + \tau) \rangle} \quad (4.2)$$

schreiben, wobei  $n_i(t)$  die Anzahl der detektierten Ereignisse auf dem Detektor  $i$  zur Zeit  $t$  ist.[135]

Diese Korrelationsfunktion beschreibt die bedingte Wahrscheinlichkeit, ein zweites Photon zur Zeit  $t = \tau$  zu detektieren, unter der Voraussetzung, dass zuvor ein erstes Photon zur Zeit  $t = 0$  detektiert wurde.[135,136] Bleibt man in diesem Bild, so kann die Autokorrelation auch als normiertes Histogramm über alle Zeitdifferenzen zwischen ankommenden Photonen verstanden werden. In dieser Betrachtung ist ein Wert der Autokorrelation ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, zwei Photonen im Zeitabstand  $\tau$  hintereinander zu detektieren. Im experimentellen Ablauf wird durch das Aufsummieren einzelner Detektionsereignisse in ausgewählte Zeitintervalle der Übergang aus dem Quantencharakter des Einzelphotonenstroms hin zu einer klassisch zu betrachtenden Intensitätsverteilung geschaffen. So behalten schließlich beide Betrachtungsweisen ihre Berechtigung.

Abbildung 4.3 zeigt nun die berechnete Autokorrelation der in Abbildung 4.1 simulierten Daten auf einer logarithmischen Zeitskala von 0,1 ns bis hin zur betrachteten Messdauer von 100  $\mu$ s. Der dargestellte Kurvenverlauf quantifiziert die gesamte Photonenstatistik des zu Grunde liegenden Systems auf allen relevanten Zeitskalen. Diese Eigenschaft macht die Fluoreszenzkorrelation zu einem mächtigen Instrument zur Beschreibung photophysikalischer

Eigenschaften, sowie zur Untersuchung extrinsischer Einflüsse auf die Emissionsdynamik emittierender Systeme.



**Abbildung 4.3 Autokorrelation der simulierten Daten aus Abbildung 4.1.** Die Korrelation weist drei Teilbereiche der zeitlichen Dynamik auf, die mit verschiedenen Phänomenen der Photonens Statistik in Zusammenhang gebracht werden können. Diese sind eine flache Korrelation als Zeichen gleichmäßiger Photonverteilung, Photon-Bunching, das die zeitliche Anhäufung von Photonen beschreibt, sowie Photon-Antibunching, das als konzeptioneller Gegenpart zum Photon-Bunching die zeitliche Separation von Photonen beschreibt.

Die Korrelation verdeutlicht drei verschiedene Teilbereiche der zeitlichen Emissionsdynamik der simulierten Quelle. Bei einer Zeitverschiebung in der Größenordnung der gesamten Messdauer von 100  $\mu\text{s}$  erreicht die Korrelation einen konstanten Wert von  $G^{(2)}(\tau) = 1$ . Würde man den gesamten Photonstrom in ein Zeitintervall von 100  $\mu\text{s}$  aufsummieren, so wäre das resultierende Signal  $I(t)$  konstant, da es in diesem Fall natürlich auch nur einen Wert geben würde. Im Einzelphotonenbild sind über die gesamte Messdauer betrachtet die Abstände zwischen aufeinander folgenden Photonen zufällig verteilt und damit unkorreliert. Es lässt sich zeigen, dass sich bei einer flachen Korrelation  $G^{(2)}(\tau) = 1$  diese Zufallsverteilung durch Poisson-Statistik beschreiben lässt und im klassischen Bild äquivalent zu einer perfekt kohärenten Quelle ist.[135] Es gilt hier zu beachten, dass der Wert  $G^{(2)}(\tau) = 1$  eine intrinsische Eigenschaft der Autokorrelation ist, wenn die Zeitverschiebung  $\tau$  gegen die Messdauer geht und zunächst nichts über den eigentlichen Charakter der betrachteten Emissionsquelle aussagt.

Im Zeitbereich von einer Mikrosekunde steigt die Korrelation auf Werte von  $G^{(2)}(\tau) > 1$  an. Man spricht hierbei von *Photon-Bunching*<sup>37</sup>. [135,136] Der Ausdruck *Bunching* beschreibt dabei die Tendenz der Photonen, in Gruppen oder Anhäufungen aufzutreten. Auf der Mikrosekunden Zeitskala variiert, wie in Abbildung 4.1 (a) zu sehen,  $I(t)$  mit der Zeit. Diese Varia-

<sup>37</sup> vom englischen bunch – Anhäufung.

tion spiegelt sich nun in der Korrelation wider. Im Einzelphotonenbild zeigen sich, wie in Abbildung 4.1 (d) dargestellt, Anhäufungen von Photonen, die etwa auf die Population eines Dunkelzustands hindeuten können.[137] Das bedeutet, dass auf dieser Zeitskala die Wahrscheinlichkeit, ein zweites Photon zu detektieren, bei kleineren Zeitverschiebungen größer ist als bei größeren Zeitverschiebungen. Aus diesem Grund wird hier  $G^{(2)}(\tau)$  größer als  $G^{(2)}(\infty)$ , wenn  $\infty$  für die Messdauer steht. Dieser Charakter entspricht der klassischen Betrachtung etwa der chaotischen Natur thermischen Lichts.[135,136,138] Da die Varianz der Abstände zwischen den einzelnen emittierten Photonen größer ist als im Fall kohärenter Emission wird hinsichtlich der Photonenstatistik von einer Super-Poisson Verteilung gesprochen.[135] Im simulierten Photonenstrom ist die Ursache des *Photon-Bunchings* ein Dunkelzustand, dessen Lebensdauer größer ist als der des ihn bevölkernden hellen Zustandes. Verweilt das System in diesem dunklen Zustand, so entsteht eine Unterbrechung im Emissionsstrom eben in der Größenordnung der Lebensdauer des Dunkelzustands. Eine nähere Erläuterung, wie nun also mit Hilfe der Korrelation konkrete Rückschlüsse auf die Eigenschaften von Dunkelzuständen gezogen werden können, findet sich im nachfolgenden Abschnitt.

Auf der Zeitskala von einer Nanosekunde fällt die Korrelation schließlich wieder ab auf Werte von  $G^{(2)}(\tau) < 1$ . Hierbei wird von *Photon-Antibunching*<sup>38</sup> gesprochen.[135,136] Der Ausdruck beschreibt als konzeptioneller Gegenpart zum *Photon-Bunching* die zeitliche Separation einzelner Photonen voneinander. Da diese Zeitskala die der betrachteten Einzelphotonenemission ist, beschreiben die Fluktuationen der Intensitätsverteilung nur noch die einzelnen Detektionsereignisse. Der Abstand der emittierten Photonen nähert sich einer gleichmäßigen Verteilung an, sodass nun im Gegensatz zum *Photon-Bunching* die Wahrscheinlichkeit, ein zweites Photon zu detektieren, für kürzer werdende Zeitverschiebungen immer kleiner wird. Im Fall einer perfekt gleichmäßigen Ereignisverteilung würde somit für  $\tau \rightarrow 0$  der Wert  $G^{(2)}(0) = 0$  erreicht werden. Auf der Nanosekunden Zeitskala wird nun auch der endgültige Übergang von der klassischen Betrachtung einer kontinuierlichen Intensitätsverteilung hin zur quantenmechanischen Natur von Licht vollzogen. Die Emission unseres simulierten Systems findet hier also kein klassisches Pendant mehr, und lässt sich lediglich quantenmechanisch durch Sub-Poisson-Statistik beschreiben, in der die Varianz des Zeitabstands der emittierten Photonen kleiner ist als im Fall kohärenter Emission.[135,136]

Die ersten theoretischen Vorhersagen von *Photon-Antibunching* in Fluoreszenz wurden 1974 von Ehrenberg und Rigler in ihrer Abhandlung über Rotationsdiffusion in FCS getroffen. Unabhängig davon wurde *Photon-Antibunching* in resonanter Fluoreszenz 1976 von Carmichael und Walls, bzw. von Kimble und Mandel vorhergesagt.[53,136,139,140] Der erste experimentelle Nachweis von Antibunching gelang 1977 Kimble et al. in der Fluoreszenz einer kleinen Anzahl von Natriumatomen.[141] Die erste Anwendung von Fluoreszenzkorrelation einzelner Moleküle in Lösung auf Nanosekundenzeitskala stammt aus dem Jahr 1985 von Kask et al.[142] In dieser Arbeit werden unter anderem frei in Wasser diffundierende Rhodamin 6G Moleküle untersucht. Es wird einerseits *Photon-Antibunching* durch das Abfallen der Korrelation bei  $\tau = 0$  gezeigt, sowie die Fluoreszenzlebensdauer des angeregten Singulett-Zustands aus der Korrelationskurve extrahiert. Die Fluoreszenzlebensdauer aus dem Verlauf

---

<sup>38</sup> als konzeptioneller Gegenpart zum Photon-Bunching benannt.

der Korrelation zu extrahieren ist zwar, wie bei Kask et al. gezeigt, prinzipiell möglich, wird in der vorliegenden Arbeit experimentell jedoch anders realisiert, wie in Kapitel 4.4 dargestellt wird.

Es wurde gezeigt, dass Autokorrelation grundsätzlich alle relevanten Zeitskalen eines Fluoreszenzexperimentes abzudecken vermag. Da jedoch nicht immer jeder Zeitbereich von experimentellem Interesse ist, wird häufig nicht die gesamte Korrelation gezeigt. So werden auch in dieser Arbeit jeweils nur bestimmte Teilbereiche der Korrelation dargestellt, die den jeweiligen experimentell relevanten Bereich widerspiegeln. In dieser reduzierten Darstellung der Korrelation ist es gebräuchlich, unter der Annahme, dass die Korrelation bei  $G^{(2)}(\infty)$  flach wird, diesen Wert nicht wie oben gezeigt, und in der Betrachtung der gesamten Korrelation richtig, auf eins, sondern auf null zu setzen. Aus diesem Grund wird in entsprechenden Graphen nicht  $G^{(2)}(\tau)$ , sondern  $g^{(2)}(\tau) = G^{(2)}(\tau) - 1$  dargestellt. Es sei angemerkt, dass die Funktion  $g^{(2)}(\tau)$  nicht ausschließlich eine rein pragmatische Variante der Autokorrelation  $G^{(2)}(\tau)$  ist, sondern auch selbst physikalische Bedeutung mit sich trägt. So lässt sich zeigen, dass

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{t\langle\delta I(t) \cdot \delta I(t + \tau)\rangle}{t\langle I(t)\rangle^2} \quad (4.3)$$

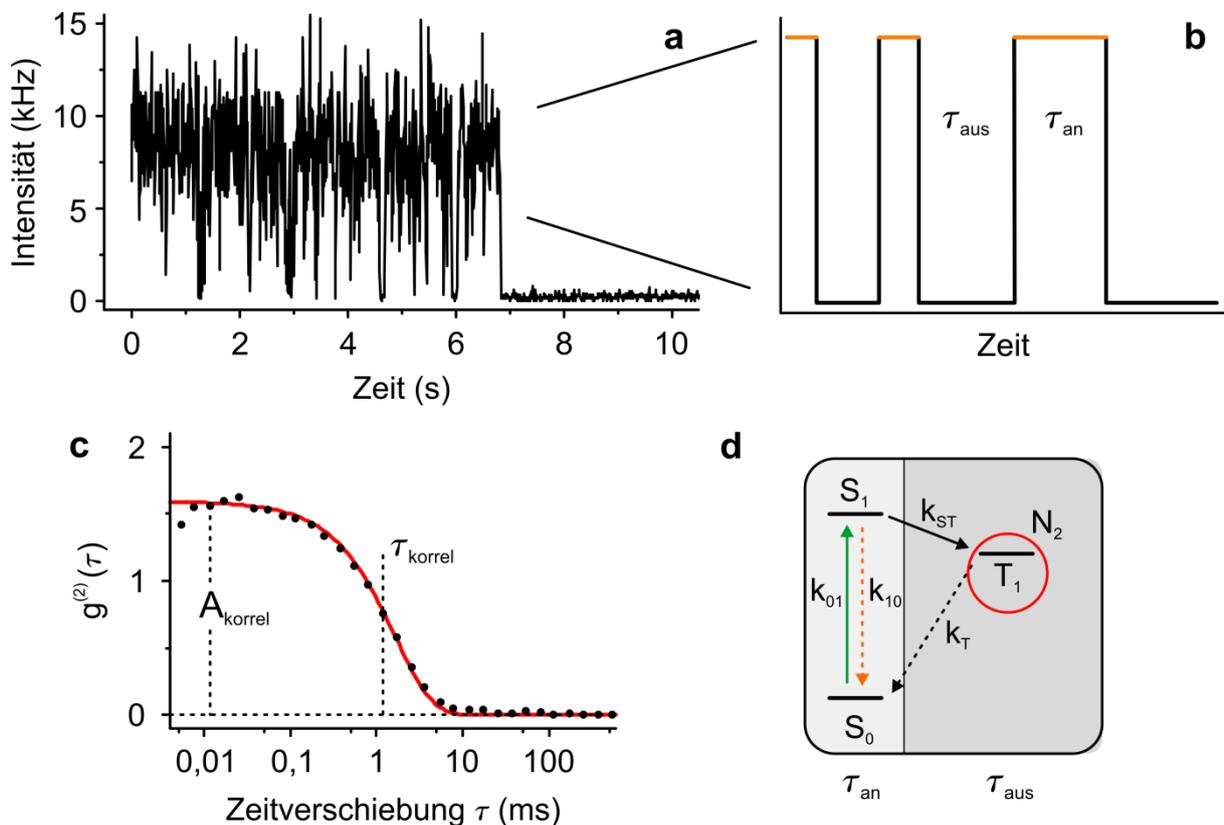
ist, wobei  $I(t) = t\langle I \rangle + \delta I(t)$  ist.[90,135,136] In dieser Formulierung wird eine Intensitätsspur  $I(t)$  als ihr zeitlicher Mittelwert plus eine zeitliche Fluktuation  $\delta I(t)$  dargestellt.  $g^{(2)}(\tau)$  parametrisiert damit nicht die Funktion  $I(t)$  selbst, sondern deren zeitliche Fluktuationen. Wie bereits gezeigt lassen sich  $G^{(2)}(\tau)$  und  $g^{(2)}(\tau)$  ohne Weiteres ineinander überführen. Bis auf den Summanden 1 sind alle vorherigen Betrachtungen äquivalent. Die Darstellung, in der das unkorrelierte Signal auf 0 abfällt, ist vor allem in der Betrachtung diffusionsbasierter Fluoreszenzkorrelation gebräuchlich. Die Zeitskala der Diffusion, bzw. der mit dieser Methode sinnvoll beobachtbaren Effekte liegen im Mikrosekunden bis Millisekunden Bereich, und damit um Größenordnungen von der Zeitskala der Einzelphotonenemission entfernt. Deshalb wird meist darauf verzichtet, Daten auf den entsprechenden sehr kurzen Zeitskalen zu zeigen.

Nach diesem einführenden Exkurs in die Fluoreszenzkorrelation und Photonenstatistik anhand eines simulierten Datensatzes wird in den nächsten beiden Abschnitten verdeutlicht, wie aus der Korrelation konkreter experimenteller Daten die charakteristischen photophysikalischen Parameter der emittierenden Moleküle extrahiert werden können.

## 4.2 Korrelationsspektroskopie an einzelnen immobilisierten Molekülen

In Kapitel 3 wurde erläutert, dass das Ergebnis einer konfokalen Messung an einem einzelnen Molekül ein Photonenfluss ist, der Fluktuationen auf verschiedenen Zeitskalen aufweist. Im vorherigen Abschnitt wurde gezeigt, wie mit dem Werkzeug der Autokorrelation solche Fluktuationen auf den jeweiligen Zeitskalen veranschaulicht und qualitativ beschrieben werden können. Hier wird nun dargelegt, wie die aus der Autokorrelation gewonnenen Informationen quantifiziert und mit der Dynamik des betrachteten Systems in Verbindung gebracht werden können.

Abbildung 4.4 (a) zeigt eine experimentell detektierte Photolumineszenzspur eines immobilisierten Rh6G Moleküls, gemessen in PBS und unter Stickstoffatmosphäre. (d) veranschaulicht das Jablonski-Diagramm der beobachteten Dynamik. Der Singulett-Grundzustand  $S_0$  wird mit einer Rate  $k_{01}$  in den angeregten Singulett-Zustand  $S_1$  überführt. Von dort aus kann das Molekül entweder durch Emission von Licht mit einer Rate  $k_{10}$  in den Grundzustand rekombinieren oder durch Interkombination mit einer Rate  $k_{ST}$  in den Triplett-Zustand  $T_1$  übergehen. Von dort aus rekombiniert das Molekül nicht radiativ mit einer Rate  $k_T$  zurück in den  $S_0$  Zustand. Da unter Stickstoff der nicht emittierende Triplett  $T_1$  stabilisiert wird, also eine auf den betrachteten Zeitskalen nicht verschwindende Lebensdauer aufweist, zeigt die betrachtete Photolumineszenz (PL) Blinkverhalten, welches in (b) schematisch dargestellt ist. Dieses Blinkverhalten, in diesem Fall auf der Millisekunden-Zeitskala, spiegelt sich in der in (c) berechneten Autokorrelation  $g^{(2)}(\tau)$  wider.



**Abbildung 4.4: Autokorrelation an einem immobilisierten Rh6G Molekül.** (a) Photolumineszenz (PL) eines immobilisierten Rh6G Moleküls, gemessen in PBS unter Stickstoffatmosphäre. (b) Veranschaulichung des Blinkverhaltens der PL. (c) Autokorrelation der Daten aus (a) mit angepasster exponentieller Funktion, sowie den extrahierten Parametern. (d) Jablonski-Diagramm der involvierten Zustände und Übergänge.

Ein erster Schritt zur Parametrisierung des Photonennflusses ist die Quantifizierung der Länge der hellen Bereiche,  $\tau_{an}$ , in denen das Molekül in der Singulett-Mannigfaltigkeit zirkuliert und Licht aus dem angeregten Singulett-Zustand  $S_1$  emittiert, und der Länge der dunklen Bereiche,

$\tau_{\text{aus}}$ , in denen sich das Molekül in diesem Fall im  $T_1$  Zustand befindet und nicht emittiert. Zunächst kann gezeigt werden, dass der Einfluss eines solchen Dunkelzustands auf die Lichtemission der klassischen chaotischen Emission von Licht gleicht, und somit die daraus resultierende Autokorrelation allgemein als

$$g^{(2)}(\tau) = A_{\text{korrel}} \cdot \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_{\text{korrel}}}\right) \quad (4.4)$$

geschrieben werden kann, wobei  $A_{\text{korrel}}$  die Amplitude der Autokorrelation und  $\tau_{\text{korrel}}$  der charakteristische Abfall der exponentiellen Kurve auf das 1/e Fache der Amplitude ist.[135]

Die ersten Überlegungen und Experimente dazu, wie sich der Einfluss photophysikalischer Prozesse auf die Korrelation beschreiben lässt, wurden 1994 und 1995 von Widengren, Mets und Rigler in diffusionsbasierten Messungen veröffentlicht.[99,143] Zwar wurden in diesen Arbeiten photophysikalische Effekte an diffundierenden Molekülen untersucht, allerdings werden an dieser Stelle zunächst die Einflüsse der Molekulardiffusion außen vor gelassen und ausschließlich die Quantifizierung der Dunkelzustände betrachtet. In den Arbeiten von Widengren et al. wird die Dynamik in Rh6G mit einem einfachen Drei-Niveau-System mit den entsprechenden Übergängen beschrieben, wie es auch in Abbildung 4.4 (d) dargestellt ist. Über das Aufstellen und Lösen eines nichtlinearen Gleichungssystems, welches die Be- und Entvölkerung der involvierten Zustände mit den gegebenen Raten beschreibt, lassen sich unter bestimmten Voraussetzungen<sup>39</sup> folgende Aussagen treffen: Der photophysikalische Einfluss des Übergangs in den Triplett-Zustand lässt sich ebenfalls über die oben angegebene Funktion darstellen. In den Veröffentlichungen von Widengren et al. wurde zwar die Parametrisierung aufgrund der Formulierung des Gleichungssystems anders gewählt, diese Arbeit bleibt jedoch der Einfachheit halber bei  $A_{\text{korrel}}$  und  $\tau_{\text{korrel}}$ .

Mit Hilfe der aus den Arbeiten von Widengren et al. extrahierten Zusammenhänge

$$A_{\text{korrel}} = \frac{k_{01}}{k_T \cdot (k_{01} + k_{10})} \cdot k_{ST} \quad (4.5)$$

und

$$\frac{1}{\tau_{\text{korrel}}} = k_T + k_{ST} \cdot \left(\frac{k_{01}}{k_{10} + k_{01}}\right) \quad (4.6)$$

kann unter Variation der Anregungsleistung, und damit der Anregungsrate  $k_{01}$  sowohl die Triplett-Lebensdauer  $1/k_T$ , als auch die Interkombinationsrate  $k_{ST}$  bestimmt werden. In der gleichen Vorgehensweise, sprich dem Aufstellen und Lösen von Differenzialgleichungssystemen, sowie mit leistungs- und gegebenenfalls konzentrationsabhängigen Messungen, wurden in der Folge in immer mehr experimentellen Beispielen die Übergangsraten verschiedener Systeme quantifiziert. So wurden im Zeitraum zwischen 1996 und 2007 beispielsweise Me-

---

<sup>39</sup> Bei der Lösung des Differentialgleichungssystems in [99] werden Annahmen getroffen, die im experimentellen Alltag als wahr anzusehen sind.

chanismen des Photobleichens, photoinduzierte Isomerisierung oder andere einfache chemische Wechselwirkungen mit Fluoreszenzkorrelation untersucht und parametrisiert.[144–149]

Eine ganz allgemeine Quantifizierung des Blinkverhaltens einzelner Moleküle, unabhängig davon, ob deren Ursprung bekannt ist, lässt sich schließlich analog zur Arbeit von Yip et al. treffen, nach der sich die auch in der vorliegenden Arbeit verwendeten Parameter

$$\tau_{an} = \tau_{korrel} \cdot \left(1 + \frac{1}{A_{korrel}}\right), \quad (4.7)$$

$$\tau_{aus} = \tau_{korrel} \cdot (1 + A_{korrel}) \quad (4.8)$$

und

$$F_{dunkel} = \frac{A_{korrel}}{1 + A_{korrel}} \quad (4.9)$$

ableiten lassen.[150] Hier ist, wie in Abbildung 4.4 (b) und (d) dargestellt,  $\tau_{an}$  die Zeit, in der sich das betrachtete Molekül in der Singulett-Mannigfaltigkeit befindet und emittiert,  $\tau_{aus}$  die Zeit, in der sich das Molekül in einem Dunkelzustand befindet und nicht emittiert und  $F_{dunkel}$  der zeitliche Anteil, in dem sich das Molekül in einem Dunkelzustand befindet.

In Abbildung 4.5 ist nun ein Beispiel dafür zu sehen, wie die in den experimentellen Ergebnissen dargestellten Datensätze zustande kommen, in denen sich photokatalytische Redoxzyklen mit Hilfe der gerade eingeführten Parameter beschreiben lassen. Die Abbildung zeigt exemplarisch den Einfluss von Sauerstoff auf die Stabilität des Triplett-Zustandes und damit das Emissionsverhalten der hier betrachteten Rh6G Moleküle. Damit wird in einem ersten Schritt verdeutlicht, wie die Evolution der Autokorrelation Rückschlüsse auf die Emissionsdynamik, und damit auf die involvierten photophysikalischen, oder später auch photochemischen Prozesse zulässt. Abbildung 4.5 (a) und (b) zeigen die aufgenommene PL zweier Rh6G Moleküle in PBS, eines unter Umgebungsatmosphäre, also Einfluss von Sauerstoff (a) und eines unter Stickstoffatmosphäre, also unter Ausschluss von Sauerstoff (b).

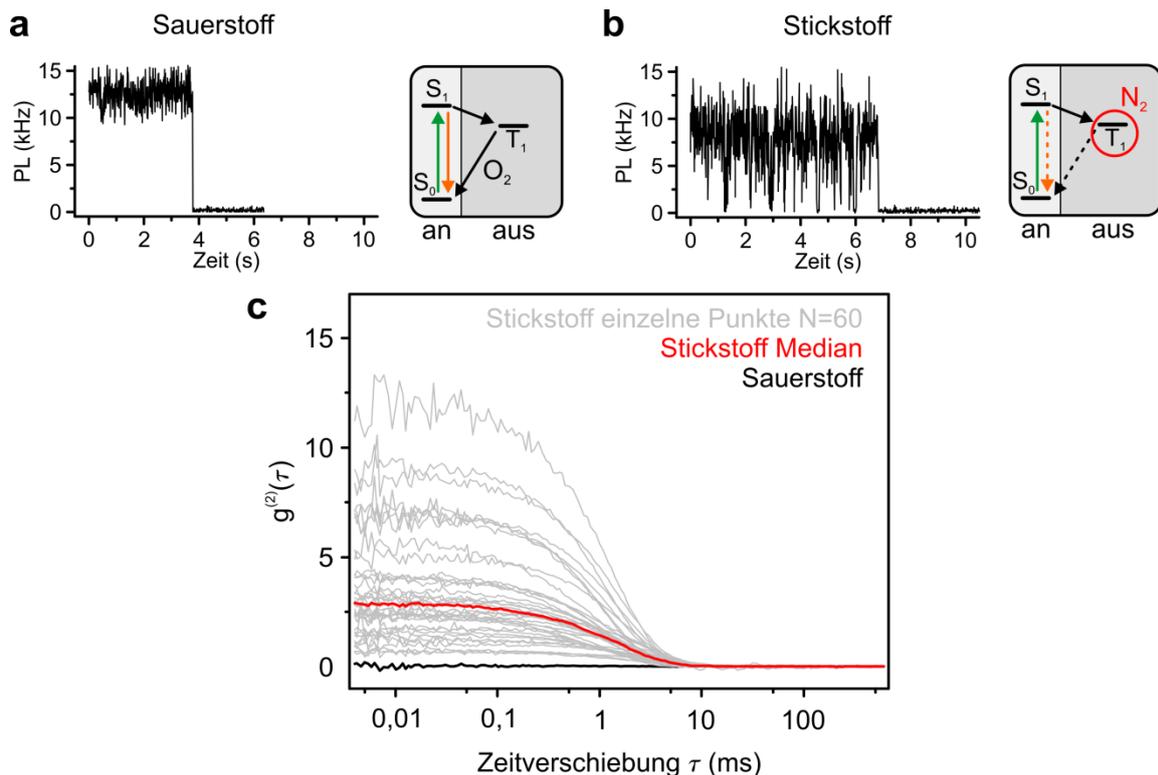
Neben den PL-Spuren ist jeweils das zugehörige Jablonski-Diagramm schematisch dargestellt. Es ist bekannt, dass unter Einfluss von Sauerstoff Triplett-Zustände effizient gelöscht werden.[73,151] Dies führt in dem hier betrachteten Zusammenhang dazu, dass das Molekül in (a) eine konstante Emission aufweist, während das Molekül in (b) unter Ausschluss von Sauerstoff, und damit mit einem stabilisierten Triplett-Zustand deutliches Blinkverhalten aufweist. (c) zeigt die hintergrundkorrigierten Autokorrelationskurven des Moleküls aus (a), bzw. einer Population von Molekülen, die unter Stickstoffatmosphäre vermessen wurde (b), mit dem aus 60 dieser Moleküle gebildeten Median<sup>40</sup> der Autokorrelation. Ursprung von Hintergrundsignalen in diesen Messungen ist hauptsächlich stochastisch gleichmäßig verteilte Raman-Streuung am verwendeten Lösemittel (vorwiegend Wasser). Die alleinige Betrachtung des

<sup>40</sup> Um den Einfluss der Kurven mit sehr hoher Korrelation nicht übermäßig zu gewichten, wird in dieser Arbeit nicht der Mittelwert, sondern der Median der jeweiligen Population als repräsentativer Parameter gewählt.

unkorrelierten Streulichts führt zu einer flachen Korrelation, die die gemessenen Kurven beeinflusst. Deshalb werden in der experimentellen Praxis die berechneten Werte der Autokorrelation bezüglich des Signal-zu-Hintergrund-Verhältnisses in der Form

$$g^{(2)}(\tau)_{\text{korrigiert}} = \left(\frac{S}{S-H}\right)^2 \cdot g^{(2)}(\tau) \quad (4.10)$$

korrigiert, wobei S das gemessene Signal und H der in der PL-Spur nach dem Bleichen der Moleküle ermittelte Hintergrund ist.[73]



**Abbildung 4.5: Einfluss von Sauerstoff auf die Emissionsdynamik einzelner konfokal vermessener Rh6G Moleküle.** (a) Beispielfhafte PL in PBS unter Umgebungsatmosphäre. (b) Beispielfhafte PL in PBS unter Stickstoffatmosphäre. Neben den PL-Spuren finden sich die zugehörigen Jablonski-Diagramme. (c) Hintergrundkorrigierte Autokorrelationskurven des in (a) gezeigten Moleküls, bzw. einer Population von Molekülen unter den in (b) gegebenen experimentellen Bedingungen, mit dem aus 60 Molekülen gebildeten Median der Korrelation.

Die unter Umgebungsatmosphäre beobachtete gleichmäßige PL führt zu einer flachen Korrelation auf der betrachteten Zeitskala von 5 μs bis 500 ms. Die Kurven der unter Stickstoff gemessenen Moleküle zeigen hingegen eine deutliche Amplitude, sowie einen Anstieg etwa bei einer Millisekunde, der auf die Bevölkung des T<sub>1</sub> zurückzuführen ist. An dieser Stelle wird anhand der Verteilung der gezeigten Population unter Stickstoff deutlich, dass selbst unter gleichen Bedingungen die Dynamik einzelner Moleküle einer gewissen Heterogenität unterworfen ist. Ursachen dafür können die statistische Verteilung der Lebensdauern des T<sub>1</sub> Zu-

stands oder mikroskopische Unterschiede in der Umgebung der betrachteten Moleküle sein. Ein weiterer möglicher Ursprung für die beobachteten Unterschiede in der Bevölkerung des  $T_1$  Zustands ist jedoch die im konfokalen Experiment nicht für jedes Molekül gleiche Anregungsrate. Der beugungsbegrenzte Anregungsfokus beschreibt eine nach außen hin gaußförmig abfallende Intensitätsverteilung. So werden also Moleküle, die genau mit dem Zentrum des Anregungsfokus getroffen werden stärker angeregt als Moleküle, die nur am Rand des Anregungsfokus getroffen werden, was schließlich Einfluss auf die Triplett-Bevölkerung nimmt.

Um daher belastbare experimentelle Aussagen treffen zu können, wird in dieser Arbeit jeweils eine Population von etwa 100 Molekülen vermessen und hintergrundkorrigierte Korrelationskurven separat berechnet. Der Median der berechneten Kurven wird schließlich stellvertretend für die gesamte Population dargestellt und die oben angegebene exponentielle Funktion angepasst. Aus den extrahierten Parametern lassen sich schließlich die an- und aus-Zeit bestimmen. Die aus dem Beispiel in Abbildung 4.5 berechneten Werte sind  $\tau_{\text{an}} = 2,22 \pm 0,02$  ms, sowie  $\tau_{\text{aus}} = 5,99 \pm 0,09$  ms, wobei der angegebene Fehler die Fortpflanzung des Anpassungsfehlers beschreibt. In diesem Zusammenhang lässt sich  $\tau_{\text{aus}}$  mit der Triplett-Lebensdauer unter den gegebenen Verhältnissen identifizieren. Äußere Einflüsse auf die Bevölkerung des  $T_1$  Zustands lassen sich also einerseits über die Lebensdauer  $\tau_{\text{aus}} = \tau_T$ , als auch über die an-Zeit  $\tau_{\text{an}}$  beschreiben. So würden etwa Unterschiede in der Anregungsrate vor allem  $\tau_{\text{an}}$  einzelner Moleküle verändern, da aufgrund der variierenden  $S_1$  Bevölkerung auch der  $T_1$  Zustand etwas früher oder später besetzt wird, wodurch sich die Aufenthaltszeit in der Singulett-Mannigfaltigkeit ändert. In diesem Beispiel würden sich keine Unterschiede für  $\tau_{\text{aus}}$  ergeben.

### 4.3 Diffusionsbasierte Korrelationsspektroskopie

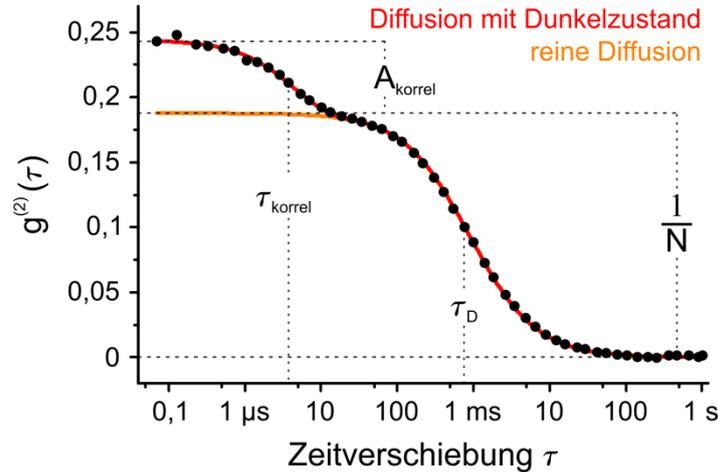
Wie in den experimentellen Methoden bereits erörtert, beschreibt die aufgenommene PL diffusionsbasierter Messungen die Dynamik aller durch das Beobachtungsvolumen diffundierender Moleküle. Im Vergleich zur Parametrisierung konfokaler Messungen an immobilisierten Molekülen ergeben sich so zwei grundlegende Verkomplizierungen. Erstens ist der Photonstrom einzelner Moleküle durch den Ein- und Austritt in das Beobachtungsvolumen begrenzt und zweitens ergibt sich, dass abhängig von der Molekülkonzentration in der untersuchten Lösung die gemessene PL eine Überlagerung des Signals mehrerer gleichzeitig emittierender Moleküle ist.

Historisch gesehen war die Beschreibung der Diffusion emittierender Moleküle durch einen Anregungsfokus durch Magde et al., ausgehend von den Fick'schen Diffusionsgesetzen zur Beschreibung der Brownschen Molekularbewegung, der Grundstein der modernen Fluoreszenz Korrelationsspektroskopie.<sup>41</sup>[52] Aus diesem Grund wird dieser Begriff, obwohl er im Grundsatz für die Korrelation einer nicht näher spezifizierten Fluoreszenz steht, hauptsächlich im Zusammenhang mit diffusionsbasierten Messungen benutzt.

---

<sup>41</sup> engl. Fluorescence Correlation Spectroscopy (FCS).

Abbildung 4.6 zeigt nun die berechneten Autokorrelationsdaten einer beispielhaften Messung von Rh6G Molekülen in Wasser, die in einen hier nicht näher spezifizierten Dunkelzustand übergehen. Die experimentellen Parameter unter Umgebungsatmosphäre wurden so gewählt, dass sich die Zeitskala der Diffusion durch den Anregungsfokus von der Lebensdauer des Dunkelzustands unterscheidet, wodurch beide Effekte voneinander getrennt werden können.



**Abbildung 4.6 Autokorrelation einer diffusionsbasierten Messung von Rh6G in Wasser.** An die Korrelationsdaten ist in rot eine Funktion angepasst, die einen Diffusionsterm, sowie einen Term für einen Dunkelzustand enthält. In orange ist der Verlauf des reinen Diffusionsterms dargestellt.

In den oben bereits erwähnten Arbeiten von Magde et al. wurde gezeigt, dass sich in diesem Fall die Korrelationsdaten durch folgenden Term beschreiben lassen:

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{1}{N} \cdot \left(1 + \frac{\tau}{\tau_D}\right)^{-1} \cdot \left(1 + A_{korrel} \cdot \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_{korrel}}\right)\right) \quad (4.11)$$

Die inverse Amplitude des Diffusionsterms  $N$  beschreibt die gemittelte Anzahl an Molekülen, die sich gleichzeitig im Beobachtungsvolumen befinden. Die Zeit nach dem der Diffusionsterm auf die Hälfte der Amplitude abgefallen ist,  $\tau_D$ , beschreibt die Diffusionszeit der Moleküle durch den Fokus.  $A_{korrel}$ , und  $\tau_{korrel}$  sind die beiden oben eingeführten Parameter zur Beschreibung eines Dunkelzustandes. Obiger Ausdruck lässt sich also in zwei Terme aufgliedern, wobei der vordere Term die Diffusion der Partikel beschreibt. Die hier angegebene Funktion beschreibt zwar im Prinzip lediglich die Bewegung in einer zwei-dimensionalen Ebene, ist in der Praxis jedoch eine einfache, aber gute Näherung des realen drei-dimensionalen Systems. Dabei wird das durch den fokussierten Laserstrahl vorgegebene Beobachtungsvolumen als gaußförmiges, dreidimensionales Intensitätsprofil

$$I(\mathbf{r}) = I_0 \cdot \exp\left(-\frac{2(x^2 + y^2)}{\omega_{xy}^2} - \frac{2z^2}{\omega_z^2}\right) \quad (4.12)$$

beschrieben, in dem  $\omega_z$  und  $\omega_{xy}$  die Größe der Strahltaile in der Ausbreitungsrichtung des Lichts, bzw. in der Ebene senkrecht dazu parametrisieren. Da für reale Strahlen typischerweise  $\omega_z \gg \omega_{xy}$  ist, kann der Einfluss in z-Richtung vernachlässigt werden.[152,25,143]

Um die beiden Terme der Korrelation auch graphisch besser zu veranschaulichen, ist in Abbildung 4.6 neben der in rot gezeichneten, angepassten Gesamtfunktion in orange der Verlauf des reinen Diffusionsterms dargestellt. Analog zur Vorgehensweise bei immobilisierten Molekülen lässt sich auch hier  $\tau_{an}$  und  $\tau_{aus}$  bestimmen.  $F_{dunkel}$  beschreibt in diesem Zusammenhang den Anteil an Molekülen, die sich in einem Dunkelzustand befinden. Konkret lässt sich in diesem Beispiel bestimmen, dass im Mittel  $N = 5,32 \pm 0,01$  Moleküle mit einer Diffusionszeit  $\tau_D = 0,880 \pm 0,008$  ms durch den Fokus diffundiert sind. Die an-Zeit beträgt  $\tau_{an} = 19,0 \pm 0,7$   $\mu$ s und die aus-Zeit  $\tau_{aus} = 5,7 \pm 0,2$   $\mu$ s. Die angegebenen Fehler ergeben sich aus der Kurvenanpassung, bzw. der Fortpflanzung der dortigen Fehler. Der Ursprung des betrachteten Dunkelzustands ist an dieser Stelle für die grundsätzliche Beschreibung der Methode unerheblich. Prinzipiell können aber auch hier, wie zuvor, Aussagen über Lebensdauern oder Populationsdynamik getroffen werden.

#### 4.4 Zeitkorreliertes Einzelphotonenzählen

Wie weiter oben bereits erwähnt, kann die Fluoreszenzlebensdauer emittierender Partikel aus dem Abfall der Autokorrelation bei sehr kurzen Korrelationszeiten extrahiert werden.[142,153]

Für den Aufbau einer Korrelation bei sehr kurzen Zeitskalen sind jedoch sehr viele Photonen, und damit verbunden sehr lange Messzeiten notwendig. Außerdem ist eine Bestimmung der PL-Lebensdauer aus der Korrelation zudem nur möglich, wenn die Anregungsrate bekannt ist. Um deren Einfluss vernachlässigen zu können, muss die Anregungsrate sehr viel geringer sein als die Fluoreszenzrate. Aus diesen Gründen wird zur Bestimmung der Fluoreszenzlebensdauer zeitkorreliertes Einzelphotonenzählen<sup>42</sup> benutzt.[25,154,155] Mit dieser Methode war es bereits in den 1970er Jahren möglich, auch sehr kurze Fluoreszenzlebensdauern bis in den Bereich von 100 ps zu messen.[156,157]

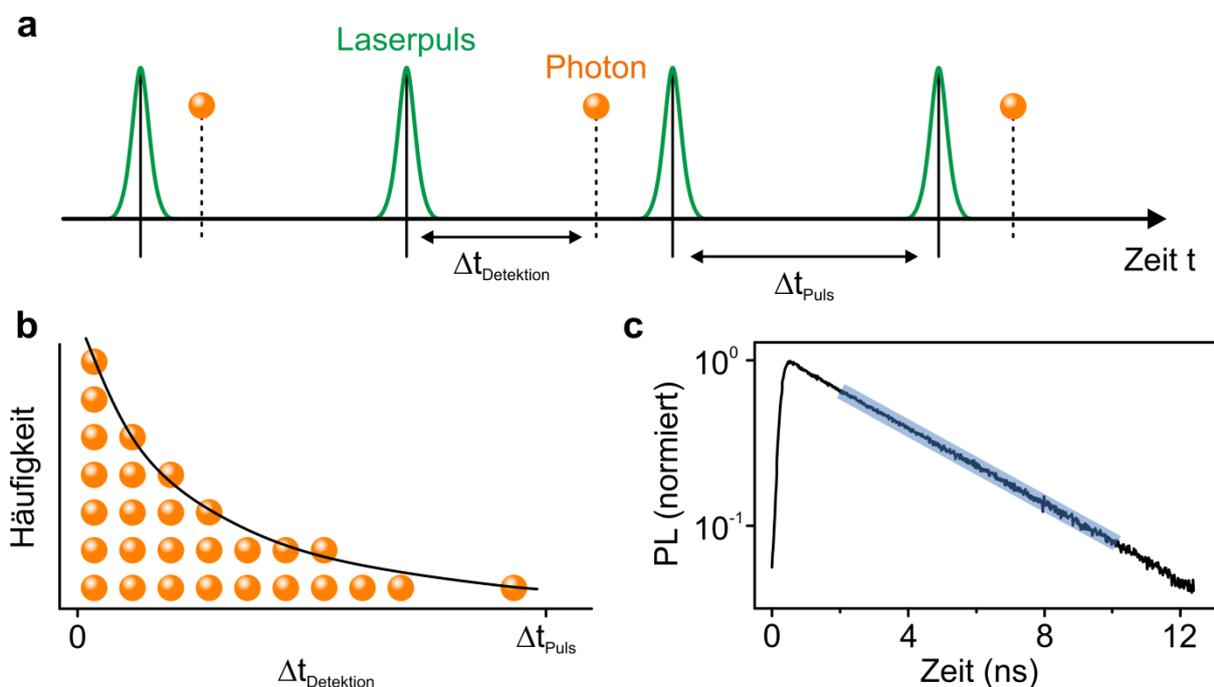
Das experimentelle Grundprinzip, so wie es auch in dieser Arbeit benutzt wird, ist in Abbildung 4.7 (a) schematisch dargestellt. Das betrachtete System wird mit Pulsen in einem festen zeitlichen Abstand  $\Delta t_{Puls}$  angeregt. So kann nach einem zeitlichen Abstand  $\Delta t_{Detektion}$  nach der Anregung ein emittiertes Photon detektiert werden. Es sei angemerkt, dass abhängig von der gewählten Anregungsleistung in realen Experimenten nur etwa nach jedem tausendsten Puls ein Photon detektiert wird. Die Zeiten  $\Delta t_{Detektion}$  werden für alle beobachteten Photonen, wie in Abbildung 4.7 (b) schematisch gezeigt, in einem Histogramm über die Zeitspanne zwischen  $\Delta t_{Detektion} = 0$  und  $\Delta t_{Detektion} = \Delta t_{Puls}$  aufsummiert. Die resultierende Verteilung der aufsummierten Ankunftszeiten spiegelt den exponentiellen Fluoreszenzzerfall der betrachteten Partikel wider. Für den Fall identischer Chromophore lässt sich dieser Zerfall mit einer monoexponentiellen Funktion

---

<sup>42</sup> engl. Time-Correlated Single Photon Counting (TCSPC).

$$I(t) = I_0 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_{PL}}\right) \quad (4.13)$$

beschreiben, wobei  $I(t)$  die Intensität der Fluoreszenz nach einer Zeit  $t$ , sowie  $I_0$  die Fluoreszenzintensität unmittelbar nach dem Anregungspuls ist. Die Fluoreszenzlebensdauer  $\tau_{PL}$  beschreibt den charakteristischen Abfall der Exponentialfunktion auf das  $1/e$  fache von  $I_0$ .



**Abbildung 4.7: Zeitkorreliertes Einzelphotonenzählen.** (a) Anregungspulse in einem festen Abstand führen zu zeitlich verzögerter Emission von Photonen. (b) zeigt ein Histogramm, in dem die Ankunftszeiten der Photonen nach dem Anregungspuls aufsummiert werden. (c) konkret gemessene Daten, in denen das Histogramm auf der y-Achse logarithmisch aufgetragen ist, um den exponentiellen Abfall zu verdeutlichen. Hellblau markiert der lineare Bereich, aus dem die PL-Lebensdauer extrahiert wird.

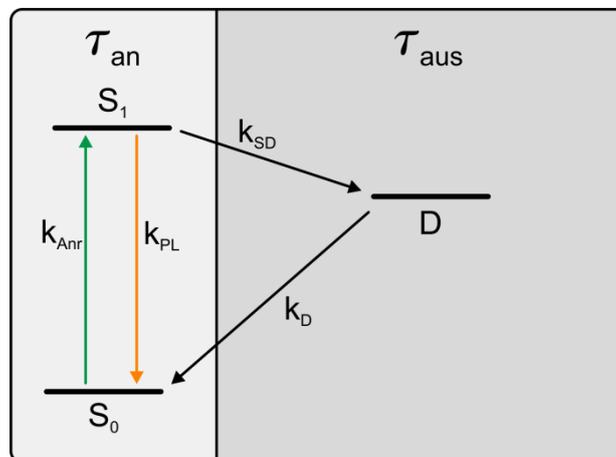
Abbildung 4.7 (c) zeigt konkrete experimentelle Daten der auf  $I_0$  normierten Fluoreszenz eines Rh6G Moleküls in PBS, das mit einer Repetitionsrate von 78 MHz, also etwa alle 12,5 ns gepulst angeregt wurde. Das auf der y-Achse logarithmisch aufgetragene Histogramm der Ankunftszeiten der detektierten Photonen verdeutlicht den monoexponentiellen Abfall der PL aus dem  $S_1$ . Um die Fluoreszenzlebensdauer zu extrahieren wird an die Kurve im linear markierten, zentralen Bereich des Zerfalls die oben angegebene Funktion angepasst. In diesem Beispiel ergibt sich die Singulett-Lebensdauer  $\tau_{PL} = 3,81 \pm 0,02$  ns, wobei der angegebene Fehler der Anpassungsfehler ist.

Im experimentell gemessenen Photonenfluss ergeben sich durch gepulste Anregung so genannte Mikrozeiten, die  $\Delta t_{\text{Detektion}}$  entsprechen, also den Zeitunterschied zwischen Anregung und Emission auf der Nanosekunden Zeitskala widerspiegeln, und mit denen die Fluoreszenz Lebensdauer bestimmt werden kann. Durch die gleichzeitige Verarbeitung der so genannten Makrozeiten, bei der aufgezeichnet wird, nach dem wievielten Puls der Messung ein Photon

detektiert wird, ergibt sich der bisher betrachtete Photonenfluss, der nach wie vor durch Autokorrelation parametrisiert werden kann. Der einzige Unterschied ist, dass hier methodenbedingt die Korrelation nicht bis zu beliebig kurzen Zeiten berechnet werden kann, sondern bei Zeitverschiebungen von vier bis fünf Anregungspulsen abbricht, was je nach Anregungsfrequenz etwa 100 ns entspricht. Bei der globalen Betrachtung von Effekten auf der Mikrosekunden Zeitskala ergibt dies allerdings keine Einschränkung. So ist zeitkorreliertes Einzelphotonenzählen eine sinnvolle Ergänzung der Fluoreszenzkorrelation, mit der die kurzen Zeitbereiche der Molekülemission fokussiert betrachtet werden können, ohne die für die Berechnung der Autokorrelation notwendigen Messzeiten zu verlängern.

## 4.5 Diskussion der Analysemethoden

Dieses Kapitel hat sich damit befasst, wie die experimentell gewonnenen Daten einzelner Moleküle mit Hilfe der Fluoreszenzkorrelation quantitativ ausgewertet werden können. An dieser Stelle wird nun näher darauf eingegangen, wie sich mit den aus der Autokorrelation extrahierten Parametern die Dynamik in einem zu Grunde liegenden Jablonski-Diagramm beschreiben lässt. Es sei hier nochmal hervorgehoben, dass alle oben eingeführten Parameter prinzipiell aus einem aufgenommenen Datensatz extrahiert werden können. Die detektierte PL trägt bereits die gesamte Information auf allen Zeitskalen mit sich. Die oben gezeigten Methoden sind lediglich verschiedene Herangehensweisen, den detektierten Photonenstrom auf den relevanten Zeitskalen effizient zu parametrisieren.



**Abbildung 4.8: Schematisches Jablonski-Diagramm eines Rh6G Moleküls** mit Singulett Grund- und angeregtem Zustand  $S_0$  und  $S_1$ , sowie einem allgemeinen Dunkelzustand  $D$  und den entsprechenden Übergangsraten zwischen den jeweiligen Zuständen.

Abbildung 4.8 zeigt noch einmal ein schematisch vereinfachtes Jablonski-Diagramm von Rh6G. Der angeregte Singulett-Zustand  $S_1$  wird durch den Anregungslaser mit einer Rate  $k_{Anr}$  aus dem Singulett-Grundzustand  $S_0$  bevölkert. Das Molekül rekombiniert dann entweder mit einer Rate  $k_{PL}$  unter Emission eines Photons strahlend zurück in den  $S_0$  Zustand, oder geht mit einer Rate  $k_{SD}$  in einen Dunkelzustand  $D$  über, der wiederum mit einer Rate  $k_D$  nicht strahlend in den  $S_0$  Zustand rekombiniert. Diese hier nicht näher benannten Dunkelzustände können

beispielsweise ein Triplett- oder ein Radikalzustand sein. Aus diesem Diagramm, sowie den oben eingeführten experimentellen Parametern, ergeben sich nun folgende Zusammenhänge.

Die mit Hilfe von zeitkorreliertem Einzelphotonenzählen gewonnene Fluoreszenzlebensdauer,  $\tau_{\text{PL}}$  entspricht der inversen PL-Rate und damit der Lebensdauer des  $S_1$  Zustands. Über die Evolution von  $\tau_{\text{PL}}$  kann also der Einfluss äußerer Parameter auf den  $S_1$  Zustand quantifiziert werden. Die an-Zeit,  $\tau_{\text{an}}$  entspricht der Zeit, in der sich das Molekül in der Singulett-Mannigfaltigkeit befindet, also in der das Molekül zwischen  $S_0$  Zustand und  $S_1$  Zustand zirkuliert und Licht aus dem  $S_1$  Zustand emittieren kann. Durch die gleichzeitige Kenntnis von  $\tau_{\text{PL}}$  und  $\tau_{\text{an}}$  lassen sich also externe Einflüsse auf die gesamte Singulett-Mannigfaltigkeit quantifizieren. Diese können etwa das Löschen der Fluoreszenz aus dem  $S_1$  Zustand oder das zusätzliche Auftreten nicht-radiativer Rekombinationskanäle aus dem  $S_1$  in den  $S_0$  Zustand sein. Die aus-Zeit,  $\tau_{\text{aus}}$  entspricht ganz allgemein der Zeit, in der das Molekül nicht in der Singulett-Mannigfaltigkeit zirkuliert, also kein Licht emittiert und dunkel ist. Sind aufgrund der experimentellen Gegebenheiten der, oder die, aus dem  $S_1$  Zustand bevölkerten Dunkelzustände bekannt, so kann  $\tau_{\text{aus}}$  mit deren Lebensdauer identifiziert werden. Durch die gleichzeitige Kenntnis von  $\tau_{\text{PL}}$ ,  $\tau_{\text{an}}$  und  $\tau_{\text{aus}}$  können so schließlich die Übergänge zwischen hellen und dunklen Zuständen, deren Lebensdauern, bzw. äußere Einflüsse auf die Übergänge und Lebensdauern quantitativ betrachtet werden.

Die aus dem emittierten Photonenfluss extrahierten Größen Fluoreszenzlebensdauer, an- und aus-Zeit bilden somit einen kleinen, aber durchaus aussagekräftigen Satz an Parametern, mit dem in den folgenden Abschnitten die Dynamik photokatalytischer Zyklen beschrieben wird.



## 5 Experimentelle Ergebnisse

In den beiden vorausgehenden Kapiteln wurden die photophysikalischen und photochemischen Grundlagen von Photoredoxreaktionen mit organischen Farbstoffen, sowie die verwendeten experimentellen Ansätze erläutert, mit denen diese untersucht werden. Hier werden nun die konkreten experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit präsentiert. Da die Ergebnisse und auch die einzelnen Experimente stark aufeinander aufbauen, werden die einzelnen Teilergebnisse an dieser Stelle bereits detailliert in ihrem jeweiligem Kontext interpretiert. Dies soll gewährleisten, dass ein logischer Zusammenhang der Experimente und gewählten Parameter zu erkennen ist. In einer abschließenden Diskussion werden die hier abgeleiteten Ergebnisse in einen breiten wissenschaftlichen Kontext gesetzt.

### 5.1 Mechanismen der photokatalytischen Radikalbildung in Rhodamin 6G

Werden Farbstoffmoleküle optisch angeregt, so kann über einen photoinduzierten Elektronentransfer mit einem Elektronendonator das Radikalanion des Farbstoffmoleküls gebildet werden. Aktuelle Arbeiten aus der organischen Chemie zeigen, dass durch die weitere optische Anregung des Radikals kommerziell erhältlicher Farbstoffe genug Energie bereitgestellt werden kann, um damit Reaktionen anzutreiben, die der organischen Photokatalyse bisher verschlossen blieben. Aus diesem Grund ist eine effiziente Akkumulation, sowie eine lange Lebensdauer des photoreduktiv gebildeten Radikals sehr wünschenswert. Parameter wie etwa die Wahl des Reduktionsmittels, der allgemeinen Reaktionsumgebung, sprich des Lösemittels

oder anderer Additive, oder ganz grundlegend die photophysikalischen Eigenschaften des Farbstoffmoleküls, haben dabei großen Einfluss auf die Bildung dieses reaktiven Zustands. Die jeweils besten Reaktionsbedingungen zu finden ist daher unumgänglich. Im experimentellen Alltag der organischen Synthese geschieht dies jedoch aufgrund der Komplexität der involvierten photochemischen Prozesse meist nach einem Ansatz des strukturierten, iterativen Ausprobierens.

Dieser Teil der Arbeit zeigt zunächst, dass die Bildung und die Lebensdauer des Radikalanions von Rhodamin 6G (Rh6G) durch die zuvor beschriebenen diffusionsbasierten Korrelationsmessungen unter Raumatmosphäre, mit gleichzeitiger Messung der PL-Lebensdauer detailliert nachvollzogen werden kann. Es wird zunächst die Rolle des ersten angeregten Singulett- und Triplett-Zustands bei der Bildung des Radikals erläutert. Dazu werden die Einflüsse verschiedener Reduktionsmittel, verschiedener Lösemittel, sowie des pH-Werts in Wasser auf die Bevölkerung des Radikals aus den angeregten Zuständen untersucht.

Die Ergebnisse der hier präsentierten diffusionsbasierten Messungen geben somit einerseits einen Leitfaden zu einem allgemeineren Verständnis der bei der photoinduzierten Radikalbildung involvierten Prozesse, bzw. dazu, wie das Radikalanion von Rh6G akkumuliert und stabilisiert werden kann. Andererseits bilden diese Messungen auch die experimentelle Grundlage für die weitergehende Betrachtung photokatalytischer Redoxzyklen an einzelnen immobilisierten Molekülen. Die dazu präsentierten Daten befinden sich in der Veröffentlichung „Chemical Photocatalysis with Rhodamine 6G: Investigation of Photoreduction by Simultaneous Fluorescence-Correlation Spectroscopy (FCS) and Fluorescence Lifetime Measurements“.[111]

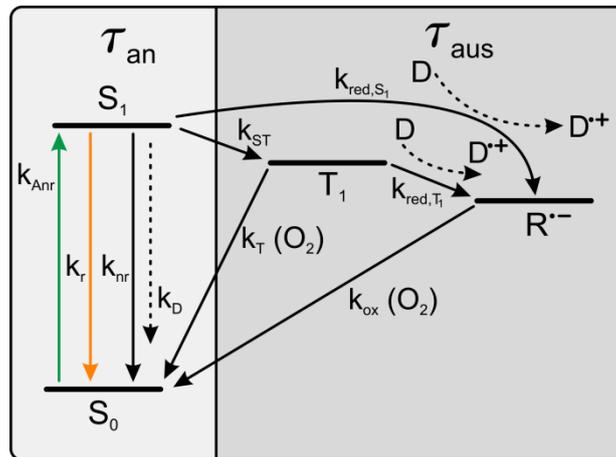
Am Ende dieses Kapitels wird zudem gezeigt, wie der Einfluss des Redoxsystems AscA und Methylviologen (MetV) auf Rh6G durch diffusionsbasierte Korrelationsmessungen untersucht werden kann. Dieser abschließende Abschnitt zeigt einerseits die Limitierung der Diffusions-FCS auf, bildet allerdings gleichsam das experimentelle Bindeglied zu den konfokalen Korrelationsmessungen an immobilisierten Molekülen.

Die wichtigsten, hier betrachteten photophysikalischen Prozesse in Rh6G sind in Abbildung 5.1 dargestellt. Nach der Anregung aus dem Grundzustand  $S_0$  in den angeregten Singulett-Zustand  $S_1$  mit einer Rate  $k_{Anr}$  kann das Farbstoffmolekül entweder radiativ mit einer Rate  $k_r$ , oder über nicht radiative Prozesse mit einer Rate  $k_{nr}$  in den  $S_0$  Zustand relaxieren. Zusätzlich dazu können Kollisionen mit Elektronendonatoren D zu einem direkten Übergang in den  $S_0$  Zustand mit einer Rate  $k_D$  führen. Ein Beispiel dafür ist paarweise Rekombination<sup>43</sup>. [158] Der  $S_1$  Zustand kann ebenso durch Interkombination mit einer Rate  $k_{ST}$  in den Triplett-Zustand  $T_1$  übergehen. Beide angeregten Zustände können weiterhin durch Elektronentransfer aus einem Elektronendonator mit den Raten  $k_{red,S_1}$  und  $k_{red,T_1}$  in den Grundzustand des Radikalanions  $R^{\cdot-}$  überführt werden. Schließlich können beide Dunkelzustände,  $T_1$  und  $R^{\cdot-}$  mit den Raten  $k_T(O_2)$  und  $k_{ox}(O_2)$  in den Grundzustand zurückgeführt werden, da Sauerstoff in der Lage ist, den Triplett-Zustand zu löschen und das Radikal durch Elektronentransfer zu oxidie-

---

<sup>43</sup> Engl. geminate recombination; nichtstrahlende Rekombination eines Ladungsträgerpaares vor dessen Separation.

ren.[73,151] Befindet sich das Farbstoffmolekül in der Singulett-Mannigfaltigkeit, so wird dies analog zu den experimentellen Methoden als an-Zustand mit der Verweildauer  $\tau_{\text{an}}$  definiert. Befindet sich der Farbstoff jedoch im Triplett- oder Radikalzustand, so wird dies als aus-Zustand mit der Verweildauer  $\tau_{\text{aus}}$  definiert. Das Farbstoffmolekül emittiert einen auf der Mikrosekunden Zeitskala kontinuierlichen Photonenstrom im an-Zustand, während es im aus-Zustand komplett dunkel bleibt. Dieses Verhalten ermöglicht eine Betrachtung der beiden Zustände durch die zuvor eingeführte Korrelationsspektroskopie.[150]

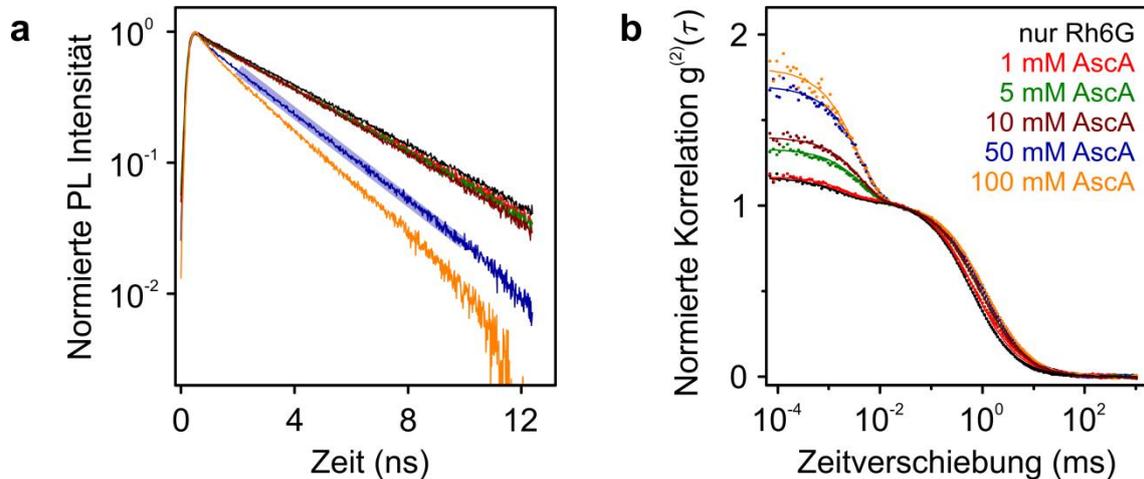


**Abbildung 5.1: Jablonski-Diagramm der photoinduzierten Prozesse bei der Bildung des Radikalanions von Rh6G.** Nach der Anregung in den ersten angeregten Singulett Zustand  $S_1$  mit einer Rate  $k_{\text{Anr}}$  wird entweder Fluoreszenz mit einer radiativen Rate  $k_r$  emittiert, oder der Farbstoff rekombiniert über nichtradiative Prozesse mit einer Rate  $k_{\text{nr}}$  zurück in den Grundzustand  $S_0$ . Interkombination konkurriert mit der Fluoreszenz sowie den nichtradiativen Prozessen und führt zu seltenen Übergängen in den Triplett-Zustand  $T_1$  mit einer Rate  $k_{\text{ST}}$ . Die Depopulation des Triplett-Zustand erfolgt entweder durch inverse Interkombination mit einer Rate  $k_T$ , oder durch Elektronentransfer mit einer Rate  $k_{\text{red},T_1}$ . Letzterer Prozess beschreibt die Reduktion durch einen Elektronendonator  $D$ , bei der das Radikalanion  $R^{\bullet-}$  gebildet wird. Das Radikal kann durch eine Oxidation mit Sauerstoff in den  $S_0$  Zustand zurückgeführt werden. Vor allem bei höheren Reduktionsmittelkonzentrationen muss ein direkter Elektronentransfer aus der Singulett Mannigfaltigkeit mit einer Rate  $k_{\text{red},S_1}$  berücksichtigt werden.

Die nachfolgend präsentierten Daten sind Ergebnisse diffusionsbasierter Messungen unter Raumatmosphäre, wie sie in Abschnitt 3.2.2 beschrieben sind. Die Wellenlänge der optischen Anregung beträgt dabei 530 nm, die Repetitionsrate der gepulsten Anregung 78 MHz. Die Proben wurden mit einer Anregungsleistung von  $2 \text{ MW/cm}^2$  vermessen. Der prinzipielle Messablauf und die Auswertung der Daten entspricht den in den Abschnitten 3.2.2 und 4.3 beschriebenen Vorgängen. Die Dauer der jeweiligen Messung beträgt zwischen 120 und 150 Sekunden. Jede hier dargestellte Messreihe wurde insgesamt dreimal durchgeführt. Für jede Messreihe wurden die aus Stammlösungen präparierten Proben frisch hergestellt und in willkürlicher Reihenfolge vermessen. Die präsentierten Datenpunkte sind die Mittelwerte der aus den Einzelmessungen extrahierten Parameter. Die Fehlerbalken sind die Mittelwerte der fortgepflanzten Anpassungsfehler der Einzelmessungen.

### 5.1.1 Einfluss von Ascorbinsäure als Elektronendonator

Die ersten hier gezeigten Ergebnisse beschreiben die photoreduktive Bildung des Radikals von Rh6G mit Ascorbinsäure (AscA) als Reduktionsmittel und Wasser als Lösemittel, wenn der pH-Wert im neutralen Bereich zwischen pH 8,0 und 8,2 festgehalten wird.

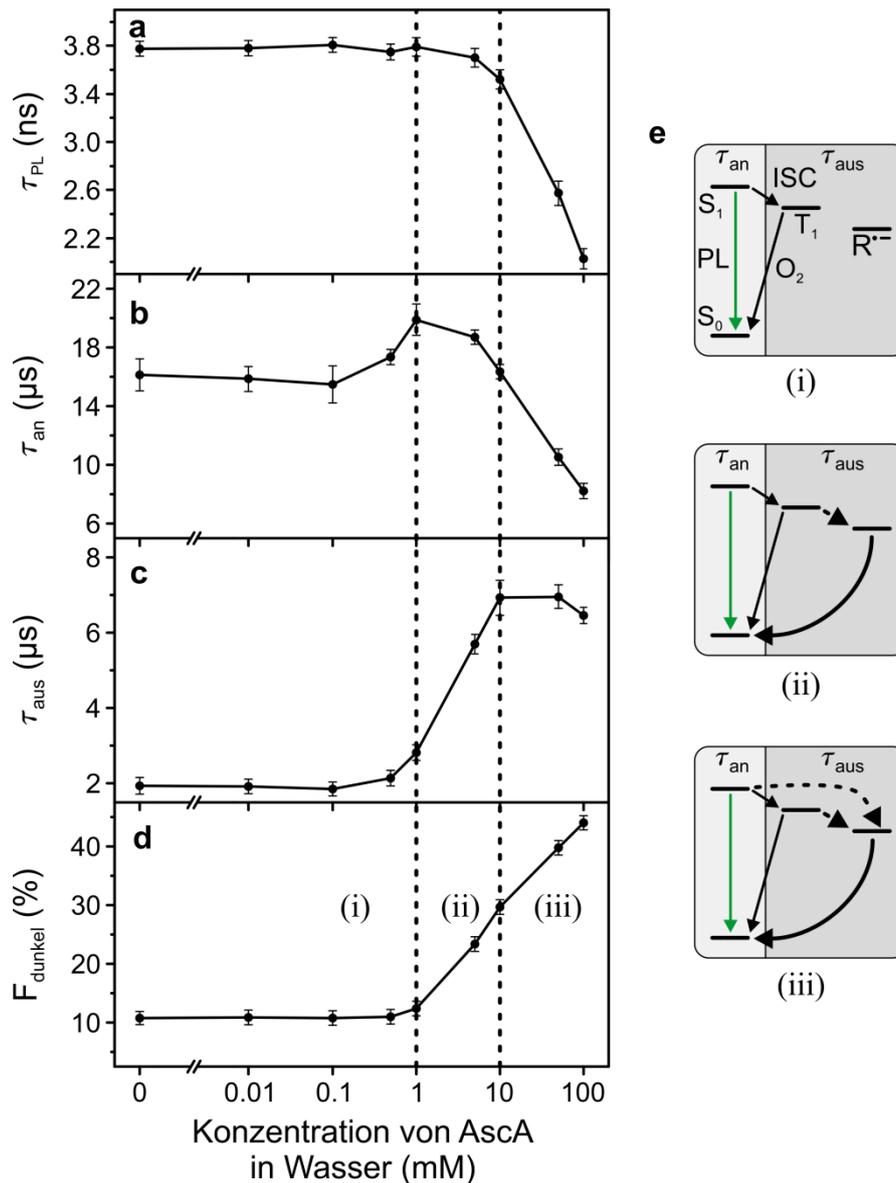


**Abbildung 5.2: Rohdaten zur Konzentrationsreihe von Ascorbinsäure (AscA) in Wasser bei festem pH-Wert.** (a) zeigt den aus zeitkorrelierten Photonenzahlen (TCSPC) gewonnenen, auf  $I_0$  normierten PL Zerfall konzentrationsabhängiger Proben. Hellblau markiert der zentrale Bereich des Zerfalls, aus dem die PL Lebensdauer extrahiert wird. (b) zeigt die mit den Daten aus (a) korrespondierenden, auf die Amplitude des Diffusionsterms normierten Korrelationsdaten, mit dem angepassten Kurvenverlauf der Diffusionskorrelation.

Abbildung 5.2 zeigt Rohdaten der Konzentrationsreihen von AscA in einem Bereich zwischen 1 mM bis zu 100 mM. Als Vergleich dazu sind die Rohdaten einer Lösung komplett ohne AscA dargestellt. Aus den Graphen werden später, wie zuvor in den Kapiteln 4.2, 4.3 und 4.4 beschrieben, die vier Observablen  $\tau_{PL}$ ,  $\tau_{an}$ ,  $\tau_{aus}$ , sowie  $F_{dunkel}$  extrahiert (vgl. Gleichungen 4.7, 4.8, 4.9 und 4.13). Wird an die in (a) gezeigten TCSPC-Daten im hellblau markierten Bereich eine einfach exponentielle Zerfallsfunktion angepasst, so kann daraus die PL-Lebensdauer  $\tau_{PL}$  ermittelt werden. Ohne Reduktionsmittel in der Lösung ergibt sich eine Lebensdauer von  $3,8 \pm 0,1$  ns. Ab einer Konzentration von 10 mM beginnt diese signifikant auf einen Wert von zunächst  $3,4 \pm 0,1$  ns abzufallen. Im weiteren Verlauf der Konzentrationsreihe sinkt die PL-Lebensdauer noch deutlicher auf schlussendlich  $2,1 \pm 0,1$  ns bei 100 mM AscA. Der genaue Verlauf von  $\tau_{PL}$  ist in Abbildung 5.3 (a) dargestellt. Gleichzeitig zu den TCSPC-Daten werden die in (b) gezeigten Autokorrelationskurven aufgenommen. Bereits der erste optische Eindruck der Evolution der Rohdaten zeigt, dass die Amplitude des Dunkelzustands auf der  $\mu$ s-Zeitskala ab einer Konzentration von 5 mM AscA deutlich zunimmt. Die weitere Analyse von  $g^{(2)}(\tau)$  anhand der oben eingeführten Vorgehensweise, sprich Kurvenanpassung und Hintergrundkorrektur, erlaubt die nachfolgende Betrachtung der drei restlichen in Abbildung 5.3 (b) - (d) dargestellten Observablen.

Abbildung 5.3 zeigt eine Übersicht der vier aus den Rohdaten extrahierten Parameter. Der in (a) dargestellte Verlauf der PL Lebensdauer wurde bereits im vorausgehenden Absatz beschrieben. Die an-Zeit,  $\tau_{an}$  bleibt im Konzentrationsbereich zwischen 0 und 10 mM annähernd

konstant zwischen Werten von 16 bis 18  $\mu\text{s}$ . Bei höheren Konzentrationen sinkt  $\tau_{\text{an}}$  dann bis zu einem Wert von  $8,2 \pm 0,2 \mu\text{s}$  bei 100 mM AscA (b). Der Wert von  $\tau_{\text{aus}}$  beginnt dahingegen schon ab 1 mM AscA von 2  $\mu\text{s}$  auf zunächst 3  $\mu\text{s}$  anzusteigen, bevor er bei 10 mM AscA einen Wert von  $7,0 \pm 0,3 \mu\text{s}$  erreicht. Bei höheren Konzentrationen bleibt  $\tau_{\text{aus}}$  dann annähernd unverändert (c). Schließlich steigt auch der in (d) gezeigte Dunkelzustandsanteil von 10 % für AscA Konzentrationen unter 1 mM auf bis zu  $50 \pm 1 \%$  bei 100 mM AscA.



**Abbildung 5.3: Konzentrationsreihe von AscA in Wasser bei festem pH -Wert.** (a) – (d) zeigen jeweils die Abhängigkeit der aus den Rohdaten extrahierten PL-Lebensdauern, an- und aus-Zeiten, sowie den Dunkelzustandsanteil von der AscA Konzentration in der Probenlösung. Die Abhängigkeiten sind in drei verschiedene Bereiche gegliedert. In (e) zeigen schematische Darstellungen die jeweiligen Prozesse innerhalb der Bereiche.

Wird der in Abbildung 5.3 dargestellte Datensatz interpretiert, so wird zunächst deutlich, dass der hier gezeigte Photoreduktionsprozess stark von der Konzentration des Elektronendonators abhängt. Der konkrete Verlauf der gezeigten Parameter legt eine Einteilung der photoinduzierten Radikalbildung in drei verschiedene Konzentrationsbereiche nahe. Im ersten, mit (i) markierten Bereich zwischen AscA Konzentrationen von 0 und 1 mM ist die Konzentration des Reduktionsmittels zu gering, um einen effizienten Elektronentransfer aus dem  $S_1$  Zustand oder dem  $T_1$  Zustand zu induzieren. Die oberste Zeichnung in (e) verdeutlicht dies schematisch. Da alle vier Observablen in diesem Bereich nahezu konstant bleiben, ist  $\tau_{\text{aus}} = 2,0 \pm 0,1 \mu\text{s}$  mit der intrinsischen Lebensdauer des  $T_1$  Zustands unter Raumatmosphäre in Wasser gleichzusetzen. Unter den gegebenen Bedingungen befinden sich etwa 10 % der Moleküle im  $T_1$  Zustand.

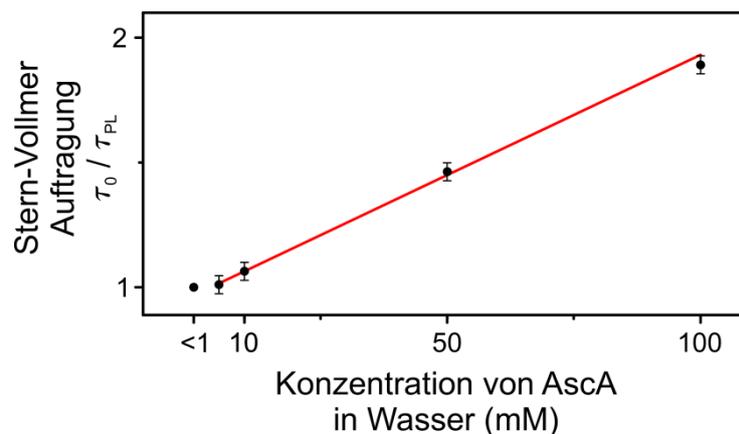
Im zweiten Bereich (ii), bei AscA Konzentrationen zwischen 1 mM und 10 mM ist eine Interaktion des Reduktionsmittels zunächst mit dem  $T_1$  Zustand zu beobachten. Es findet ein Elektronentransfer statt, wodurch das Radikalanion von Rh6G,  $R^{\bullet-}$  gebildet wird. Diese Folgerung lässt sich aus der gestiegenen aus-Zeit von  $\tau_{\text{aus}} = 7,0 \pm 0,3 \mu\text{s}$ , sowie dem gestiegenen Dunkelzustandsanteil  $F_{\text{dunkel}} = 30 \pm 2 \%$  für 10 mM AscA ziehen. Gleichzeitig bleiben die PL-Lebensdauer, sowie die an-Zeit, also die Lebensdauer des  $S_1$  Zustands und die Verweilzeit in der emittierenden Singulett-Mannigfaltigkeit in diesem Konzentrationsbereich unverändert. Aus diesem Verhalten lässt sich schließen, dass zunächst nur der  $T_1$  Zustand eine relevante Rolle beim photoinduzierten Elektronentransfer spielt. Das entsprechende Schema ist in der mittleren Zeichnung (ii) von (e) dargestellt. Eine Begründung dafür ist die im Vergleich zum  $S_1$  Zustand etwa um den Faktor 1000 größere Lebensdauer des  $T_1$  Zustands, welche beim diffusionsbasierten Elektronentransfer zunächst zu einer früheren Interaktion führt. An dieser Stelle ist es wichtig zu erwähnen, dass in diesem Konzentrationsbereich die Bildung des Radikals durch die Interkombinationsrate  $k_{\text{ST}}$  limitiert ist.

Nichtsdestotrotz kann durch eine weitere Erhöhung der AscA Konzentration ein dritter Bereich (iii) erreicht werden, in dem auch die Singulett-Mannigfaltigkeit beeinflusst wird, die Farbstoffmoleküle also auch direkt aus dem  $S_1$  Zustand heraus photochemisch reduziert werden können. Der Abfall der PL Lebensdauer auf einen Wert von  $\tau_{\text{PL}} = 2,2 \pm 0,1 \text{ ns}$  bei 100 mM AscA verdeutlicht, dass der  $S_1$  Zustand durch eine zusätzliche Rate entvölkert wird. Zusammen mit der Beobachtung, dass  $\tau_{\text{an}}$  von 16 bis auf  $8 \mu\text{s}$  sinkt, lässt sich daraus schließen, dass die Moleküle nun direkt aus der Singulett-Mannigfaltigkeit in einen Dunkelzustand übergehen. Die aus-Zeit  $\tau_{\text{aus}}$  saturiert im Bereich (iii) bei  $7 \mu\text{s}$ , sodass dieser Wert der Lebensdauer des Radikals  $R^{\bullet-}$  unter Umgebungsatmosphäre und in Wasser zugeordnet werden kann. Da nun also sowohl Singulett- als auch Triplett-Zustände zum Elektronentransfer beitragen, lässt sich in diesem Konzentrationsbereich  $F_{\text{dunkel}}$  auf bis zu 50 % steigern. Die untere Zeichnung (iii) in (e) zeigt eine schematische Veranschaulichung dessen.

Grundsätzlich betrachtet lässt sich der Ursprung eines Dunkelzustands nicht rein aus der aus-Zeit schließen. Vor allem im Bereich (ii), in dem  $\tau_{\text{aus}}$  mit der AscA Konzentration ansteigt, beschreibt die aus-Zeit sowohl den  $T_1$  Zustand, als auch den  $R^{\bullet-}$  Zustand. Bei hohen AscA Konzentrationen stellt sich dann mit der Saturierung von  $\tau_{\text{aus}}$  ein Gleichgewichtszustand ein. Da hier nun die  $S_1$  Lebensdauer sinkt, also ein effizienter Elektronentransfer von diesem Zu-

stand ausgeht, wird auch der  $T_1$  Zustand seltener bevölkert. Es kann also angenommen werden, dass einerseits die effektive Interkombinationsrate sinkt, und dass andererseits selbst wenn der Zustand besetzt wird ein Elektronentransfer vom  $T_1$  Zustand auch auf der Skala von Nanosekunden passiert. Dies rechtfertigt schließlich die Annahme, dass die ab 10 mM AscA erreichte aus-Zeit von 7  $\mu$ s der Radikallebensdauer entspricht. Der weitere Anstieg von  $F_{\text{dunkel}}$  verdeutlicht die immer größer werdende Population des Radikals bei gleichzeitig immer schnellerer Depopulation der angeregten Zustände, die aus dem Abfall von  $\tau_{\text{PL}}$  und  $\tau_{\text{an}}$  folgt.

Um an dieser Stelle zu unterstreichen, dass die hier stattfindende Photoreduktion ein diffusionsbasierter Prozess ist, zeigt Abbildung 5.4 die Stern-Vollmer Auftragung der PL-Lebensdauern aus Abbildung 5.3.



**Abbildung 5.4: Stern-Vollmer Auftragung der PL-Lebensdauern aus Abbildung 5.3.** In der Stern-Vollmer Auftragung wird der Quotient aus der ungelöschten Lebensdauer und der gelöschten Lebensdauer der PL in Abhängigkeit von der Konzentration der löschenden Substanz angegeben. Konkret ist  $\tau_0 = 3,8 \pm 0,1$  ns, also der Wert auch Abbildung 5.3 ohne Reduktionsmittel. Rot gezeichnet ist die lineare Anpassung an die Datenpunkte, bei denen die PL gelöscht wird, also 1 bis 10 mM, mit dem Wert bei 5 mM als Ausgangspunkt.

Bei der Stern-Vollmer Auftragung werden hier die Quotienten der ungelöschten PL-Lebensdauer, ohne Reduktionsmittel, und der gelöschten Lebensdauer, mit anwesendem Reduktionsmittel in Abhängigkeit von der Reduktionsmittelkonzentration dargestellt. Als Referenzwert dazu dient also  $\tau_0 = 3,8 \pm 0,1$  ns. Der gezeigte Konzentrationsbereich beschränkt sich dabei auf die höheren AscA Konzentrationen aus Abbildung 5.3, bei denen einsetzende Fluoreszenzlöschung beobachtbar ist. In den Graph ist zudem die lineare Anpassung an die Datenpunkte zwischen 5 mM und 100 mM AscA eingezeichnet. Die Steigung dieser Geraden entspricht der in der Stern-Vollmer Gleichung

$$\frac{\tau_0}{\tau_{\text{PL}}} = 1 + k_{\text{SV}} \cdot [\text{AscA}] \quad (5.1)$$

angegebenen Rate der Fluoreszenzlöschung  $k_{\text{SV}}$ . Dabei entspricht  $[\text{AscA}]$  der Konzentration von AscA in der Probenlösung. Hier ergibt sich ein Wert von  $k_{\text{SV}} = 0,0095 \pm 0,0003$  1/mM. Aus der Tatsache, dass sich an die gezeigten Daten eine lineare Kurve anpassen lässt, folgt im Rahmen des Stern-Vollmer Formalismus, dass die Fluoreszenzlöschung diffusionsbasiert erfolgt. Mit anderen Worten: In den hier vorliegenden Proben sind alle Rh6G Moleküle gleich

gut für alle AscA Moleküle erreichbar. So führt eine Steigerung der AscA Konzentration zu einer reziprok dazu verlaufenden Verkürzung der Zeit, in der ein angeregtes Rh6G Molekül mit einem AscA Molekül interagiert. Es sei angemerkt, dass sich diese Rückschlüsse an dieser Stelle auf die Löschung des  $S_1$  Zustands von Rh6G, auf der Skala von Nanosekunden, beziehen.

### 5.1.2 Einfluss des Lösemittels und der Wahl des Reduktionsmittels

Um den Einfluss verschiedener Löse- und Reduktionsmittel auf die photoinduzierte Bildung des Radikals zu untersuchen, wurden Konzentrationsreihen von AscA und DIPEA<sup>44</sup> in DMSO<sup>45</sup> als Lösemittel durchgeführt. DMSO als Lösemittel, bzw. DIPEA als opfernder Elektronendonator wurden in Hinblick auf aktuelle Arbeiten aus der organischen Synthese gewählt, in denen diese Kombination erfolgreich benutzt wird.[17,31,159–162] Die beiden hier gezeigten Messreihen werden einerseits direkt miteinander verglichen. Andererseits wird die Konzentrationsreihe von AscA in DMSO auch mit der in Abbildung 5.3 gezeigten Konzentrationsreihe in Wasser verglichen. Aufgrund der schlechten Löslichkeit von DIPEA in Wasser wird hier lediglich eine Konzentrationsreihe in DMSO gezeigt. Die extrahierten Observablen beider Messreihen,  $\tau_{PL}$ ,  $\tau_{an}$ ,  $\tau_{aus}$ , sowie  $F_{dunkel}$  sind in Abbildung 5.5 (a) – (d) dargestellt. Schematische Darstellungen der aus der Autokorrelation ablesbaren dominanten Prozesse finden sich in Abbildung 5.5 (e).

Im Bereich von 0 bis 0,01 mM zeigt die Anwesenheit von AscA fast keinen Einfluss auf die vier Parameter. Erst ab 0,05 mM AscA beginnen  $\tau_{an}$ ,  $\tau_{aus}$  und  $F_{dunkel}$  derselben Systematik zu folgen: Erstens steigen sie bis zu einer Konzentration von 0,1 mM an; Zweitens bleiben sie zwischen 0,1 mM und 10 mM konstant und drittens beginnen sie ab einer Konzentration von 50 mM stetig anzusteigen. 50 mM ist dabei auch die Konzentration, ab der  $\tau_{PL}$  zu sinken beginnt, also die Fluoreszenz gelöscht wird. Im Gegensatz dazu zeigt die Zugabe von DIPEA bis zu einer Konzentration von 0,5 mM keinen Einfluss auf die Parameter der hellen und dunklen Zustände. Ab einer Konzentration von 1 mM beginnen  $\tau_{an}$ ,  $\tau_{aus}$  und  $F_{dunkel}$  anzusteigen, während  $\tau_{PL}$  ab 5 mM DIPEA kürzer wird.

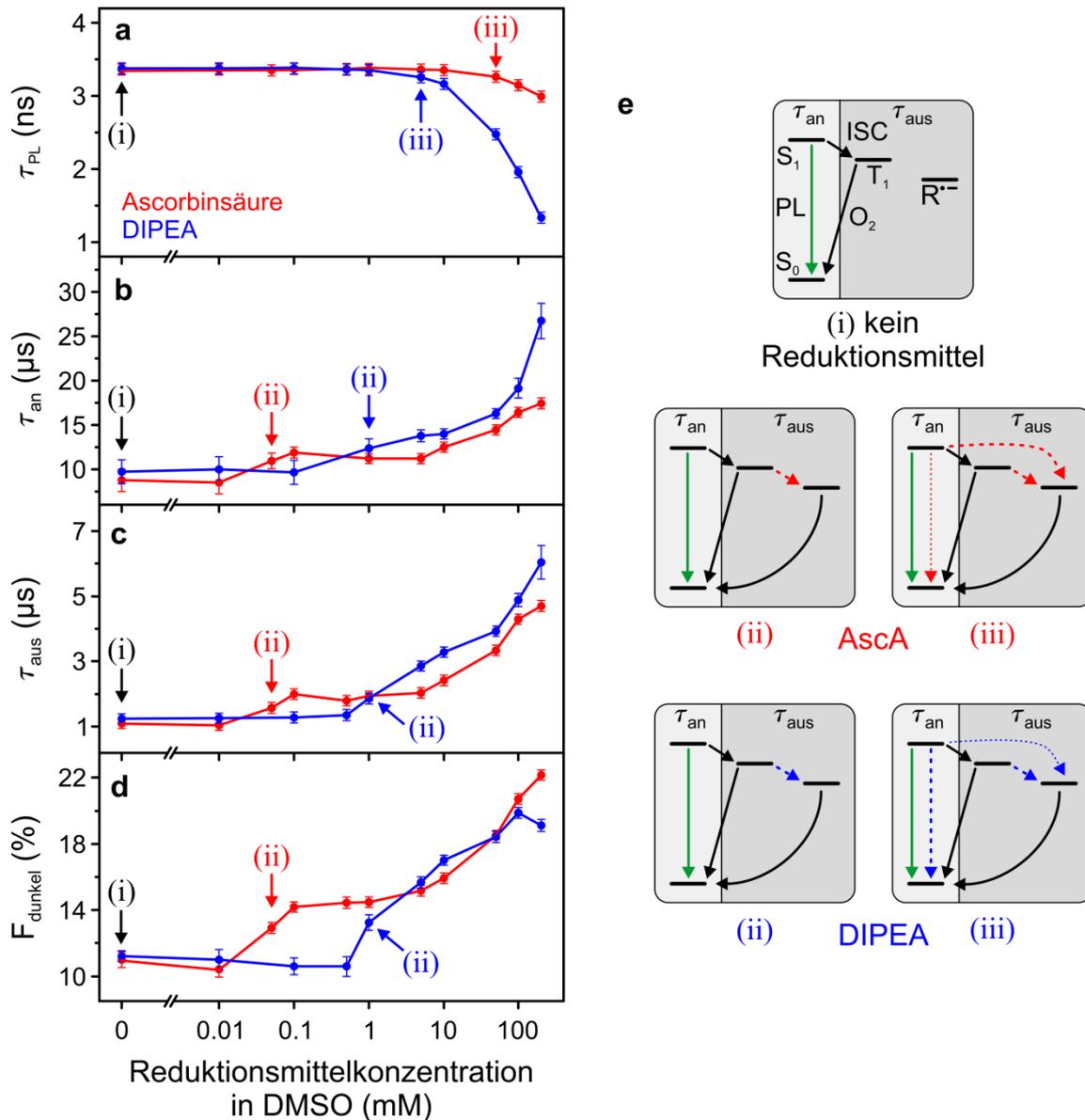
Die Interpretation dieser Daten beginnt zunächst mit dem Vergleich der Datenpunkte ohne Reduktionsmittel in der Probe (0 mM in Abbildung 5.3 und Abbildung 5.5). Diese lassen direkte Rückschlüsse auf die Eigenschaften der angeregten Zustände von Rh6G in den Lösemitteln Wasser und DMSO zu. Die PL-Lebensdauer beträgt  $3,8 \pm 0,1$  ns in Wasser und  $3,3 \pm 0,1$  ns in DMSO. Die an-Zeit lässt sich zu  $16 \pm 1$   $\mu$ s in Wasser und  $9 \pm 1$   $\mu$ s in DMSO (AscA Datensatz) bestimmen. Für die aus-Zeit, die hier der intrinsischen Lebensdauer des  $T_1$  unter den gegebenen Bedingungen gleichzusetzen ist, können Werte von  $2,0 \pm 0,1$   $\mu$ s in Wasser und  $1,1 \pm 0,1$   $\mu$ s in DMSO extrahiert werden. Der Dunkelzustandsanteil beträgt in beiden Lösemitteln etwa 10 %. Eine intuitive Erwartung wäre, dass die Polarität und die Sauerstoffsättigung in den beiden Lösemitteln die angeregten Zustände des gelösten Farbstoffs beeinflussen. So ist die Dielektrizitätskonstante von Wasser ( $\epsilon = 80$ ) im Vergleich zu DMSO ( $\epsilon = 45$ ) höher. Dieser Unterschied der Dielektrizitätskonstanten erklärt die längere Lebens-

---

<sup>44</sup> Diisopropylethylamin (DIPEA).

<sup>45</sup> Dimethylsulfoxid (DMSO).

dauer des  $S_1$  Zustands ( $\tau_{PL}$ ) in Wasser und damit die längere Verweildauer der Moleküle in der Singulett-Mannigfaltigkeit,  $\tau_{an}$ . Für die Sauerstoffsättigung in Wasser lassen sich in der Literatur Werte zwischen 0,26 und 0,34 mM finden.[163,164] Der Bereich der Literaturwerte für die Sauerstoffsättigung in DMSO erstreckt sich dahingegen von 0,32 bis 0,58 mM.[165,166] Da mehr Sauerstoff in der Lösung zu einer schnelleren Rekombination des  $T_1$  Zustands zurück in den  $S_0$  Zustand führt, ist der augenscheinlich höhere Sauerstoffgehalt in DMSO für eine im Vergleich zu Wasser kürzere  $T_1$  Lebensdauer verantwortlich.



**Abbildung 5.5: Vergleich von Konzentrationsreihen von AscA und DIPEA in DMSO.** (a) – (d) PL-Lebensdauer, an- und aus-Zeit, bzw. Dunkelzustandsanteile der jeweiligen Konzentrationsreihen von AscA (rot) und DIPEA (blau). (e) Schematische Darstellung der ablaufenden Prozesse.

Wird nun die AscA Konzentration in DMSO erhöht, so lassen sich ab 0,05 mM erste Einflüsse beobachten. Bei dieser Konzentration (rot (ii)) setzt ein Elektronentransfer vom  $T_1$  Zustand

in den  $R^{\bullet-}$  ein. Diese Situation ist mit mittleren Konzentrationen von AscA in Wasser vergleichbar (Abbildung 5.3 (e) (ii)). Im Gegensatz zu AscA in Wasser steigen hier allerdings nicht nur  $\tau_{\text{aus}}$  und  $F_{\text{dunkel}}$  an, was auf die Bildung des langlebigeren  $R^{\bullet-}$  zurückzuführen ist. Vielmehr beginnt auch  $\tau_{\text{an}}$  mit zunehmender Reduktionsmittelkonzentration etwas länger zu werden. Der leichte Anstieg von  $\tau_{\text{an}}$  deutet darauf hin, dass hier ein zusätzlicher nichtradiativer Zerfallskanal entsteht. Als möglicher Ursprung dessen sind entweder Kollisionen zwischen den Farbstoffmolekülen und dem Reduktionsmittel ohne einen Elektronentransfer oder ein paarweiser Rekombinationsprozess<sup>46</sup> denkbar. Letzterer betrachtet die Situation unmittelbar nach dem Elektronentransfer von AscA zu Rh6G, noch bevor die Moleküle dissoziiert sind. Dabei besteht die Möglichkeit, dass das über beide Moleküle entstandene Elektron-Loch Paar nichtstrahlend rekombiniert. Dadurch liegen bei der Dissoziation beide Moleküle in ihrem Grundzustand vor, ohne dass ein Netto-Elektronentransfer stattgefunden hat (vgl. dazu Abbildung 2.11). Der nächste Wendepunkt der Konzentrationsreihe von AscA in DMSO liegt bei 50 mM (rot (iii)). Hier beginnt  $\tau_{\text{PL}}$  aufgrund des einsetzenden Elektronentransfers aus dem  $S_1$  Zustand in den  $R^{\bullet-}$  Zustand zu sinken. Zusammen mit der verkürzten PL-Lebensdauer deutet die länger gewordenen aus-Zeit, sowie der gestiegene Dunkelzustandsanteil auf eine effiziente Reduktion des  $S_1$  Zustands in den langlebigeren  $R^{\bullet-}$  hin. Im Gegensatz zur Konzentrationsreihe von AscA in Wasser (Abbildung 5.3) steigt allerdings  $\tau_{\text{an}}$  selbst dann weiter an, wenn AscA beginnt den  $S_1$  Zustand zu reduzieren. Da der  $S_1$  Zustand bereits effizient in den  $R^{\bullet-}$  überführt wird, ist eine längere Verweildauer der Moleküle in der Singulett-Mannigfaltigkeit nicht intuitiv. Daher lässt sich dieser Umstand etwa durch einen zusätzlichen, nichtradiativen Zerfallskanal beschreiben, der mit der photoinduzierten Reduktion des  $S_1$  Zustands konkurriert.

Im Fall von DIPEA beginnt die Reduktion des  $T_1$  Zustands erst bei einer Konzentration von 1 mM (blau (ii)). Diese Aussage folgt aus dem Anstieg von  $\tau_{\text{aus}}$  und  $F_{\text{dunkel}}$ , bei gleichzeitig unveränderter  $\tau_{\text{PL}}$ . Bei einer Konzentration von 5 mM beginnt dann  $\tau_{\text{PL}}$  zu sinken (blau (iii)). Zusammen mit weiterhin steigenden Werten für  $\tau_{\text{aus}}$  und  $F_{\text{dunkel}}$  lässt sich daraus ableiten, dass hier ein Elektronentransfer in den  $S_1$  Zustand zur Bildung des  $R^{\bullet-}$  führt. Bei hohen DIPEA Konzentrationen (100 mM und 200 mM) wird ein weiterer Anstieg von  $\tau_{\text{an}}$  und  $\tau_{\text{aus}}$  gemessen, der zu einer Sättigung von  $F_{\text{dunkel}}$  führt. An dieser Stelle kann die gestiegene Verweildauer in der Singulett-Mannigfaltigkeit wiederum mit einem nichtradiativen Zerfallskanal aus dem  $S_1$  Zustand zurück in den  $S_0$  Zustand erklärt werden, der mit dem photoinduzierten Elektronentransfer und damit der Bildung des  $R^{\bullet-}$  konkurriert. Um den Vergleich der beiden Reduktionsmittel abzuschließen, lässt sich also konstatieren, dass im Fall von AscA  $F_{\text{dunkel}}$  auch bei hohen Konzentrationen einen stetigen Anstieg aufweist, wohingegen bei hohen DIPEA Konzentrationen die nichtradiativen Prozesse den beschleunigten Elektronentransfer in das Radikalanion  $R^{\bullet-}$  überwiegen. Somit sättigt  $F_{\text{dunkel}}$  im untersuchten Konzentrationsbereich von DIPEA, jedoch nicht von AscA.

Schließlich werden noch die Konzentrationsreihen von AscA in DMSO und Wasser miteinander verglichen. Es kann beobachtet werden, dass AscA in DMSO bei viel geringeren Konzentrationen beginnt, nachweisbar mit den Farbstoffmolekülen zu interagieren als in Wasser

---

<sup>46</sup> Engl. geminate recombination.

(0,05 mM in DMSO; 1 mM in Wasser). Trotzdem kann aus  $F_{\text{dunkel}}$  bei 100 mM AscA in DMSO ( $20,7 \pm 0,1 \%$ ) und Wasser ( $44,0 \pm 0,5\%$ ) eine effizientere Radikalbildung in Wasser abgeleitet werden. Die ausschlaggebende Ursache dafür ist wohl der in DMSO zusätzlich zum photoinduzierten Elektronentransfer auftretende nichtstrahlende Zerfallskanal aus dem  $S_1$  Zustand in den  $S_0$  Zustand. Aus diesem Grund konzentrieren sich die nachfolgenden Experimente auf das Lösemittel Wasser, in dem nun der Einfluss des pH-Werts auf die Bildung des Radikalanions untersucht wird.

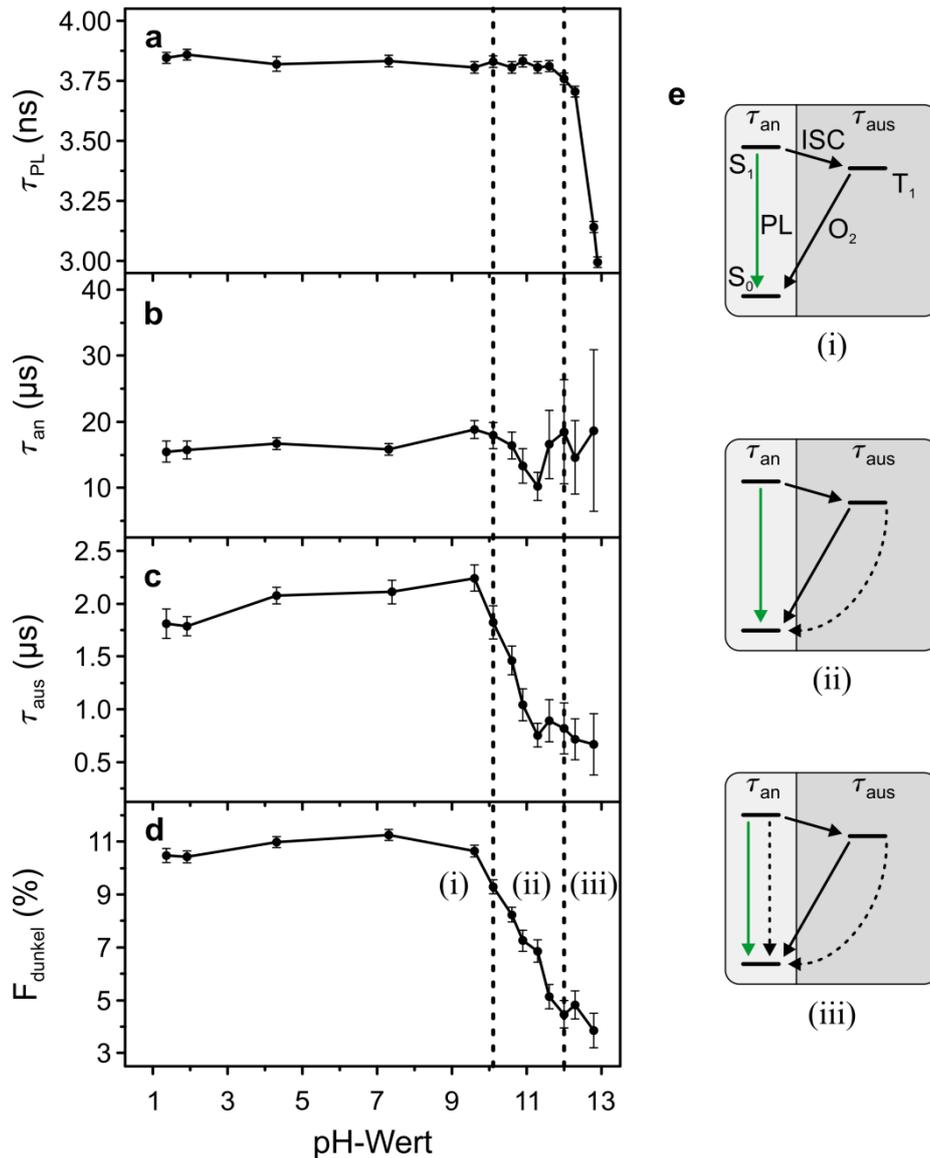
Protonierte Zustände von Donatormolekülen spielen vor allem in Bezug auf die Effizienz photoinduzierter Elektronentransferprozesse eine wichtige Rolle. So wäre der Elektronentransfer beispielsweise aus einem neutralen oder anionischen Donatorzustand eines Elektronendonators deutlich wahrscheinlicher als aus seinem protonierten Zustand. Daher wird in den folgenden Experimenten der Einfluss des pH-Werts, zunächst auf die angeregten Zustände von Rh6G, und im Weiteren auch auf die Bildung und Lebensdauer des Radikalanions in Wasser untersucht.

### 5.1.3 Einfluss des pH-Werts auf angeregte Zustände

Um den Einfluss des pH-Werts auf die Mechanismen der photokatalytischen Bildung des Radikalanions besser zu verstehen, wird zunächst der Einfluss des pH-Werts auf die angeregten Zustände des Farbstoffs selbst untersucht. Dabei ist der pH-Wert ein Maß für den sauren oder basischen Charakter einer wässrigen Lösung. Ist die wässrige Lösung sauer, so überwiegt in ihr der Anteil an  $H_3O^+$  Ionen. Diese wirken als Protonendonatoren in der Lösung. Ist eine wässrige Lösung basisch, so überwiegt in ihr der Anteil an  $OH^-$  Ionen. Diese wirken als Protonenakzeptoren in der Lösung. Der Wert pH 7 markiert den Gleichgewichtszustand zwischen beiden ionischen Arten in der Lösung. Bei Werten kleiner pH 7 wird allgemein von sauren, bei Werten größer pH 7 von basischen Lösungen gesprochen. An dieser Stelle werden die Ausdrücke sauer, neutral und basisch etwas weicher gehandhabt und an die jeweiligen Effekte geknüpft.

Abbildung 5.6 (a) – (d) stellt die aus zeitkorreliertem Einzelphotonenzählen, sowie aus der Autokorrelation gewonnenen charakteristischen Parameter,  $\tau_{\text{PL}}$ ,  $\tau_{\text{an}}$ ,  $\tau_{\text{aus}}$ , sowie  $F_{\text{dunkel}}$  dar. Hier wurden Proben von Rh6G in Wasser bei verschiedenen pH-Werten vermessen. Zur Herstellung dieser Proben wurden kleine Mengen von NaOH (basischer Bereich) und HCl (saurer Bereich) zu Lösungen von Rh6G in Wasser gegeben. Der genaue pH-Wert wurde schließlich mit einem gewöhnlichen pH-Meter eingestellt.

Zwischen pH 1 und pH 9,5 zeigen alle vier Observablen ein konstantes Verhalten, mit  $\tau_{\text{PL}} = 3,8 \text{ ns}$ ,  $\tau_{\text{an}} = 15 \text{ } \mu\text{s}$ , einem Wert von  $\tau_{\text{aus}} = 2 \text{ } \mu\text{s}$ , welcher der Triplett-Lebensdauer entspricht, sowie einem Dunkelzustandsanteil von 11 %. Oberhalb von pH 10 fällt zunächst  $\tau_{\text{aus}}$  bis zu einem Minimum von  $0,8 \pm 0,1 \text{ } \mu\text{s}$  bei pH 11 ab, wonach sich der Wert stabilisiert. Mit einem Minimum von  $5,1 \pm 0,5 \%$  bei pH 11 zeigt  $F_{\text{dunkel}}$  ein vergleichbares Verhalten. Im Gegensatz dazu bleibt  $\tau_{\text{PL}}$  bis zu einem pH-Wert von 12 konstant, bevor der Parameter dann bis auf einen Wert von  $3,0 \pm 0,1 \text{ ns}$  bei pH 13 sinkt. Die an-Zeit,  $\tau_{\text{an}}$  bleibt im Rahmen des Anpassungsfehlers über den gesamten pH-Bereich konstant.



**Abbildung 5.6: Einfluss des pH-Werts auf die angeregten Zustände von Rh6G in Wasser.** (a) – (d) PL-Lebensdauer, an- und aus-Zeit, sowie Dunkelzustandsanteil für Proben verschiedener pH-Werte. (e) Schematische Darstellung der jeweiligen Prozesse.

Wird der Datensatz interpretiert, so legt er eine Einteilung in drei Teilbereiche nahe, in denen der pH-Wert unterschiedlichen Einfluss auf die angeregten Zustände von Rh6G nimmt. Im ersten Bereich (i), der den sauren und neutralen pH-Bereich zwischen pH 1 und pH 9,5 abdeckt, hat die Veränderung des pH-Werts keine Auswirkungen auf den  $S_1$  oder  $T_1$  Zustand, da hier alle vier Observablen konstant bleiben. Diese Situation, mit unbeeinflusster Interkombination, sowie einer intrinsischen Entvölkerung des  $T_1$  Zustands sind in der oberen Zeichnung (i) in (e) dargestellt. Im zweiten Abschnitt der pH-Reihe (ii), bei basischen pH-Werten über pH 10 und unter pH 12 wird zunächst hauptsächlich der  $T_1$  Zustand angegriffen. Hier sinken sowohl  $\tau_{aus}$ , als auch  $F_{dunkel}$  um mehr als 50 %, während  $\tau_{PL}$  konstant bleibt. Bei diesen pH-Werten scheint der  $T_1$  Zustand zusätzlich zur intrinsischen Rekombination durch einen weite-

ren Prozess gelöscht zu werden. Dieser Vorgang ist in der mittleren Zeichnung (ii) in (e) dargestellt.

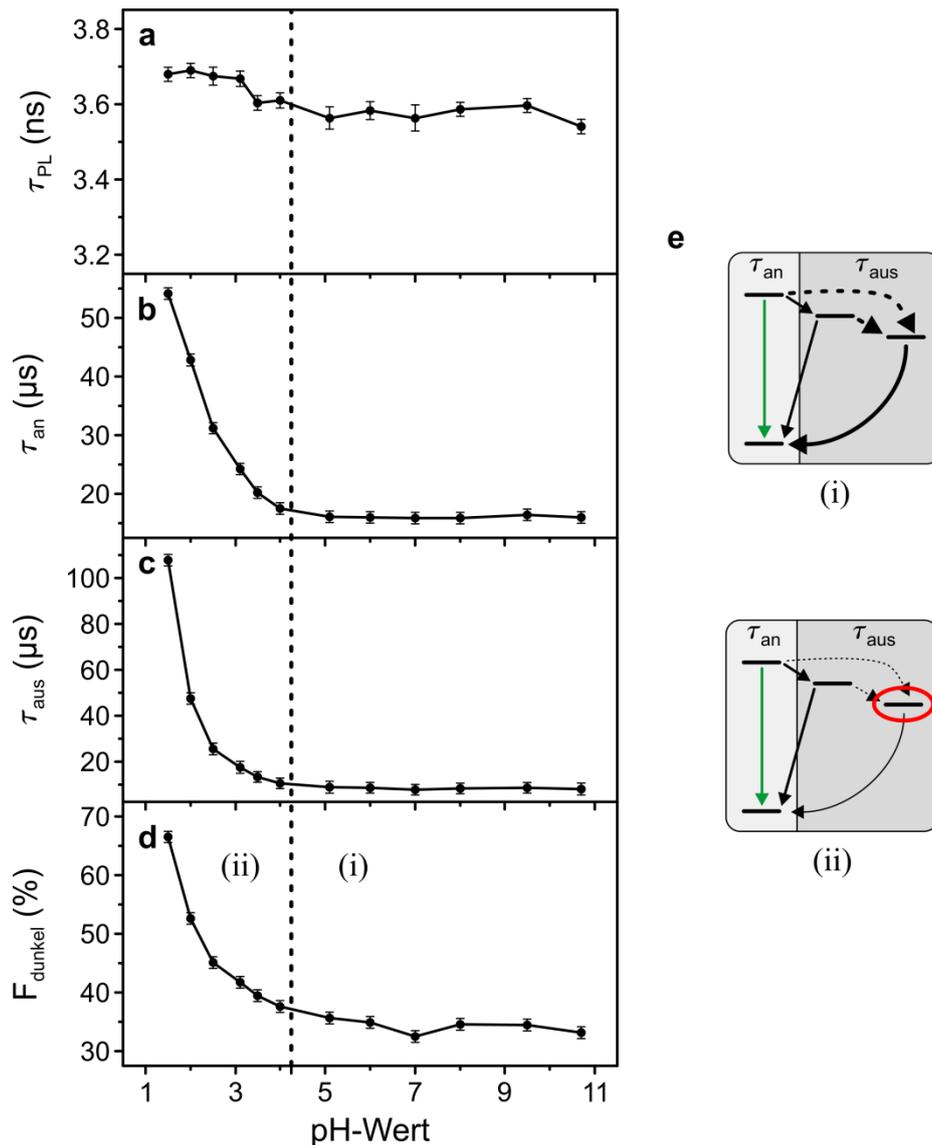
Im dritten, stark basischen pH-Bereich oberhalb von pH 12 (iii) sinkt  $\tau_{PL}$ , was eine Löschung des  $S_1$  Zustands bedeutet. Diese zusätzliche Löschung des  $S_1$  Zustands ist schematisch in der unteren Zeichnung (iii) in (e) dargestellt. Es lässt sich also folgern, dass durch den Übergang in den basischen pH-Bereich die angeregten Zustände von Rh6G schrittweise gelöscht werden. Zunächst wird bei pH-Werten zwischen pH 10 und pH 12 der  $T_1$  Zustand angegriffen, bevor oberhalb von pH 12 auch der  $S_1$  Zustand über einen zusätzlichen nichtstrahlenden Zerfallskanal entvölkert wird. Über die Gründe hierfür lässt sich an dieser Stelle nur mutmaßen, dass im basischen pH-Bereich Rh6G deprotoniert wird, was sich schließlich auf die photophysikalischen Eigenschaften auswirkt. Ebenso wäre auch denkbar, dass im stark basischen Bereich überschüssige  $OH^-$  Ionen zu einem diffusionsbasierten Löschen der angeregten Zustände führen.

#### 5.1.4 Einfluss des pH-Werts auf den photoinduzierten Elektronentransfer

In Abbildung 5.7 ist schließlich die Abhängigkeit des photoinduzierten Elektronentransfers von der Variation des pH-Werts dargestellt. Die hier gezeigten Messungen wurden bei einer festen AscA Konzentration von 10 mM durchgeführt, sodass ein effizienter Elektronentransfer zu beiden angeregten Zuständen,  $S_1$  und  $T_1$  angenommen werden kann (vgl. Abbildung 5.3). Um die in Abbildung 5.6 beobachtete starke Löschung der angeregten Zustände im basischen pH-Bereich auszuschließen, wurden in diesen Experimenten nur Proben bis zu einem pH-Wert von 10,5 untersucht. Zur Probenherstellung wurde analog zu den vorherigen Messungen NaOH und HCl zu 10 mM Lösungen von AscA in Wasser gegeben. Abbildung 5.7 (a) – (d) zeigt die charakteristischen Observablen der diffusionsbasierten Korrelationsmessungen  $\tau_{PL}$ ,  $\tau_{an}$ ,  $\tau_{aus}$ , sowie  $F_{dunkel}$ .

In Abbildung 5.7 wird deutlich, dass der etwa bei pH 4,5 einsetzende Einfluss des pH-Werts auf die Lebensdauer der verschiedenen Zustände durchaus drastisch ist. Im neutralen und leicht basischen pH-Bereich zwischen pH 5 und pH 10,5 bleiben die vier extrahierten Parameter nahezu konstant bei Werten von  $\tau_{PL} = 3,6$  ns,  $\tau_{an} = 15$   $\mu$ s,  $\tau_{aus} = 10$   $\mu$ s und  $F_{dunkel} = 35$  %. Sie stimmen damit gut mit dem 10 mM Datenpunkt aus Abbildung 5.3 überein. Unterhalb von pH 4 steigt  $\tau_{PL}$  leicht auf einen Wert von 3,7 ns an. Dahingegen weisen die drei weiteren Parameter im sauren pH-Bereich einen starken Anstieg auf, sodass bei pH 1,5 schließlich Werte von  $\tau_{an} = 54 \pm 1$   $\mu$ s,  $\tau_{aus} = 108 \pm 3$   $\mu$ s und  $F_{dunkel} = 66,6 \pm 0,4$  % erreicht werden.

Der gerade beschriebene Datensatz legt bei seiner Interpretation eine Aufteilung in zwei verschiedene pH-Bereiche nahe. Der erste Bereich deckt die effektiv neutralen Werte zwischen pH 4 und pH 10,5 ab. Die Variation des pH-Werts zeigt darin keinen Einfluss auf die Bildung und die Lebensdauer des Radikals. Diese, in der oberen Zeichnung in Abbildung 5.7 (e) dargestellte Situation entspricht den in der untersten Zeichnung in Abbildung 5.3 (e) gezeigten Prozessen. Verglichen mit Proben ohne AscA, werden also wie erwartet gesunkene Werte für  $\tau_{PL}$  und  $\tau_{an}$ , sowie gestiegene Werte für  $\tau_{aus}$  und  $F_{dunkel}$  beobachtet, die einen effizienten Elektronentransfer zu beiden angeregten Zuständen hin zum langlebigeren Radikalanion verdeutlichen.



**Abbildung 5.7: Einfluss des pH-Werts auf die Bildung des Radikalanions von Rh6G in Wasser bei fester Asca Konzentration.** (a) – (d) PL-Lebensdauer, an- und aus-Zeit, sowie Dunkelzustandsanteil. Die gestrichelte Linie markiert den  $pK_S$ -Wert von Asca bei pH 4,25. (e) Schematische Darstellung der jeweiligen Prozesse. (ii) verdeutlicht insbesondere die verlangsamten Elektronentransferprozesse sowohl hin zum Radikal, als auch wieder zurück in den Grundzustand (dünne Linien). Damit einhergehend ist eine Akkumulation des Radikalzustands (rot).

Im zweiten, sauren pH-Bereich (ii), unterhalb von pH 4, und damit unterhalb des  $pK_S$ -Werts von Asca bei pH 4,25, zeigt die Variation des pH-Werts einen drastischen Einfluss auf die extrahierten Parameter. Der  $pK_S$ -Wert von pH 4,25 beschreibt hier denjenigen pH-Wert, ab

dem AscA überwiegend in seiner komplett protonierten Form vorliegt.<sup>47</sup> Dadurch wird die Eigenschaft von AscA als Elektronendonator geschwächt. Der leichte Anstieg von  $\tau_{\text{PL}}$  auf 3,7 ns unterhalb von pH 4 deutet zunächst darauf hin, dass AscA den  $S_1$  Zustand weniger effektiv löscht. Der gleichzeitige Anstieg sowohl von  $\tau_{\text{an}}$ , als auch  $\tau_{\text{aus}}$  verdeutlicht, dass alle Elektronentransferprozesse bei diesen pH-Werten beeinträchtigt werden. Die Verlangsamung des Donator induzierten Übergangs aus dem  $S_1$  und  $T_1$  Zustand in das  $R^{\bullet-}$  lässt sich aus dem Anstieg von  $\tau_{\text{an}}$  folgern, der eine längere Verweildauer in der Singulett-Mannigfaltigkeit beschreibt. Der Anstieg von  $\tau_{\text{aus}}$  beschreibt dahingegen eine längere Verweildauer im  $R^{\bullet-}$ , und impliziert somit eine Unterdrückung des Elektronenrücktransfers und damit der Rekombination in den  $S_0$  Zustand. Der Umstand, dass  $\tau_{\text{aus}}$  mit  $108 \pm 3 \mu\text{s}$  etwa doppelt so groß ist als  $\tau_{\text{an}}$  mit  $54 \pm 1 \mu\text{s}$ , ist ausschlaggebend für den deutlichen Anstieg von  $F_{\text{dunkel}}$  auf bis zu  $66,6 \pm 0,4 \%$  bei pH 1,5. Der Übergang in den sauren pH-Bereich führt also in Konsequenz zu einer starken Akkumulation des photokatalytisch erzeugten Radikalanions. Diese Situation ist schematisch in der unteren Zeichnung in Abbildung 5.7 (e) dargestellt.

### 5.1.5 Beschreibung des Redoxsystems Ascorbinsäure und Methylviologen

Um die Beschreibung der aus diffusionsbasierten Experimenten erhaltenen Ergebnisse abzuschließen, wird hier beispielhaft ein geschlossenes Photoredoxsystem mit AscA als Reduktionsmittel und Methylviologen (MetV) als Oxidationsmittel in DMSO, unter Ausschluss von Sauerstoff betrachtet. Mit diesen Experimenten soll einerseits die Bildung des Radikalanions durch AscA verifiziert, und andererseits der Einfluss des Redoxpaars AscA und MetV auf die Evolution der diffusionsbasierten Korrelationsdaten dargestellt werden. Mit diesem Redoxsystem wird erstmals in dieser Arbeit gezielt ein photokatalytischer Kreislauf geschlossen. Damit stellen diese Experimente auch einen Übergang zu den im nächsten Kapitel besprochenen Einzelmolekülmessungen mit geschlossenen Photoredoxzyklen dar. Die nachfolgenden Datensätze veranschaulichen zudem die in Kapitel 3 bereits erwähnte Limitierung diffusionsbasierter Korrelationsmessungen bei der Betrachtung stabilisierter Dunkelzustände unter Ausschluss von Sauerstoff. Somit zeigt dieser Datensatz eine weitere, intrinsische Motivation der vorliegenden Arbeit auf, experimentell auf die Vermessung immobilisierter Moleküle überzugehen, die zeitlich lediglich durch das Bleichen des betrachteten Moleküls beschränkt wird.

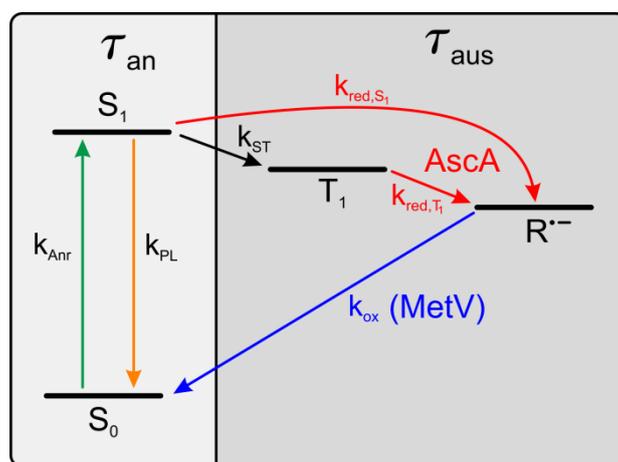
Aus der Arbeit von Vogelsang et al.[73] ist bekannt, dass AscA bezüglich seines Reduktionspotentials in der Lage ist, Oxazin-Farbstoffe in deren Radikalanion zu überführen. Bei der dortigen Betrachtung einzelner immobilisierter Moleküle wurde gezeigt, dass die Lebensdauer dieses Radikalzustands unter Ausschluss von Sauerstoff mehrere Sekunden betragen kann. Wurde nun bei fester AscA Konzentration und weiterhin unter Ausschluss von Sauerstoff MetV zu den Proben hinzugegeben, so konnte beobachtet werden, dass die aus-Zeit, also die

---

<sup>47</sup> AscA besitzt zwei mögliche deprotonierte Zustände. Die beiden Übergänge liegen dabei bei pH 4,25 und pH 11,8. Oberhalb von pH 11,8 liegt AscA hauptsächlich in einer zweifach deprotonierten Form vor, in der das Molekül zwei Elektronen abgeben kann. Zwischen pH 4,25 und pH 11,8 liegt AscA hauptsächlich in einer einfach deprotonierten Form vor, in der das Molekül ein Elektron abgeben kann. Unterhalb von pH 4,25 liegt AscA hauptsächlich in seiner komplett protonierten Form vor, in der kein Elektron mehr abgegeben werden kann. Die pH- und  $pK_S$ -Skala beziehen sich dabei immer auf Gleichgewichtszustände zwischen den jeweiligen Formen. Das bedeutet, dass beispielsweise auch bei pH 3 noch einfach deprotonierte AscA Moleküle in der Lösung existieren.

Radikallebensdauer, mit steigender MetV Konzentrationen sinkt. Wie in Kapitel 2.2 erläutert, ist das Reduktionspotential von MetV ausreichend, um in diesem System als komplementärer Oxidationspartner zum Reduktionsmittel AscA zu wirken. Hier wird nun analog zu den Messungen an Oxazin-Farbstoffen das System AscA und MetV durch diffusionsbasierte Messungen an Rh6G in DMSO qualitativ anhand der Evolution von  $g^{(2)}(\tau)$  und der PL-Intensität untersucht. Dabei wurden Proben vermessen, in denen die Konzentration von AscA auf einem festen Wert von 100 mM bleibt. Im ersten Schritt wird der Unterschied der diffusionsbasierten Korrelationsdaten zwischen einer Probe mit und einer ohne Sauerstoff betrachtet, bevor im nächsten Schritt die MetV Konzentration kontinuierlich gesteigert wird, um die Rückoxidation des Radikalanions zu verdeutlichen.

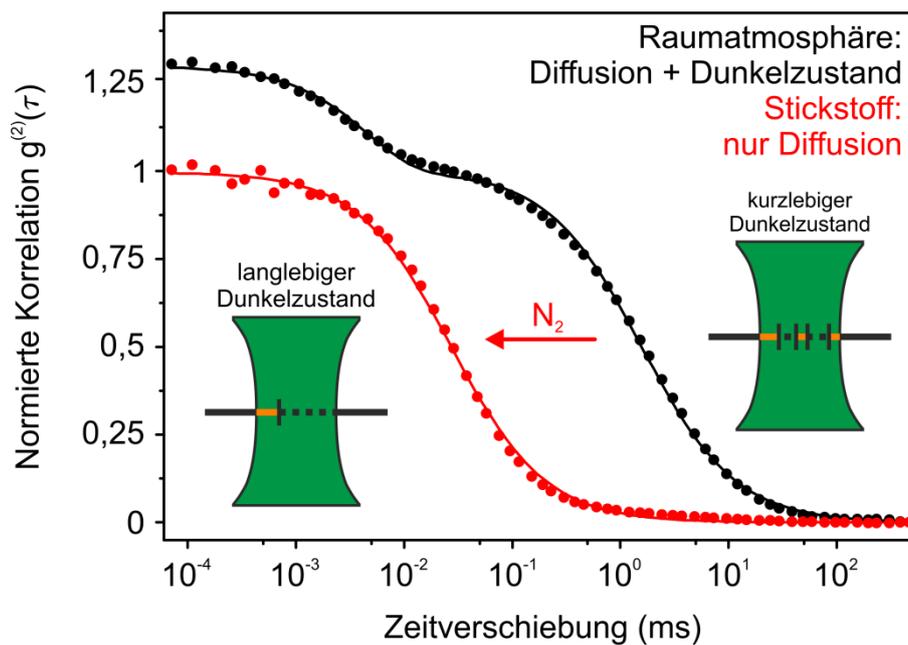
In Abbildung 5.8 ist die durch den Ausschluss von Sauerstoff und Zugabe von MetV im Vergleich zu Abbildung 5.1 veränderte Situation im Jablonski-Diagramm dargestellt. Der bei einer AscA Konzentration von 100 mM gegebene, effiziente Elektronentransfer mit dem  $S_1$  und  $T_1$  Zustand führt zur Bildung des Radikalanions  $R^{\cdot-}$  (vgl. Abbildung 5.5). Unter den gegebenen Bedingungen unter Stickstoffatmosphäre wird dieser im Gegensatz zu den bisherigen Messungen nicht durch den Sauerstoff der Raumluft oxidiert, sondern bleibt bis über mehrere Sekunden stabil. Erst durch die Zugabe von MetV als Oxidationsmittel kann das  $R^{\cdot-}$  durch einen erneuten Elektronentransfer im Millisekunden Bereich in den  $S_0$  Zustand zurückgeführt werden.



**Abbildung 5.8: Verändertes Jablonski-Diagramm unter Ausschluss von Sauerstoff und mit Methylviologen als Oxidationspartner.** Im Vergleich zur Situation in Abbildung 5.1 werden hier unter Stickstoffatmosphäre, also unter Ausschluss von Sauerstoff die Dunkelzustände  $T_1$  und  $R^{\cdot-}$  stabilisiert. Bei der gegebenen Konzentration von AscA in DMSO kann ein effizienter Elektronentransfer aus dem  $S_1$  und  $T_1$  Zustand angenommen werden. (vgl. Abbildung 5.5) Unter Zugabe von MetV als Oxidationsmittel kann ein erneuter Elektronentransfer stattfinden und das  $R^{\cdot-}$  in den  $S_0$  Zustand zurückgeführt werden.

Abbildung 5.9 zeigt zunächst Korrelationsdaten einer Probe von Rh6G in DMSO mit 100 mM AscA als Elektronendonator, die zuerst wie in Kapitel 3.2.2 beschrieben unter Stickstoffatmosphäre (rot) und anschließend nach einer ausreichenden Wartezeit unter Raumluftatmosphäre, also unter Umgebungssauerstoff (schwarz), vermessen wurde. Der Datensatz mit Sauerstoff zeigt das zuvor beschriebene typische Verhalten diffusionsbasierter Messungen, bestehend

aus einem Diffusionsterm auf der Skala von 1 ms, sowie der klaren Signatur eines Dunkelzustandes auf der Skala von etwa 5  $\mu$ s. Der Datensatz unter Stickstoff lässt sich nur durch einen einfachen Diffusionsterm auf der Skala von etwa 0,05 ms beschreiben. Aus diesem Grund sind beide Kurven zur besseren Vergleichbarkeit auf die Amplitude des Diffusionsterms normiert. Der Übergang von Experimenten mit Sauerstoff zu Experimenten unter Stickstoff, und damit der Stabilisierung des Dunkelzustands, äußert sich in der Korrelation also darin, dass mit Stickstoff eine verkürzte effektive Diffusionszeit durch den Fokus beobachtet wird. Was in der normierten Darstellung nicht deutlich wird, ist der damit einhergehende Anstieg der Amplitude des Diffusionsterms unter Stickstoff.<sup>48</sup>

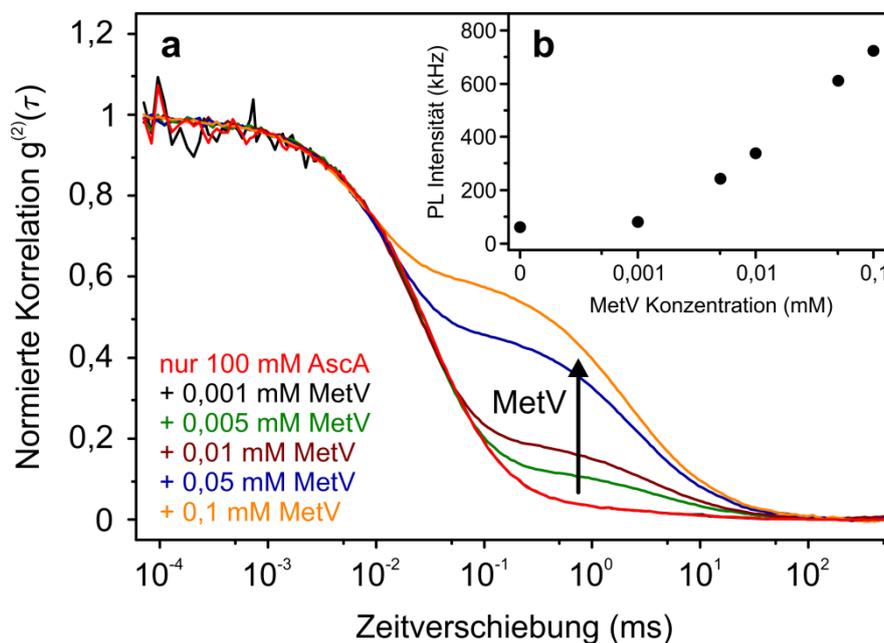


**Abbildung 5.9: Vergleich der Diffusions-FCS Kurven der Radikalbildung in DMSO unter Umgebungsatmosphäre und unter Stickstoff.** Der Graph zeigt die normierten Korrelationsdaten einer Probe von Rh6G mit 100 mM AscA in DMSO, aufgenommen unter Umgebungsatmosphäre (schwarz), bzw. unter Stickstoff (rot). Den schwarzen Datenpunkten wurde, wie in Kapitel 4.3 beschrieben, ein Term mit Diffusions- und Dunkelzustandsamplitude angepasst. Die roten Daten lassen sich lediglich mit einem einfachen Diffusionsterm anpassen. Deshalb sind beide Kurven auf die Amplitude des Diffusionsterms normiert. Die nebenstehenden Zeichnungen verdeutlichen den Übergang der Dunkelzustandssignatur hin zu einer verkürzten effektiven Beobachtungszeit.

Die beiden auftretenden Effekte lassen sich anhand der Zeichnungen neben den Daten verstehen. Unter Sauerstoff werden die in den Fokus eintretenden Moleküle gemäß der bisherigen Beschreibung angeregt und können dann Photonen emittieren oder in einen Dunkelzustand übergehen. Da die Lebensdauer dieser Dunkelzustände unter Umgebungssauerstoff mit mehreren  $\mu$ s deutlich kürzer ist als die Diffusionszeit der Moleküle durch den Fokus von etwa 1 ms, kehren die betrachteten Moleküle während der Diffusion durch das Beobachtungsvolumen wieder zurück in die Singulett-Mannigfaltigkeit. In dieser können sie dann erneut emittieren. So entsteht der in Kapitel 4 beschriebene Fluss von Photonen mit hellen und dunklen Bereichen, der sich durch  $\tau_{\text{an}}$  und  $\tau_{\text{aus}}$  parametrisieren lässt.

<sup>48</sup> Die Normierung der Graphen ist der besseren Vergleichbarkeit geschuldet.

Liegt nun durch den Entzug von Sauerstoff die Lebensdauer der Dunkelzustände in der Größenordnung der zuvor beobachtbaren Diffusionszeit durch den Fokus, so kehren die Moleküle während dieser Zeit nicht wieder in die Singulett-Mannigfaltigkeit zurück. Daher reduziert sich die effektive Beobachtungszeit der Moleküle auf den Zeitraum zwischen dem Eintritt in den Fokus und dem erstmaligem Übergang in einen Dunkelzustand. Das resultierende Signal ist ein gleichmäßiger Strom an Photonen, der mit der Bildung eines Dunkelzustands endet. In der Korrelation entspricht das der Diffusion von Molekülen durch ein reduziertes Beobachtungsvolumen, bzw. einer kürzeren effektiven Diffusionszeit durch den Fokus. Aus dieser Zeit lässt sich dann allenfalls die einmalige an-Zeit bis zum Übergang in den Dunkelzustand extrahieren. Darüber hinaus ändert sich mit der Verkleinerung des effektiven Fokus auch die mittlere Anzahl an Molekülen, die gleichzeitig beobachtet werden. Dies äußert sich im experimentell beobachtbaren Anstieg der Amplitude des Diffusionsterms. Aus angepassten Kurven lassen sich schließlich folgende Parameter extrahieren: Unter Umgebungssauerstoff ergeben sich mit  $\tau_{\text{an}} = 20,0 \pm 0,7 \mu\text{s}$  und  $\tau_{\text{aus}} = 5,9 \pm 0,2 \mu\text{s}$  gut mit Abbildung 5.5 vergleichbare Werte. Die konkrete Diffusionszeit durch den Fokus beträgt dabei  $\tau_{\text{D}} = 1,57 \pm 0,01 \text{ ms}$  und die mittlere Anzahl an beobachtbaren Molekülen  $N = 5,21 \pm 0,01$ . Die hier angegebenen Fehler sind die fortgepflanzten Anpassungsfehler. Unter Stickstoff lassen sich im Vergleich dazu lediglich  $\tau_{\text{D}} = 0,036 \pm 0,001 \text{ ms}$  und  $N = 0,809 \pm 0,001$  extrahieren. Über die Lebensdauer der besetzten, stabilisierten Dunkelzustände kann in diesem Fall nur abgeschätzt werden, dass diese größer als 1 ms ist.



**Abbildung 5.10: Konzentrationsreihe von MetV in DMSO unter Stickstoff bei fester AscA Konzentration.** (a) zeigt die Evolution der auf das jeweilige Maximum normierten Korrelationsdaten der Konzentrationsreihe von MetV. Der rote Datensatz entspricht den zuvor in Abbildung 5.9 gezeigten Daten zu 100 mM AscA unter Stickstoff. (b) zeigt die Veränderung der aufgenommenen PL-Intensität mit steigender MetV Konzentration.

Abbildung 5.10 (a) zeigt schließlich die Evolution von  $g^{(2)}(\tau)$ , wenn zu der zuvor unter Stickstoff betrachteten Probe mit 100 mM AscA verschiedene Konzentrationen von MetV hinzuge-

fügt werden. In dieser Abbildung sind die Graphen aufgrund der besseren Vergleichbarkeit auf ihr jeweiliges Maximum normiert. Der rote Graph ist mit den Daten unter Stickstoff aus Abbildung 5.9 identisch. Die Evolution der Kurven lässt sich folgendermaßen lesen: Bei einer zusätzlichen MetV Konzentration von 0,001 mM bleibt  $g^{(2)}(\tau)$  unverändert. Die in dieser Darstellung ab einer MetV Konzentration von 0,005 mM auftretende und mit zunehmender MetV Konzentration höher werdende Schulter kann mit dem zurückkehrenden Diffusionsterm identifiziert werden. Eine bisher übliche Normierung auf die Amplitude dieses Terms würde jedoch alle Skalen sprengen. So beschreibt der Anstieg der Diffusionsamplitude in dem Graphen in Realität eine in Relation dazu kleiner werdende Amplitude der Dunkelzustandssignatur bei zunehmender MetV Konzentration. (b) zeigt die mit der MetV Konzentration steigende PL-Intensität.

Bei der Interpretation der Daten lässt sich zunächst festhalten, dass bei einer Konzentration von 0,001 mM die angenommene, diffusionsbasierte Interaktion noch nicht ausreicht, um mit dem durch Photoreduktion erzeugten Dunkelzustand auf einer Zeitskala der maximalen Beobachtungszeit von etwa 1 ms zu interagieren. Ab einer Konzentration von 0,005 mM MetV treten dann zwei Effekte ein. Einerseits zeigt die Korrelation wieder einen Diffusions- und Dunkelterm und andererseits steigt auch die detektierte PL. MetV ist also in der Lage, den mit AscA erzeugten Dunkelzustand zu oxidieren, und ihn damit wieder in den Singulett-Grundzustand zu überführen. Da dies nun auf einer Zeitskala innerhalb der maximalen Beobachtungszeit passiert, zeigt die Korrelation auch wieder zwei voneinander getrennte Signaturen, die Diffusion und einen immer noch sehr stark ausgeprägten Dunkelzustand. Die gestiegene PL-Intensität ist damit ein Resultat beider Effekte.

Da durch die Reduktion des Dunkelzustands dessen Lebensdauer in die maximale Beobachtungszeit fällt, entsteht einerseits wieder das maximale Beobachtungsvolumen, und damit eine höhere Anzahl von gleichzeitig beobachtbaren Molekülen. Andererseits werden dadurch auch die hellen Abschnitte im Photonenfluss länger, sodass die insgesamt detektierte PL-Intensität steigt. Eine quantitative Parametrisierung dieser Aussagen ist vor allem im Bereich niedriger MetV Konzentrationen nicht praktikabel. In diesem Übergangsbereich, in dem der Dunkelzustand zunächst als verkürzte Diffusion und dann allmählich als exponentielle Signatur auftritt, ist die Wahl einer anzupassenden Funktion schwierig, bzw. die aus einer solchen Anpassung resultierenden Fehler zu groß, um daraus belastbare Werte extrahieren zu können. So lässt sich an dieser Stelle der Einfluss der steigenden MetV Konzentration als Oxidationsmittel über die immer schwächer ausgeprägte Dunkelzustandssignatur in der Evolution von  $g^{(2)}(\tau)$ , bzw. den stetigen Anstieg der PL-Intensität lediglich qualitativ beschreiben.

Anhand dieser qualitativen Beobachtungen können zumindest zwei wichtige Aussagen gezogen werden. Auch wenn die durch die Redoxpotentiale von AscA und Rh6G gegebene Wechselwirkung dieser beiden Komponenten theoretisch klar ist (vgl. Kapitel 2.2), wurde in dieser Arbeit bisher ohne weiteren experimentellen Nachweis angenommen, dass der durch die Interaktion zwischen AscA und dem  $S_1$ , bzw. dem  $T_1$  Zustand von Rh6G entstandene, langlebigere Dunkelzustand das Radikalanion von Rh6G ist. Daraus, dass dieser durch Interaktion mit dem Reduktionsmittel AscA bevölkerte Zustand mit dem Oxidationsmittel MetV wieder entvölkert werden kann, lässt sich experimentell schließen, dass die zu Grunde liegenden Prozesse

se Elektronentransferprozesse sind, und somit der involvierte Dunkelzustand mit dem Radikalanion zu identifizieren ist. Neben diesem Nachweis der Bildung des Radikalanions von Rh6G durch AscA zeigt dieser Datensatz auch die experimentelle Limitierung der diffusionsbasierten Fluoreszenzkorrelation. Für die Betrachtung geschlossener photokatalytischer Zyklen ist es notwendig, mit stabilisierten Dunkelzuständen zu arbeiten. Aus den oben gezeigten Datensätzen wird jedoch deutlich, dass quantitative Aussagen zu Lebensdauern oder der Effizienz von Be- und Entvölkerung solcher Zustände in Rh6G aufgrund der Überlagerung mit der Diffusionszeit durch den Fokus entweder gar nicht, oder nur in einem sehr eingeschränkten Umfang möglich sind.

Auch wenn obiger Datensatz in dieser Arbeit also eher als akademisches Beispiel zu verstehen ist, so veranschaulicht er doch zumindest die Bildung des Radikalanions von Rh6G durch AscA als Elektronendonator, den Schluss des photokatalytischen Kreislaufs mit MetV als Elektronenakzeptor, sowie die experimentelle Limitierung diffusionsbasierter Messungen. So ist es also nicht nur aus fundamentaler, sondern auch aus experimenteller Sicht sinnvoll, die weitere Betrachtung geschlossener photokatalytischer Redoxzyklen an einzelnen, immobilisierten Molekülen fortzuführen.

### **5.1.6 Zusammenfassung der Diffusions-FCS Experimente**

Zusammenfassend zeigt der erste Teil der experimentellen Ergebnisse, dass die Bildung und die Lebensdauer des Radikalanions von Rh6G mit Diffusions-FCS und gleichzeitigen TCSPC-Messungen detailliert nachvollzogen werden können. Mit diesen beiden Methoden kann die Rolle des ersten angeregten Singulett- und Triplett-Zustands auf die Bildung des Radikals bei unterschiedlichen Reduktionsmittelkonzentrationen, Lösemitteln und pH-Werten diskutiert werden. Der Einfluss unterschiedlicher Mechanismen auf die Radikalbildung entwickelt sich nicht trivial als Funktion der experimentellen Parameter und lässt sich nur schwer intuitiv vorhersagen. Die obigen Beobachtungen zeigen, dass bei niedrigen AscA Konzentrationen in Wasser zunächst der  $T_1$  Zustand von Rh6G als Ausgangszustand der Radikalbildung dient, wohingegen bei hohen AscA Konzentrationen auch der  $S_1$  Zustand dazu beiträgt. Es ist naheliegend, dass sich diese Abhängigkeit von der Donatorkonzentration aus der längeren Lebensdauer des  $T_1$  Zustands im Vergleich zum  $S_1$  Zustand ableiten lässt. Obwohl Triplett-Zustände daher also vor allem bei niedrigen Donatorkonzentrationen den Reduktionsprozess dominieren, kann davon ausgegangen werden, dass deren Einfluss bei hohen Donatorkonzentrationen sinkt. Wenn der  $S_1$  Zustand durch Reduktion gelöscht wird, sinkt auch die effektive Triplett-Population, wodurch die direkte Radikalbildung aus dem  $S_1$  Zustand an Gewicht gewinnt.

In diesem Zusammenhang lassen sich mit 3,8 ns und 2  $\mu$ s auch Vergleichswerte für die Lebensdauern des  $S_1$  und  $T_1$  Zustands in Wasser bei neutralem pH-Wert und unter Raumatmosphäre angeben. Werden die photophysikalischen Eigenschaften von Rh6G in Wasser und DMSO verglichen, so können eine  $S_1$  Lebensdauer von 3,3 ns und  $T_1$  Lebensdauer von 1,1  $\mu$ s in DMSO unter Raumatmosphäre als Vergleichswerte extrahiert werden. Die Abhängigkeit dieser Werte vom Lösemittel ist eng mit der Polarität und der Sauerstoffsättigung verknüpft. Aus dem direkten Vergleich von AscA und DIPEA als opfernde Elektronendonatoren in DMSO kann gefolgert werden, dass AscA bei niedrigeren Konzentrationen beginnt, ein Elekt-

ron an den  $T_1$  Zustand abzugeben als DIPEA. Obwohl DIPEA bei höheren Konzentrationen den  $S_1$  Zustand stärker löscht als AscA, ist die letztlich erreichte Radikalpopulation vergleichbar.

Die pH-Reihe von Lösungen mit Rh6G in Wasser zeigt, dass im basischen Regime die angeregten Zustände mit steigendem pH-Wert schrittweise gelöscht werden. Zunächst sinkt ab Werten von pH 10 die  $T_1$  Lebensdauer, bevor oberhalb von pH 12 auch die  $S_1$  Lebensdauer kürzer wird. Hier ist es wichtig zu unterstreichen, dass im sauren pH-Bereich sowohl der  $T_1$  Zustand als auch der  $S_1$  Zustand nicht beeinflusst werden. Weiterhin wird die pH-Reihe von Lösungen mit Rh6G und 10 mM AscA in Wasser diskutiert. Unter den gegebenen Bedingungen wird das Radikal sowohl aus dem  $S_1$  Zustand als auch aus dem  $T_1$  Zustand effektiv bevölkert. Dabei wird der  $S_1$  Zustand aufgrund der Protonierung von AscA unterhalb des pKs-Werts von pH 4,25 schwächer gelöscht. Dies deutet zwar zunächst darauf hin, dass ein Elektronentransfer unterbunden ist. Da jedoch die aus-Zeit nicht wie dann zu erwarten wäre auf den Wert der  $T_1$  Lebensdauer sinkt, wird das Radikal auch in diesem pH-Bereich gebildet. Zusätzlich dazu kann neben einer erhöhten Verweildauer in der Singulett-Mannigfaltigkeit sogar ein Anstieg der Radikallebensdauer beobachtet werden. Aus diesem Verhalten lässt sich nun schließen, dass im sauren pH-Bereich unterhalb von pH 4 alle Elektronentransferprozesse verlangsamt werden. Dies schließt sowohl die Bildung des Radikals aus der Singulett-Mannigfaltigkeit, also auch die Oxidation des Anions zurück in den Grundzustand des Moleküls ein. Der Umstand, dass letzterer Prozess mit einer Lebensdauer von 108  $\mu$ s doppelt so langsam ist wie die Radikalbildung, die im Mittel 54  $\mu$ s dauert, führt schließlich zu einer signifikanten Akkumulation des Radikalanions. Die bisher diskutierten Ergebnisse liefern daher also Anhaltspunkte dafür, wie auch in der organischen Synthese eine gesteigerte Population des Radikalanions erreicht werden kann.

Die abschließend in diesem Abschnitt präsentierten Daten zeigen zudem, inwiefern geschlossene photokatalytische Zyklen mit Diffusions-FCS untersucht werden können. Die dazu nötige Stabilisierung vor allem des reagierenden Radikalanions durch den Ausschluss von Sauerstoff als parasitären Oxidationspartner führt in Konsequenz zu einer stark eingeschränkten Beobachtungsdauer. Durch die Zugabe von MetV in die Probenlösung kann das zuvor durch AscA photokatalytisch gebildete Radikalanion wieder in den Grundzustand zurückgeführt werden. Sowohl die Evolution von  $g^{(2)}(\tau)$ , als auch die Abhängigkeit der gemessenen PL-Intensität, lassen qualitative Rückschlüsse auf die ablaufenden Prozesse zu. Gleichzeitig verdeutlichen die Datensätze die Limitierung von Diffusions-FCS bei der quantitativen Parametrisierung von Dunkelzuständen, deren Lebensdauer in der Größenordnung der zu erwartenden Diffusionszeit durch den Fokus liegt.

Auch aus diesen Gründen sind Einzelmolekülspektroskopie und zeitkorreliertes Photonenzählen nicht die offensichtlichsten oder gar meist genutzten Ansätze, um grundlegende Abläufe der chemischen Photokatalyse mechanistisch nachzuvollziehen. Dieser Abschnitt zeigt indes, dass ein quantitativer Einblick in Raten und Lebensdauern verschiedener Prozesse durchaus möglich ist. So können auch intuitiv schwer erfassbare Abhängigkeiten von Konzentrationen oder Reaktionsbedingungen aufgezeigt werden. Der nächste Schritt ist nun, die Limitierung von Diffusions-FCS auf eine Beobachtungsdauer von etwa 1 ms durch die Betrachtung im-

mobilisierter Moleküle aufzuheben, und Photonenkorrelation einzusetzen, um den gesamten eingangs erwähnten konPET-Zyklus *in situ* zu untersuchen. Das bedeutet, die Fluoreszenz des Farbstoffs nicht wie bisher durch spontanen Elektronenrücktransfer oder Oxidation mit Umgebungssauerstoff, sondern vielmehr durch die gezielte Interaktion mit einem chemischen Substrat wiederherzustellen.

## 5.2 Einzelmolekül-Photokatalyse mit Rhodamin 6G

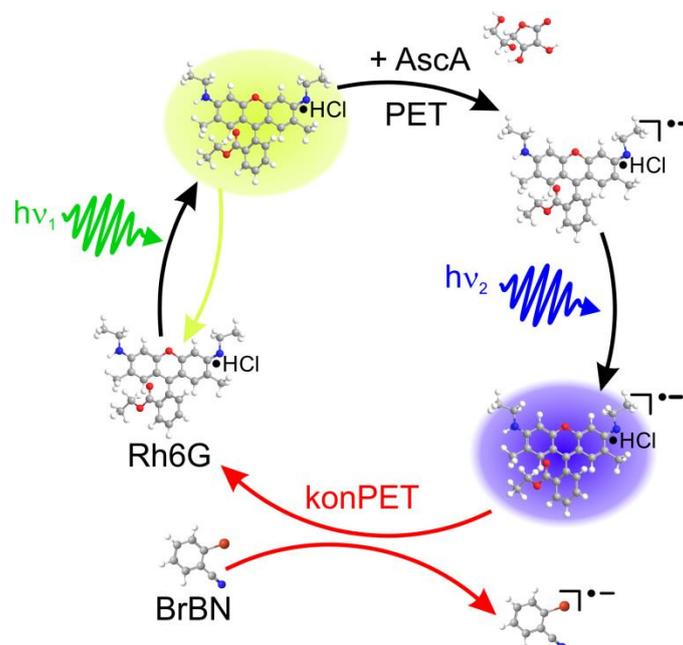
Die bisherigen experimentellen Ergebnisse haben sich damit auseinandergesetzt, von welchen Mechanismen die Bildung des Radikalanions in konkreten photokatalytischen Redoxreaktionen abhängt. Dieser Abschnitt befasst sich nun auch mit etwas fundamentaleren Überlegungen der Photochemie, deren Grundprinzip auf der Interaktion von Molekülen mit Licht basiert. Es steht außer Diskussion, dass die beteiligten Moleküle an sich dabei als chemische Substanzen betrachtet werden. Die Frage ist vielmehr, wie Licht im Kontext photochemischer Reaktionen als chemische Substanz verstanden werden kann. Plancks Quantisierungspostulat liefert dazu eine intuitive Metrik, die analog zur Avogadrokonstante die Teilchenanzahl mit einer effektiven Reaktion in Verbindung setzt. Es sollte also möglich sein, sich einen photokatalytischen Prozess vorzustellen, in dem ein einzelnes Molekül mit einem einzelnen Photon reagiert, wodurch eine neue Substanz gebildet wird. Ein immobilisiertes Rh6G Molekül dient dabei als Photokatalysator einer durch konPET angetriebenen Dehalogenierungsreaktion, in der ein erstes Photon die Bildung des Radikalanions induziert, und ein zweites Photon den Elektrontransfer zum chemischen Substrat auslöst. Der hier gewählte Ansatz untersucht nun direkt die Einzelphotonensynthese. Neben einem einzelnen Substratmolekül, sowie dem angeregten Farbstoffmolekül, das als Photokatalysator dient, sind also auch die individuellen Lichtquanten unverzichtbare Komponenten des konPET-Zyklus. Die Ergebnisse der nachfolgenden Experimente mit dem kurzlebigen angeregten Radikalanion lassen eine Diskussion darüber zu, ob der hier betrachtete konsekutive Elektronentransfer von Diffusion und interner Konversion limitiert wird, oder ob dazu eine Präaggregation von Katalysator und Substrat stattfinden muss. Die dazu präsentierten Daten befinden sich in der Veröffentlichung „Single-molecule photoredox catalysis“.[110]

In diesem Abschnitt wird zunächst das in den photochemischen Grundlagen bereits eingeführte Grundprinzip des konsekutiven photoinduzierten Elektronentransfers noch einmal aufgegriffen und sowohl aus einer eher photochemischen als auch aus einer photophysikalischen Sichtweise detaillierter veranschaulicht. Im Weiteren werden dann die konkreten Einzelmolekülexperimente an geschlossenen konPET-Zyklen präsentiert. Schließlich werden mit Kontrollmessungen und durch die Variation der Reaktionsparameter die Aussagen der Einzelmolekülexperimente verifiziert und weiter diskutiert.

### 5.2.1 Das Prinzip des konsekutiven photoinduzierten Elektronentransfers

Abbildung 5.11 zeigt ein prototypisches Modell davon, wie ein konsekutiver photoinduzierter Elektronentransfer in der organischen Photokatalyse benutzt wird. Absorbiert das Farbstoffmolekül Rh6G zunächst ein Photon der Energie  $h\nu_1$ , so wird ein angeregter Zustand gebildet. Wie in den photochemischen Grundlagen besprochen, ist für eine erste mechanistische Be-

trachtung des Systems eine Unterscheidung in angeregte Singulett- und Triplett-Zustände noch nicht zwingend notwendig. Der angeregte Zustand kann nun entweder radiativ in Form von Fluoreszenz zurück in den Grundzustand relaxieren oder durch Elektronentransfer aus einem Donator reaktiv in das Radikalanion überführt werden. Hier wird AscA als opfernder Elektronenspender benutzt.<sup>49</sup>



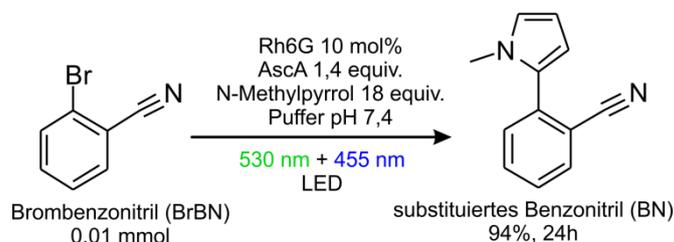
**Abbildung 5.11: Photochemisches Schema eines konsekutiven photoinduzierten Elektronentransfers.** Ein Rh6G Molekül wird von einem Photon der Energie  $h\nu_1$  angeregt und anschließend durch photoinduzierten Elektronentransfer (PET) mit AscA reduziert, wodurch das Radikalanion gebildet wird. Ein zweites Photon der Energie  $h\nu_2$  regt das Radikalanion an, wodurch ein weiterer photoinduzierter Elektronentransfer zum halogenierten chemischen Substrat 2-Bromobenzonitril (BrBN) stattfinden kann.

Das Radikalanion besitzt eine intrinsische Lebensdauer, nach der es wieder in den Grundzustand relaxiert, indem es das überschüssige, ungepaarte Elektron an die Umgebung abgibt. In welcher Form dies passieren kann, wird später in diesem Abschnitt diskutiert. Das Reduktionspotential des Radikalgrundzustands von -1 V reicht indes nicht aus, um einen gezielten Elektronentransfer zu chemischen Substraten zu vollziehen und dort stabile Bindungen aufzubrechen. Beispielhaft dafür sind die Halogenbindungen in Halogenaromaten, wie etwa 2-Bromobenzonitril (BrBN). Soll diese Bindung in einer Dehalogenierungsreaktion gebrochen werden, so erfordert dies ein Reduktionspotential von -1,9 V.[31,41,109]

Die zusätzliche Energie, um diese Reaktion in Gang zu setzen, wird bereitgestellt, indem das Radikal mit einem zweiten Photon der Energie  $h\nu_2$  angeregt wird, dessen Wellenlänge nun in Richtung des Absorptionsmaximums des Radikals verschoben ist. Wie bereits erwähnt, trägt das experimentell bestimmte Reduktionspotential des angeregten Rh6G Radikalanions

<sup>49</sup> In der Veröffentlichung wird, anders als hier, der Rh6G Grundzustand in seiner protonierten Form gezeigt. Bei den gegebenen Bedingungen bei pH 7,4 kann davon ausgegangen werden, dass das Molekül protoniert ist. Hier wird allerdings aufgrund der Konsistenz innerhalb der Arbeit die allgemeine Form beibehalten.

-2,4 V, womit es ausreichend groß ist, um eine Dehalogenierung zu ermöglichen. Die Absorption des zweiten Photons führt also in Kombination mit dem Elektronentransfer zu BrBN dazu, dass das Farbstoffmolekül wieder in den Grundzustand zurückgeführt wird. Dadurch wird schließlich der Fluoreszenzzyklus des Farbstoffmoleküls reaktiviert. Im abgebildeten Zyklus ist bereits angedeutet, dass es also Abschnitte in der Reaktion gibt, in denen Licht emittiert wird, und Abschnitte, die dunkel bleiben.

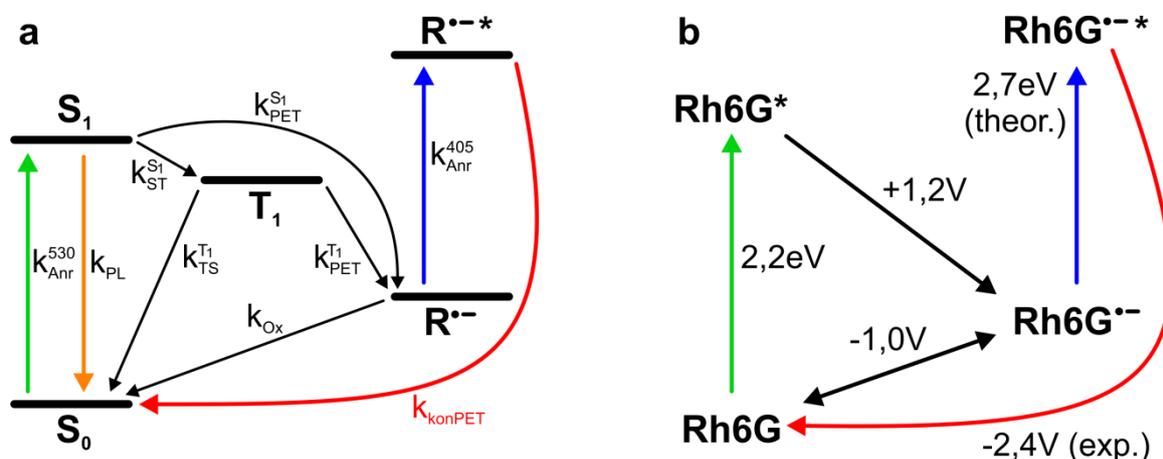


**Abbildung 5.12 C-H aromatische Substitution von 2-Brombenzonitril mit N-Methylpyrrol als Fangmittel.** Gezeigt ist das Schema der Reaktion in wässriger Lösung und auf synthetischer Skala. Die beteiligten Komponenten, Farbstoff, Substrat, Reduktions- und Fangmittel sind mit ihren Konzentrationen und Verhältnissen in der Lösung angegeben. Es wurde grünes ( $h\nu_1$ ) und blaues ( $h\nu_2$ ) LED Licht der angegebenen Zentralwellenlänge benutzt. Die Konversion von 94 % nach 24 h Reaktionszeit wurde durch Gas-Chromatographie ermittelt.

In Abbildung 5.12 ist die eben beschriebene konkrete Reaktion auf synthetischer Skala dargestellt. Bei der C-H aromatischen Substitution von 2-Bromobenzonitril in einer wässrigen Pufferlösung (PBS) wird eine Reaktionsmischung angesetzt, die Rh6G als Photokatalysator, AsCA als Reduktionsmittel, das chemisch umzusetzende Substrat BrBN, sowie N-Methylpyrrol als Fangmittel beinhaltet. Die von Indrajit Ghosh (AG König) durchgeführte Reaktion beschreibt die photoinduzierte Abspaltung des Bromid Ions vom Rest des Substratmoleküls. Die angegebenen Konzentrationsrelationen beziehen sich dabei auf die feste Ausgangskonzentration des Substrats BrBN. Das Fangmittel wird dabei benutzt, um die offene Bindung des Substratmoleküls zu schließen und damit das Produkt für Gaschromatographie sichtbar zu machen. Wie in der organischen Synthese üblich, wurden auch für diese Reaktion zwei LEDs mit den angegebenen Zentralwellenlängen als Lichtquellen benutzt. Die durch Gaschromatographie ermittelte Konversion nach einer Reaktionszeit von 24 h beträgt 94 %. Kontrollmessungen zu dieser Reaktion bestätigen das Bild, dass das Substrat nur bei der zusätzlichen Anregung mit blauem Licht umgesetzt wird.[110] Die zugehörigen Chromatogramme befinden sich im Anhang.

Obwohl also der konPET-Zyklus augenscheinlich zu einer konkreten Konversion auf der Skala typischer organokatalytischer Reaktionen führt, ist nicht klar, wie der Prozess der konsekutiven Photoanregung eines einzelnen Farbstoffmoleküls mikroskopisch abläuft. Neben der Tatsache, dass interne Konversion der effizienteste Prozess molekularer Dissipation von Energie ist, wird darüber hinaus angenommen, dass angeregte Radikalzustände ihren Energieüberschuss innerhalb von wenigen hundert Femtosekunden an die Umgebung abgeben.[80] Eine Energiedissipation auf solch einer Zeitskala würde eine diffusionsbasierte, intermolekulare Photoreaktion mit Sicherheit ausschließen.

Um nun den konPET-Mechanismus auf der Ebene eines einzelnen Moleküls und einzelner Photonen zu untersuchen, zeigen die nachfolgenden Daten die Ergebnisse konfokaler Fluoreszenzexperimenten mit an DNA immobilisierten Molekülen, so wie sie in Abschnitt 3.1.2 beschrieben wurden.



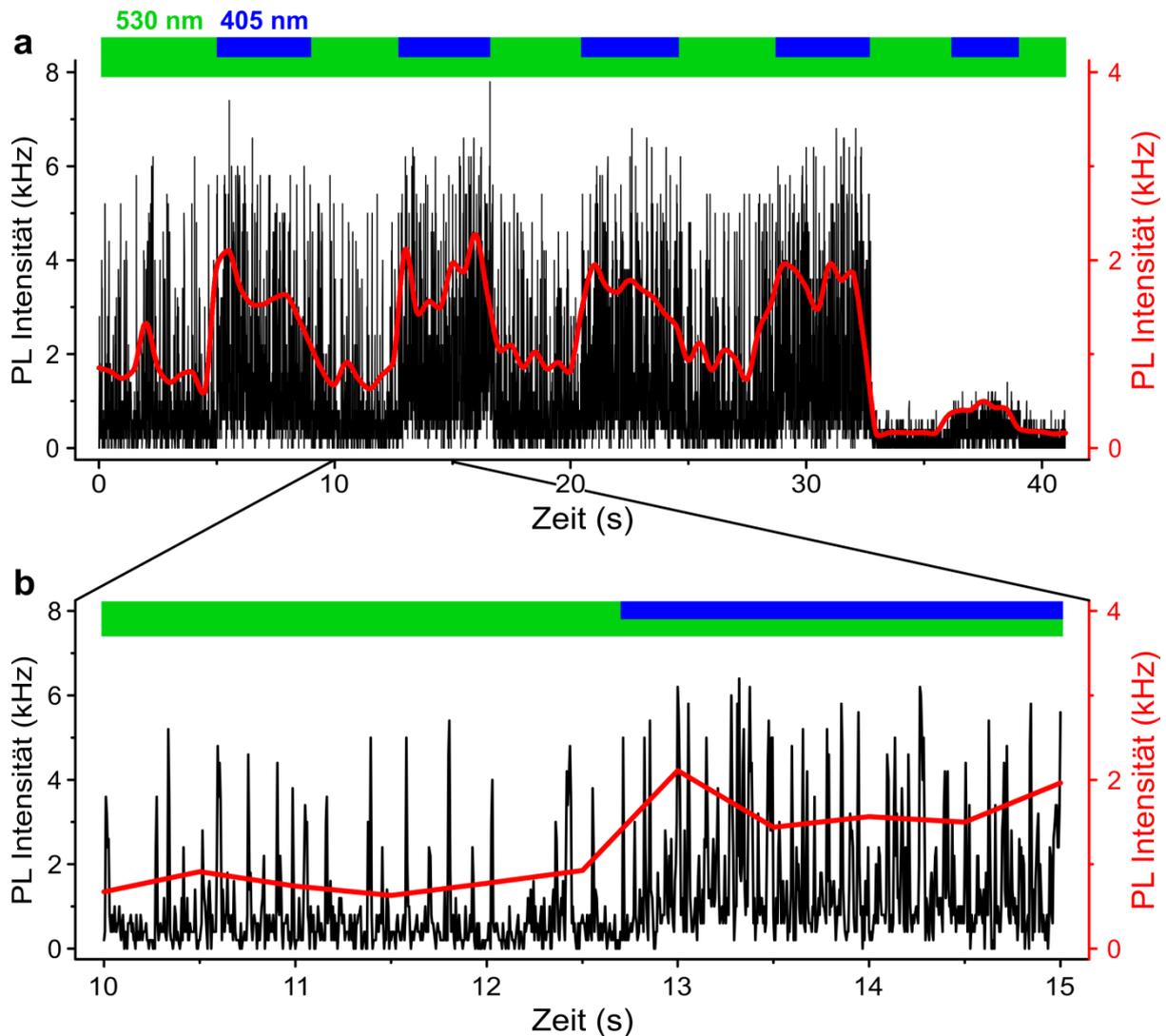
**Abbildung 5.13: Diagramm der Energieniveaus und Redoxpotentiale in Rh6G.** (a) beschreibt die möglichen Übergänge zwischen den angeregten Zuständen in Rh6G, wie etwa dem photoinduzierten Elektronentransfer (PET) und dem konsekutiven PET (konPET). (b) Redoxpotentiale zwischen den involvierten Zuständen von Rh6G.

Bevor auf die konkreten Messungen eingegangen wird, veranschaulicht Abbildung 5.13 (a) noch einmal den oben beschriebenen photochemischen Reaktionskreislauf aus der Sichtweise der Photophysik, indem alle involvierten Zustände und Übergänge von Rh6G in ein Jablonski-Diagramm so eingetragen werden, wie sie in den späteren Einzelmolekülexperimenten erscheinen. Kurz zusammengefasst wird bei der Anregung von Rh6G mit 530 nm Licht zunächst der  $S_1$  Zustand gebildet, wovon ein strahlender Übergang in den  $S_0$  Zustand stattfinden kann. Darüber hinaus kann das Molekül vom  $S_1$  Zustand aus durch Interkombination auch in den dunklen  $T_1$  Zustand übergehen. Der  $T_1$  Zustand relaxiert entweder über umgekehrte Interkombination zurück in den  $S_0$  Zustand oder wird durch Elektronentransfer reaktiv in den Radikalgrundzustand  $R^{\bullet\bullet}$  überführt. Durch Anwesenheit eines Elektronendonators kann das Radikalanion dabei ebenso vom  $S_1$  Zustand aus gebildet werden. Das Radikalanion rekombiniert nun entweder durch intrinsische Oxidation in den Grundzustand, oder wird durch Absorption eines weiteren Photons in den angeregten Anion Zustand  $R^{\bullet\bullet*}$  überführt. Von diesem Zustand aus kann schließlich ein Elektron zum chemischen Substrat BrBN abgegeben werden. Abbildung 5.13 (b) rekapituliert an dieser Stelle zur besseren Veranschaulichung der nachfolgend gezeigten Ergebnisse nochmals die in den photochemischen Grundlagen bereits diskutierten Redoxpotentiale der verschiedenen Zustände von Rh6G.

## 5.2.2 konPET-Zyklen im Einzelmolekülexperiment

Um zu testen, ob ein konPET-Zyklus an einem einzelnen Molekül nachzuverfolgen ist, wird im ersten Schritt das nicht weiter verarbeitete Fluoreszenzsignal eines immobilisierten Rh6G Moleküls in einer Probenlösung dargestellt. Die Reaktionsbedingungen sind nun im Vergleich

zur zuvor gezeigten synthetischen Reaktion im Wesentlichen lediglich dahingehend unterschiedlich, dass hier Laserlicht von 530 nm, sowie 405 nm zur Anregung benutzt wird, und auf das Fangmittel verzichtet werden kann, da die photokatalytische Aktivität ausschließlich anhand der Farbstofffluoreszenz detektiert wird. Auf die Wahl der konkreten Konzentrationen der Reaktanten AscA und BrBN wird später eingegangen. Die Konzentration des Photokata-



**Abbildung 5.14: Beispielfluoreszenz eines einzelnen Moleküls unter konstanter Anregung mit 530 nm und alternierender Anregung mit 405 nm.** Gezeigt wird die Fluoreszenz eines Moleküls in einer Lösung mit allen zum konPET-Prozess notwendigen Komponenten. Die Fluoreszenz erscheint in einer Abfolge von Spitzen. Die Intensität der Spitzen nimmt mit der zusätzlichen Anregung mit 405 nm nicht zu. Dies bedeutet, dass durch die Anregung mit 405 nm kein zusätzlicher Photozyklus in Gang gesetzt wird. Vielmehr steigt die Frequenz der Spitzen während der zusätzlichen Anregung. (a) zeigt die komplette zeitabhängige Fluoreszenz bei alternierender Anregung, mitsamt dem Bleichvorgang, um auch das Hintergrundsignal darzustellen. (b) zeigt einen vergrößerten Ausschnitt der Fluoreszenz, um das Verhalten bei zusätzlicher blauer Anregung zu verdeutlichen.

lysators in den betrachteten Experimenten lässt sich mit einem einzelnen Molekül in der gesamten Probenlösung angeben.

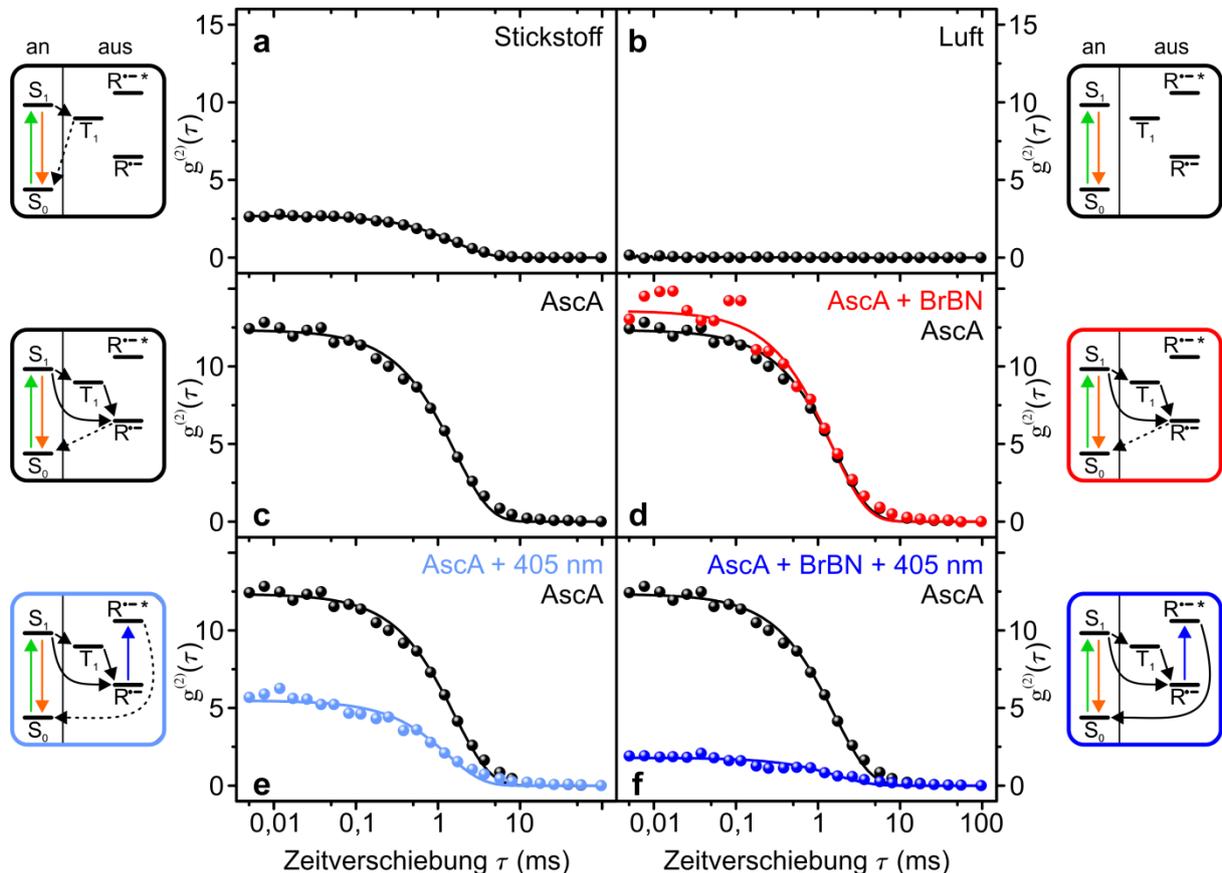
Abbildung 5.14 (a) zeigt die gesamte, in 5 ms Intervalle eingeteilte (schwarz), zeitabhängige PL eines beispielhaften einzelnen Rh6G Moleküls in der soeben charakterisierten Probenlösung. Hierbei wird das Molekül alternierend nur mit 530 nm, oder mit 530 nm und zusätzlich 405 nm angeregt. Die PL erscheint hier in Spitzen von etwa gleicher Höhe, die durch längere, dunkle Perioden voneinander getrennt sind. Die in rot überlagerte Kurve stellt die in Intervallen von 0,5 s gemittelte PL Intensität dar. Wenn nun das Farbstoffradikal durch 405 nm Licht angeregt wird, so steigt in diesen Perioden die Dichte der Spitzen, und die gemittelte Intensität verdoppelt sich. Die Höhe der einzelnen Spitzen bleibt indes annähernd konstant. Daraus lässt sich schließen, dass die Anzahl der vom Grundzustand des Farbstoffs absorbierten Photonen bei zusätzlicher blauer Anregung unverändert bleibt. Vielmehr verkürzt sich der dunkle Abstand zwischen den hellen Spitzen. Darüber hinaus zeigt die letzte Periode mit zusätzlicher 405 nm Anregung, wenn das betrachtete Molekül bereits geblichen ist, dass die größere gemittelte PL den gestiegenen Hintergrund übertrifft. Abbildung 5.14 (b) zeigt einen 5 Sekunden langen Ausschnitt der zeitabhängigen Fluoreszenz, der einen beispielhaften Übergang der alternierenden Anregung widerspiegelt. Dieser Ausschnitt verdeutlicht den Charakter des Photonenstroms mit hellen und dunklen Bereichen der molekularen Emission. Wie in Kapitel 4 erläutert, lässt sich dieses Blinkverhalten der Fluoreszenz nutzen, um charakteristische an- und aus-Zeiten zu bestimmen.

Ohne an dieser Stelle bereits konkrete Werte zu diskutieren, lässt sich anhand der zeitabhängigen PL-Spur bereits eine erste qualitative Aussage über die ablaufenden Prozesse treffen. Die hellen Bereiche der PL beschreiben die Zirkulation des Systems in der Singulett-Mannigfaltigkeit, und die dunklen Bereiche die Besetzung eines Dunkelzustands. Da in der betrachteten Probe AscA als Reduktionsmittel anwesend ist, kann davon ausgegangen werden, dass dieser Zustand das Radikalanion ist. So verdeutlichen schließlich die kürzer werdenden Abstände zwischen den hellen Spitzen der PL bei zusätzlicher blauer Anregung, dass in diesem Bereich die Lebensdauer des Radikalanions sinkt. Die Addition der 405 nm Anregung führt also zusammen mit der gleichzeitigen Anwesenheit des chemischen Substrats zu einem im Vergleich zur intrinsischen Relaxation beschleunigten, photoinduzierten Elektronentransfer, der das Farbstoffmolekül wieder in den Grundzustand, und somit in die helle Singulett-Mannigfaltigkeit zurückführt.

Sollen nun anhand genauerer Werte der an- und aus-Zeiten die jeweiligen Prozesse und Zustände näher quantifiziert werden, so ist eine direkte Auswertung einzelner PL-Spuren nicht zielführend. Wie bereits eingehend ausgeführt, beschränkt sowohl die Zeitauflösung der Darstellung blinkender Spuren als auch die zu erwartende Heterogenität zwischen ausgewählten Molekülen eine globale Betrachtung anhand von Beispielspuren. Aus diesem Grund wird nachfolgend die Fluoreszenzdynamik größerer Populationen von einzelnen Molekülen in systematisch ausgewählten Proben anhand der berechneten Fluoreszenzkorrelation parametrisiert und dargestellt. Die Vorgehensweise ist dabei analog zu der in Kapitel 4.2.

Abbildung 5.15 zeigt so die schrittweise und systematische Untersuchung des oben eingeführten konPET-Zyklus anhand der Evolution von  $g^{(2)}(\tau)$ . In (b) – (f) sind an die Korrelationsdaten einfach exponentiell abfallende Kurven angepasst, aus denen sich konkrete an- und aus-Zeiten  $\tau_{\text{an}}$  und  $\tau_{\text{aus}}$  extrahieren lassen. Indem  $\tau_{\text{an}}$  und  $\tau_{\text{aus}}$  aufsummiert werden, lässt sich an

dieser Stelle darüber hinaus aus diesen bereits bekannten Größen eine Einzelmolekül-Umsatzfrequenz  $UF_{EM} = 1/(\tau_{an} + \tau_{aus})$  berechnen. Diese Anzahl von Zyklen eines einzelnen Moleküls durch den Dunkelzustand beschreibt die obere Grenze der Umsatzfrequenz im Ensemble synthetischer Reaktionen.



**Abbildung 5.15: Konsekutive Beschreibung einer konPET-Reaktion durch die Fluoreszenzkorrelation bei verschiedenen Reaktionsbedingungen.** Die Graphen zeigen die Medianwerte der Korrelationsdaten von jeweils etwa 100 einzelnen, immobilisierten Molekülen zusammen mit angepassten monoexponentiellen Kurven. Die nebenstehenden Schemata veranschaulichen die für die Korrelationsdaten verantwortlichen Prozesse. (a) Rh6G Moleküle in Lösung unter Umgebungsatmosphäre. (b) Rh6G Moleküle in Lösung unter Stickstoff. (c) Rh6G in Lösung unter Stickstoff mit AscA als Reduktionsmittel. (d) wie (c) mit zugegebenem Substrat BrBN. (e) wie (c) mit zusätzlicher 405 nm Anregung. (f) wie (e) mit zugegebenem Substrat BrBN. Nur in (f) verschwindet die Dunkelzustandssignatur des Fluorophors durch den geschlossenen Einzelmolekül konPET-Zyklus fast vollständig.

In (a) sind zunächst die Korrelationsdaten einer mit Stickstoff gesättigten Probe in PBS Puffer unter 530 nm Anregung dargestellt. Unter diesen Bedingungen führt der regelmäßige Übergang der Farbstoffmoleküle in die Triplett-Mannigfaltigkeit zu einer wohldefinierten aus-Zeit, die ausschließlich die Triplett-Lebensdauer widerspiegelt. Die Übergänge in den Triplett sind in der Zeichnung neben den Daten veranschaulicht. Die extrahierten Parameter für diese Pro-

be sind  $\tau_{\text{an}} = 2,22 \pm 0,02$  ms,  $\tau_{\text{aus}} = 5,99 \pm 0,09$  ms und  $UF_{\text{EM}} = 123$  s<sup>-1</sup>. Der Triplett-Zustand kann durch molekularen Sauerstoff gelöscht werden, indem die Probenlösung der Umgebungsluft ausgesetzt wird. Dies führt dazu, dass das Farbstoffmolekül hauptsächlich zwischen dem Grundzustand S<sub>0</sub> und dem angeregten Zustand S<sub>1</sub> zirkuliert und Licht emittiert, ohne den T<sub>1</sub> Zustand längerfristig zu besetzen. So zeigt das in (b) aufgetragene Korrelationssignal keine Amplitude und bleibt flach. Die Situation in (a) und (b) entspricht dabei dem in Abbildung 4.4 diskutierten Beispiel für Einzelmolekül Fluoreszenzkorrelation.

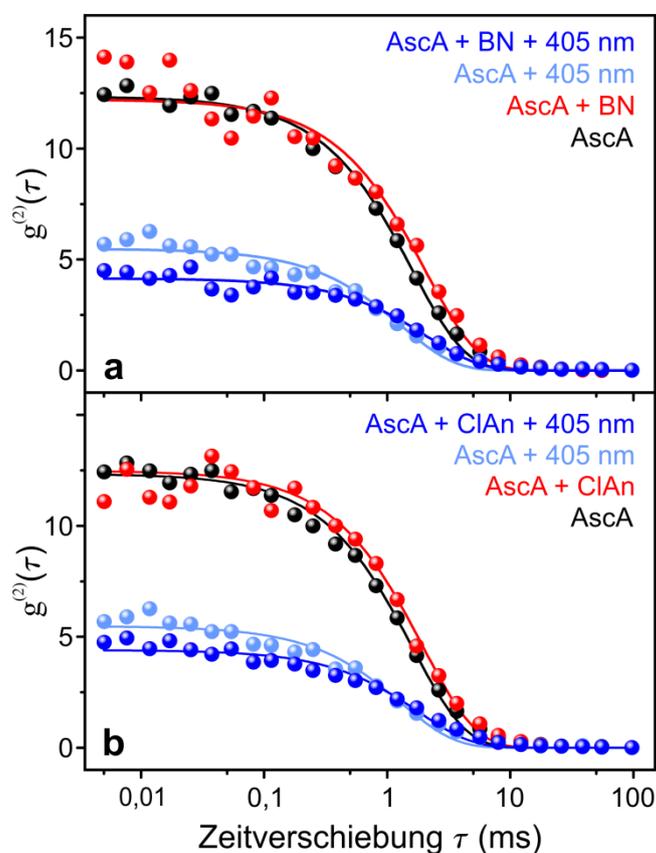
Um nun die molekulare Dynamik im Zusammenhang mit dem PET nachzuverfolgen, veranschaulichen die nachfolgenden Daten Experimente, in denen die Dunkelzustände stabilisiert sind, also unter Stickstoffatmosphäre. In (c) ist die Photonenkorrelation gezeigt, wenn AscA als Reduktionsmittel hinzugeführt wird. Die AscA Konzentration ist dabei in Anlehnung an die Ergebnisse der diffusionsbasierten Messungen mit 20 mM so gewählt, dass das entstehende Radikalanion effizient sowohl aus dem S<sub>1</sub> Zustand, als auch dem T<sub>1</sub> Zustand gebildet wird. Die molekulare Dynamik lässt sich nun durch  $\tau_{\text{an}} = 1,73 \pm 0,03$  ms,  $\tau_{\text{aus}} = 21,3 \pm 0,5$  ms und  $UF_{\text{EM}} = 44$  s<sup>-1</sup> parametrisieren. Wenn in (d) das chemische Substrat BrBN hinzugefügt wird, so hat dies vorerst keinen signifikanten Einfluss auf die Korrelation und die damit verbundenen Parameter. Im Gegensatz dazu beschleunigt die zusätzliche Anregung mit 405 nm Licht in Abwesenheit des Substrats die Deaktivierung des Radikalanions, sodass sich die charakteristischen Parameter zu  $\tau_{\text{aus}} = 8,4 \pm 0,3$  ms,  $\tau_{\text{an}} = 1,5 \pm 0,05$  ms und  $UF_{\text{EM}} = 100$  s<sup>-1</sup> verändern. Diese verkürzte Lebensdauer des Dunkelzustands kann dahingehend nachvollzogen werden, dass die intrinsische Rekombination des nun angeregten Radikalanions deutlich stärker ist als die des Radikalgrundzustands.

Der im letzten Schritt ausschlaggebende Effekt tritt jedoch ein, wenn beide zusätzlichen Reaktionsteilnehmer, BrBN Moleküle und blaue Photonen am Photokatalysator R<sup>-</sup> aufeinander treffen. Die Korrelationsamplitude in (f) verschwindet hier zwar fast komplett, allerdings lassen sich die charakteristischen Parameter noch zu  $\tau_{\text{an}} = 2,6 \pm 0,2$  ms,  $\tau_{\text{aus}} = 4,7 \pm 0,4$  ms und  $UF_{\text{EM}} = 137$  s<sup>-1</sup> bestimmen. In dieser Probe wird der komplette konPET-Zyklus durchlaufen, wodurch der zweite PET aus dem Radikalanion dessen Rückführung in den S<sub>0</sub> nochmals beschleunigt. Die in Anwesenheit des Substrats vom Katalysator zusätzlich vollzogenen 37 Photozyklen pro Sekunde sind somit ein Maß für die obere Grenze der Effizienz der Dehalogenierungsreaktion. Unter den gegebenen Reaktionsbedingungen dehalogeniert jedes einzelne Rh6G Molekül also 37 BrBN Moleküle in einer Sekunde. Würde man dieses Modellsystem auf die synthetische Reaktion von Abbildung 5.12 hochskalieren, so könnte die dort in 24 h erreichte Konversion bereits nach etwa 0,2 s erzielt werden.

### 5.2.3 Kontrollmessungen

Um die chemische Selektivität des mikroskopischen photokatalytischen konPET-Zyklus zu belegen, muss gezeigt werden, dass Substrate, die nicht dehalogeniert werden können, nicht zu einem beschleunigten Löschen des Dunkelzustands führen. Ein offensichtliches Material, das dahingehend getestet werden kann, ist Benzonitril (BN), da dies weitestgehend identisch mit dem zuvor benutzten Substrat ist, jedoch keine Halogenbindung besitzt, die gebrochen werden kann.

In Abbildung 5.16 (a) sind die Korrelationsdaten analog zu den Graphen in Abbildung 5.15 (c) – (f) dargestellt, wobei hier BN anstelle von BrBN als Substrat hinzugefügt wird. Wie zuvor zeigt die bloße Addition des Substrats keinen Einfluss auf die Korrelation (vgl. schwarz nur AscA mit rot AscA + BN). Die zusätzliche Anregung des Rh6G Radikalanions mit 405 nm Licht verkürzt die Lebensdauer des Dunkelizustands, indem dieser in den  $S_0$  Grundzustand überführt wird (vgl. hellblau AscA + 405 nm). Allerdings hat nun im Gegensatz zu Abbildung 5.15 (f) die Zugabe von BN als Substrat keine weitere Auswirkung auf die Korrelation, selbst wenn mit blauem Licht angeregt wird (vgl. dunkelblau AscA + BN + 405 nm). Daraus lässt sich schließen, dass das nicht halogenierte Substrat Benzozonitril nicht mit dem Photokatalysator wechselwirkt. Diese Folgerung ist wichtig, um sicherzustellen, dass das dehalogenierte Substrat in der realen Reaktion den weiteren photokatalytischen Zyklus nicht parasitär beeinflusst. Sobald das Bromidion vom Substrat BrBN abgespalten wurde, kann dies also ohne weitere Interaktion dissoziieren.



**Abbildung 5.16: Kontrollmessungen der Einzelmolekül Fluoreszenzkorrelation mit verschiedenen nichtreagierenden Substraten.** Die Graphen zeigen Korrelationsdaten und angepasste Kurven analog zu den vier verschiedenen Messpunkten in Abbildung 5.15 (c) – (f) mit (a) nicht halogeniertem Benzozonitril (BN) und (b) Chloranisol (ClAn) als zugegebenes Substrat.

Ein weiteres Substrat, das auch in konkreten synthetischen Reaktionen getestet wurde, um das Reduktionspotential des angeregten Radikalanions genauer einzuschränken, ist 4-Chloranisol (ClAn). Das Oxidationspotential dieses Substrats liegt bei  $-2,9$  V. Experimentell hat sich herausgestellt, dass dieser Wert zu hoch ist, um die Halogenbindung vom angeregten Radikalanion aus zu brechen. Abbildung 5.16 (b) zeigt, dass auch dieses Substrat, wie zuvor BN, keine

weiteren Auswirkungen auf die Korrelation mit und ohne 405 nm Anregung, und damit auf die Dynamik der beteiligten Zustände zeigt. Bei beiden Experimenten in Abbildung 5.16 wurde dabei die gleiche Substratkonzentration benutzt, wie zuvor in Abbildung 5.15.

Bei der bisherigen Beschreibung der Einzelmolekülexperimente wurde lediglich die Konzentration von AscA in der Probe explizit angegeben. Der Einfluss der übrigen Konzentrationen in der Probe, sowie der benutzten Anregungsleistungen wird nachfolgend gesondert diskutiert.

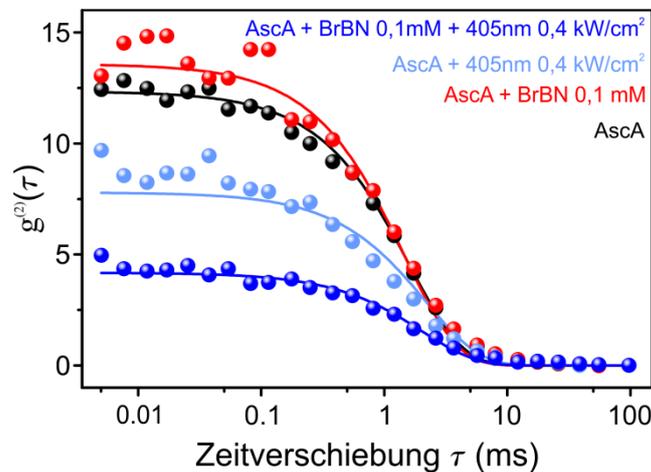
#### 5.2.4 Variation der Parameter

Wird, wie eingangs dieses Abschnitts erläutert, Licht als verbrauchbarer Reaktionsteilnehmer mit einer festen Konzentration in einem Photokatalysezyklus betrachtet, so ist der nächste Schritt unweigerlich die Überlegung, wie das Konzentrationsverhältnis aller beteiligter Komponenten Einfluss auf die gesamte Reaktion nimmt. Im oben betrachteten Einzelmolekülexperiment ist so also das globale Zusammenspiel von Photokatalysator, 530 nm Anregung, Reduktionsmittel, 405 nm Anregung, sowie dem chemischen Substrat zu berücksichtigen. Es ergibt sich also ein Parameterraum mit fünf Komponenten, die es zu untersuchen gilt. Die Katalysatorkonzentration ist dabei einfach mit einem Molekül fest anzugeben. Die Leistungsdichte der 530 nm Anregung von hier konkret  $2 \text{ kW/cm}^2$  ist, wie in den experimentellen Methoden beschrieben, ein fester, heuristisch optimierter Wert, um vergleichbare Ergebnisse zu erhalten. Die Parameterdimension der Reduktionsmittelkonzentration wurde bereits mit den zuvor gezeigten diffusionsbasierten Messungen erschlossen. Im Einzelmolekülexperiment werden mit den gewählten 20 mM AscA hier konkrete Ergebnisse daraus benutzt.

Um die Betrachtung des konPET-Zyklus nicht unnötig zu verkomplizieren, werden diese drei Größen als fixiert betrachtet. Das erste Ziel der oben präsentierten Experimente war es, zunächst alle involvierten Zustände und Übergänge des konPET-Zyklus für eine konkrete Reaktion nachzuvollziehen und zu quantifizieren. Daher ist auch die Wahl der Konzentration der beiden letzten Komponenten, also des 405 nm Lichts und von BrBN als Substrat, zunächst heuristisch, um alle Schritte hinreichend deutlich darstellen zu können. Die konkret gewählten Werte sind dabei eine 405 nm Anregungsleistung von ebenfalls  $2 \text{ kW/cm}^2$ , sowie eine BrBN Konzentration von 0,1 mM. Während der Experimente hat sich gezeigt, dass der Bereich dieser beiden Größen, in dem sinnvolle Ergebnisse extrahiert werden können, beschränkt ist. So ist es nicht möglich, den verbleibenden Parameterraum ähnlich wie bei der AscA Konzentration zu erschließen. Trotzdem werden an dieser Stelle zwei exemplarische Datensätze gezeigt, mit denen einerseits die logische Abhängigkeit der konPET-Reaktion von der 405 nm Anregungsleistung und der BrBN Konzentration, und andererseits der limitierende Schwellencharakter des Experiments verdeutlicht wird.

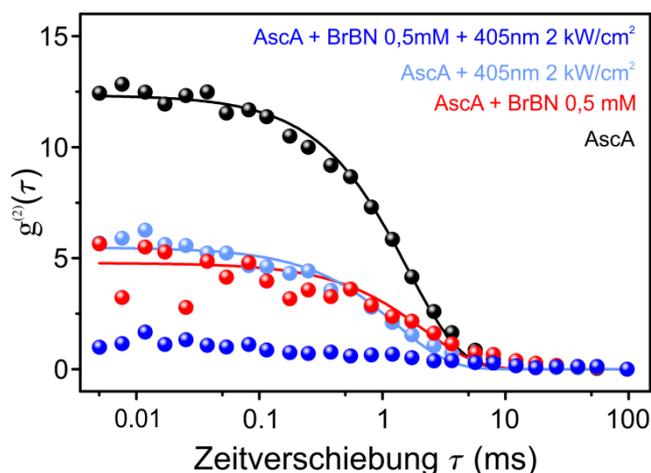
So zeigt Abbildung 5.17 zunächst die Ergebnisse einer Messreihe mit einer im Vergleich zu vorher reduzierten 405 nm Anregungsleistung. Konkret beträgt diese mit  $0,4 \text{ kW/cm}^2$  ein Fünftel des Ausgangsexperiments. Die Darstellung der Daten ist wieder analog zu der in Abbildung 5.15 (c) – (f). Die AscA und BrBN Konzentration bleiben dabei unverändert, sodass der schwarze und rote Datensatz dem in Abbildung 5.15 entsprechen. Während die Amplitude der Korrelation mit  $2 \text{ kW/cm}^2$  dort bei 5 liegt, steigt diese bei  $0,4 \text{ kW/cm}^2$  nun auf 7,5. Übertragen auf die charakteristischen Parameter ergeben sich so  $\tau_{\text{an}} = 1,64 \pm 0,06 \text{ ms}$ ,

$\tau_{\text{aus}} = 14,2 \pm 0,6$  ms und  $UF_{\text{EM}} = 63$  s<sup>-1</sup>. Vor allem die aus-Zeit ist also im Vergleich zu den zuvor gemessenen  $8,4 \pm 0,3$  ms deutlich länger. Dieser Trend bestätigt sich, wenn BrBN als Substrat hinzugefügt wird, und  $\tau_{\text{an}} = 2,5 \pm 0,1$  ms,  $\tau_{\text{aus}} = 10,5 \pm 0,5$  ms sowie  $UF_{\text{EM}} = 77$  s<sup>-1</sup> sind. Der Referenzwert für diese Messung beträgt  $\tau_{\text{aus}} = 4,7 \pm 0,4$  ms. Die jeweils angestiegene aus-Zeit lässt sich hier auf den Charakter der eingestrahlteten Photonen als verbrauchbarer Reaktionsteilnehmer zurückführen. So beeinflusst die Anzahl der absorbierbaren Photonen bei gleich bleibender Absorptionsrate die Zeitskala der Besetzung des angeregten Radikalzustands, und damit die Lebensdauer des Dunkelzustands. Der Datensatz spiegelt also den logisch zu erwartenden Zusammenhang wider, dass bei unveränderten Übergangsraten eine geringere zusätzliche Anregungsleistung zu einem späteren zweiten PET führt. Diese tendenzielle Betrachtung kann nicht systematisch ausgeweitet werden, da bei niedrigeren 405 nm Anregungsleistungen der Effekt nicht mehr detektiert werden kann, und bei höheren Leistungen der zusätzliche Hintergrund die detektierten Signale übersteigt, womit eine sinnvolle Korrektur nicht mehr möglich ist.



**Abbildung 5.17: Fluoreszenzkorrelationsdaten für Vergleichsmessungen mit verringerter 405 nm Anregungsleistung.** Der Graph zeigt Daten analog zu Abb. 5.14 (c) – (f) bei einer im Vergleich dazu fünffach verringerten 405 nm Anregungsleistung von  $0,4$  kW/cm<sup>2</sup>.

In Abbildung 5.18 sind die Ergebnisse der Messreihe aufgetragen, in der die BrBN Konzentration im Vergleich zu oben von  $0,1$  mM auf  $0,5$  mM erhöht wurde. Da hier die  $405$  nm Anregungsleistung unverändert bleibt, entsprechen nun die schwarzen und hellblauen Daten denen aus Abbildung 5.15. Es fällt auf, dass bereits die reine Anwesenheit von BrBN in der erhöhten Konzentration Auswirkungen auf die Korrelation, und damit die molekulare Dynamik der betrachteten Rh6G Moleküle hat. Die Amplitude der Korrelation reduziert sich von vorher etwa  $12,5$  auf nun  $5$ . Die charakteristischen Parameter sind dabei  $\tau_{\text{an}} = 2,6 \pm 0,2$  ms und  $\tau_{\text{aus}} = 13 \pm 1$  ms. Im Vergleich zu den zuvor bestimmten Werten von  $\tau_{\text{an}} = 1,55 \pm 0,06$  ms, und  $\tau_{\text{aus}} = 21,1 \pm 0,09$  ms wird also vor allem die aus-Zeit deutlich kürzer. Wird nun zudem mit  $405$  nm angeregt, so wird die Korrelation annähernd flach, sodass keine angepassten Parameter mehr extrahiert werden können. Das Verhalten, dass die Korrelationsamplitude mit zusätzlicher  $405$  nm sinkt, bestätigt allerdings den bisherigen Trend, dass sich dadurch die Lebensdauer des Dunkelzustands deutlich reduziert.



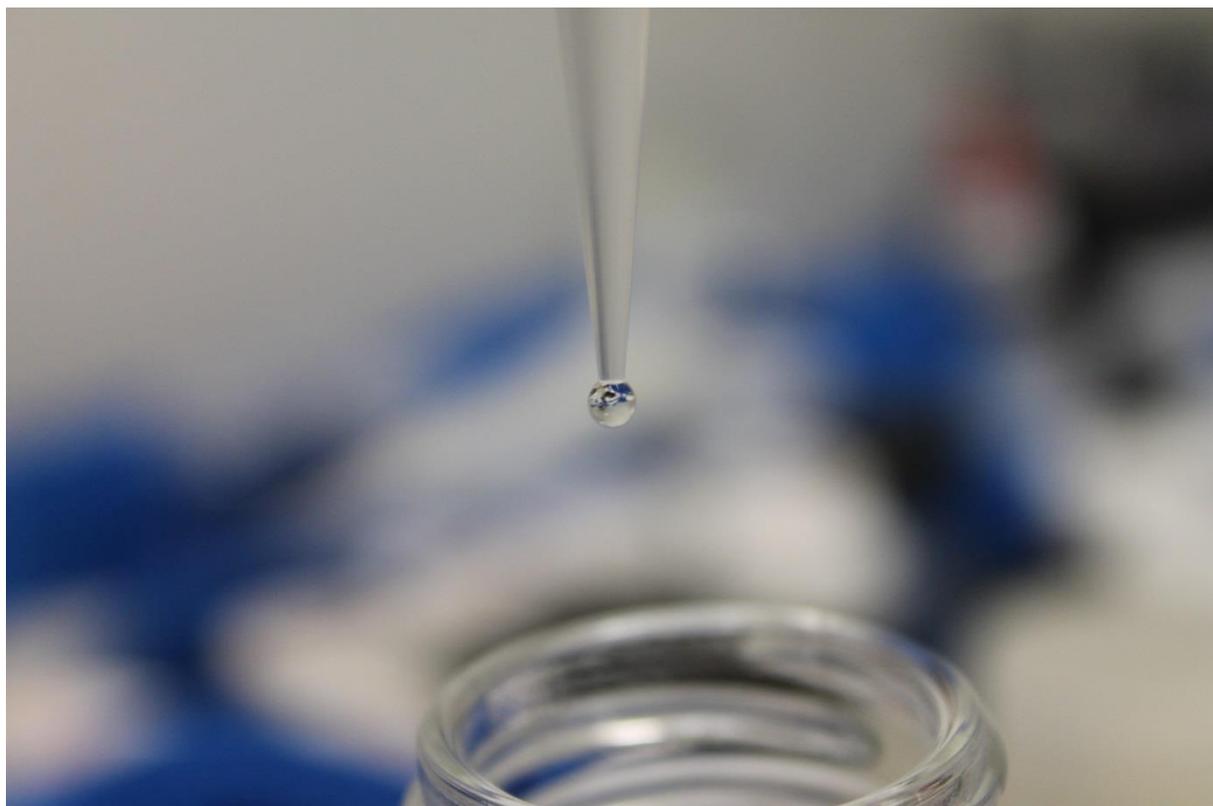
**Abbildung 5.18: Fluoreszenzkorrelationsdaten für Vergleichsmessungen mit erhöhter BrBN Konzentration.** Der Graph zeigt Daten analog zu Abbildung 5.15 (c) – (f) bei einer im Vergleich dazu fünffach erhöhten BrBN Konzentration von 0,5 mM. An die Daten des geschlossenen konPET-Zyklus (dunkelblau) lässt sich eine monoexponentielle Kurve nicht mehr sinnvoll anpassen.

Die Tatsache, dass bei erhöhter Konzentration von BrBN bereits ohne weitere Anregung des Radikals Einfluss auf dessen Dynamik nimmt, verhindert, dass eine aussagekräftige Konzentrationsreihe des Substrats durchgeführt werden kann. Zum Grund dieser Interaktion kann an dieser Stelle nur spekuliert werden. So kann es sich dabei, ähnlich zum Verhalten in Abbildung 5.5, um Stoßprozesse handeln, die zu einer schnelleren Relaxation des Radikalanions führen.

### 5.2.5 Zusammenfassung der Einzelmolekülexperimente

Der hier demonstrierte Einzelmolekül konPET-Zyklus stellt letztendlich ebenso eine chemische Reaktion mit einzelnen Photonen dar. Die Absorption des ersten Photons mit 530 nm Wellenlänge führt in Kombination mit einem Reduktionsmittel zur Bildung des für die weitere Reaktion ausschlaggebenden, photokatalytischen Zustands, nämlich dem Radikalanion. Von diesem Zustand aus kann dann durch die Absorption eines zweiten Photons mit 405 nm Wellenlänge und die gleichzeitige Interaktion mit dem Substrat die eigentliche chemische Zielreaktion in Gang gesetzt werden, indem durch PET gezielt eine Bindung gebrochen wird. Ein aus mechanistischer Sicht reizvoller Aspekt der gezeigten Einzelmolekül- und Einzelphoton-Doppelanregung ist die Möglichkeit, nicht nur die Bildung und Lebensdauer verschiedener Zustände zeitaufgelöst anhand der detektierten Fluoreszenz darstellen zu können. So zeigen die drei präsentierten Messreihen, dass Einzelmolekülfluoreszenzkorrelation an dem hier gewählten Modellsystem zwar nur in einem begrenzten Maß eine systematische Untersuchung des Parameterraums zulässt. Nichtsdestotrotz liefert vor allem der in Abbildung 5.15 gezeigte Datensatz einen zeitaufgelösten Einblick in die Dynamik des Katalysatormoleküls, und damit auch der gesamten katalytischen Reaktion, der in dieser Art nur auf einzelmolekularer Ebene zugänglich ist. Da die Größenordnungen der zu erwartenden Lebensdauern und Übergangsraten von Farbstoff zu Farbstoff durchaus unterschiedlich sind, ist es nicht auszuschließen, dass durch die Wahl anderer Katalysatormoleküle auch eine ausgedehntere Untersuchung des gesamten Parameterraums der jeweiligen Reaktionsteilnehmer, auch auf der Ebene einzelner Moleküle, möglich ist.





## **6 Zusammenfassung der wichtigsten Grundlagen, Aspekte und Ergebnisse**

Dieses Kapitel fasst noch einmal die wichtigsten Grundlagen, Aspekte und Ergebnisse der bisherigen Abschnitte zusammen, um auf dieser Basis im nächsten Kapitel eine abschließende Diskussion stattfinden zu lassen.

Diese Arbeit befasst sich damit, den Prozess des konsekutiven photoinduzierten Elektronentransfers (konPET) auf der Ebene einzelner Moleküle, schrittweise mechanistisch nachzuvollziehen. Der konPET-Prozess beschreibt dabei einen Ansatz der organischen Synthese, mit dem es möglich ist, den Anwendungsbereich von Photoredoxkatalyse mit organischen Farbstoffen über die energetische Limitierung der Absorption von nur einem Photon hinaus weiterzuentwickeln.[6,31] Neben der energetischen Einschränkung, die damit erweitert wird, bildet konPET ebenso einen Baustein dazu, organische Photokatalyse mit teuren und seltenen Übergangsmetallkomplexen zu ersetzen.[17,162] In seinem Grundprinzip beruht konPET darauf, dass der durch Absorption eines ersten Photons und Interaktion mit einem Elektronendonator entstandene Radikalzustand mit einem weiteren Photon inkohärent angeregt werden kann. Im angeregten Zustand besitzt das organische Radikalanion dann genug chemische Energie, um durch einen zweiten Elektronentransfer energetisch hoch liegende Halogenbindungen in Halogenaromaten photoinduziert zu brechen (vgl. Abbildung 5.11, Abbildung 5.12). Mit diesem photochemischen Prozess nähert sich konPET dem biologischen Vorbild des Z-Schemas der Photosynthese an.

Ein Beispiel für einen organischen Farbstoff, der sich für die Anwendung innerhalb des konPET-Mechanismus eignet, ist der in dieser Arbeit näher untersuchte Xanthenfarbstoff Rhodamin 6G (Rh6G). Da dieser Farbstoff in der Wissenschaft sehr weit verbreitet ist,[37] sind die für die Anwendung in der Photoredoxkatalyse ausschlaggebenden photophysikalischen und photochemischen Parameter, wie etwa die Absorptionsspektren und Redoxpotentiale der verschiedenen Zustände, größtenteils bekannt. Die wichtigsten Punkte sind dabei, dass das Absorptionsspektrum des reduktiv gebildeten, stabilen Radikals deutlich von dem des Grundzustands getrennt ist. Die Spektren mit Maxima bei etwa 420 nm, sowie etwa 530 nm zeigen einerseits, dass das Radikalanion selektiv vom Grundzustand angeregt werden kann. Und andererseits, dass durch die hypsochrome Verschiebung ins Blaue ein deutlicher Gewinn an chemischer Energie zu erwarten ist (vgl. Abbildung 1.1).[31]

Um den gesamten konPET-Prozess in all seinen Schritten nachzuvollziehen und zu verstehen, wird hier die experimentelle Methode der Fluoreszenzkorrelation angewandt. Fluoreszenzkorrelation (FK) ist dabei eine Auswertemethode der konfokalen Fluoreszenzmikroskopie, mit deren Hilfe die photophysikalische und photochemische Dynamik eines Katalysatormoleküls mit der zeitlichen Dynamik dessen Einzelphotonenemission verknüpft wird. Als konkrete Observable dient dazu ausschließlich die zeitliche Korrelation des emittierten Photonenstroms. Die FK liefert dabei einen kleinen, aber aussagekräftigen Parametersatz, mit dem die Lebensdauern und Übergänge zwischen verschiedenen molekularen Zuständen, wie etwa dem angeregten Singulett, Triplett oder dem Radikalanion quantifiziert werden können. Dieses Prinzip basiert letztlich darauf, dass das Katalysatormolekül in der Singulett-Mannigfaltigkeit einen auf der Mikrosekunden-Zeitskala konstanten Fluss an Photonen emittiert. Dieser wird durch dunkle Bereiche unterbrochen, sobald das Molekül in einen nicht emittierenden Triplett- oder Radikalzustand übergeht (vgl. Kapitel 4).

Im Rahmen der FK wird auf zwei verschiedene experimentelle Anordnungen zurückgegriffen. In der diffusionsbasierten FK bewegen sich die betrachteten Moleküle frei durch den Anregungsfokus (vgl. Kapitel 3). Die Konzentration des Photokatalysators in der Lösung ist dabei so niedrig, dass die Dynamik der Photolumineszenz (PL) einzelner Moleküle aufgelöst werden kann. Da auf diese Art und Weise innerhalb eines relativ kurzen Zeitraums Informationen über sehr viele betrachtete Moleküle gesammelt werden können, eignet sich diese Herangehensweise besonders dazu, den Einfluss bestimmter Reaktionsparameter systematisch zu quantifizieren. So kann beispielsweise die Wechselwirkung des Reduktionsmittels mit den angeregten Zuständen des Photokatalysators und die Bildung des Radikalanions über mehrere Größenordnungen der Donatorkonzentration hinweg untersucht werden. Die experimentelle Limitierung dieser Methode liegt darin, dass der zeitliche Rahmen, in dem molekulare Dynamik aufgelöst werden kann, von der Diffusionszeit der Partikel durch das Anregungsvolumen begrenzt wird. Hier, in dieser Arbeit beträgt diese Zeit etwa 1 ms, wodurch es nicht möglich ist, damit die Lebensdauer stabilisierter Triplett- oder Radikalzustände zu parametrisieren. So finden die diffusionsbasierten Messungen allesamt unter Raumatmosphäre statt, wodurch Sauerstoff als effizienter Oxidationspartner des Radikalanions auftritt.

Um diesen systematischen Engpass der Beobachtungszeit zu überwinden, werden neben den diffusionsbasierten Messungen auch Experimente an einzelnen immobilisierten Molekülen

durchgeführt. Aufgrund dessen, dass die Katalysatormoleküle nun über einen DNA-Doppelstrang an die Oberfläche eines Mikroskopie Objektträgers fixiert sind, können diese so lange beobachtet werden, bis sie schließlich bleichen (vgl. Kapitel 3). In den Messungen dieser Arbeit passiert dies auf einer Skala von mehreren 10 Sekunden. Dadurch lassen sich alle relevanten molekularen Dynamiken im Photonenstrom einzelner Moleküle auflösen. Diese sind etwa die Emission einzelner Photonen aus dem angeregten Singulett auf der Skala mehrerer Nanosekunden, oder die Lebensdauer des unter Stickstoff stabilisierten Radikalanions in der Größenordnung mehrerer 10 Millisekunden. So ermöglicht diese Methode, dass photokatalytische Reaktionen an einzelnen, separierten Molekülen im Bild einzelner Photonen durchgeführt und mechanistisch parametrisiert werden können. Die Nachteile der Betrachtung über DNA-Stränge immobilisierter Moleküle sind einerseits, dass wegen der DNA in einer auf pH 7,4 gepufferten wässrigen Lösung gearbeitet werden muss. Andererseits ist es relativ zeitaufwändig, bis durch die Vermessung größerer Populationen repräsentative Aussagen über die Gesamtheit einer Probe gewonnen werden können. Ansätze innerhalb dieser Arbeit, Rh6G über weitere Mechanismen auch in organischen Lösemitteln zu immobilisieren, sind gescheitert. Das dazu verwendete Protokoll befindet sich im Anhang. Wie später diskutiert wird, könnte eine erfolgreiche Immobilisierung in organischen Lösemitteln den Anwendungsbereich von Einzelmolekülexperimenten innerhalb der organischen Synthese noch einmal deutlich erweitern (vgl. Kapitel 7.4).

So wie sich die Experimente dieser Arbeit durch zwei verschiedene Herangehensweisen unterscheiden, sind auch deren Ergebnisse in zwei Blöcke aufgeteilt, die logisch miteinander zusammenhängen und aufeinander aufbauen. Der erste Teil des experimentellen Bereichs beginnt damit, die photoreduktive Bildung und die Lebensdauer des Rh6G Radikalanions im konPET-Zyklus mit diffusionsbasierten Messungen genauer zu untersuchen. Das Ziel ist es dabei, den Einfluss verschiedener Reduktionsmittel, Lösemittel, sowie des pH-Werts in Wasser auf die Bevölkerung des Radikalanions aus den angeregten Zuständen von Rh6G nachzuvollziehen und zu verstehen. Konkret werden Ascorbinsäure (AscA) und Diisopropylethylamin (DIPEA) als Reduktionsmittel, sowie Dimethylsulfoxid (DMSO) und Wasser als Lösemittel verwendet. Die Photoanregung des Rh6G Grundzustands erfolgt dabei mit 530 nm Laserlicht. Es wird gezeigt, dass das Radikal abhängig von der Donatorkonzentration zunächst aus dem Triplett, und bei höheren Konzentrationen aus dem angeregten Singulett gebildet wird (vgl. Abbildung 5.3). Im Zusammenhang mit lösemittelabhängigen Messungen lassen sich darüber hinaus konkrete Lebensdauern der einzelnen molekularen Zustände extrahieren (vgl. Abbildung 5.5). Diese werden später in der Diskussion im Kontext weiterer aktueller Arbeiten zu Rh6G und den Mechanismen radikalbasierter Photokatalyse detaillierter betrachtet (vgl. Kapitel 7.2).

pH-Wert abhängige Messungen zeigen, dass die angeregten Zustände von Rh6G im Basischen schrittweise gelöscht werden (vgl. Abbildung 5.6). Aus diesem Grund beschränkt sich die weiterhin durchgeführte Untersuchung der Bildung und der Lebensdauer des Radikalanions auf den neutralen und sauren pH-Bereich. Dazu werden Proben mit einer festen AscA Konzentration vermessen, sodass die Einflüsse des pH-Werts eindeutig von den zuvor betrachteten Einflüssen des Reduktionsmittels getrennt werden können. Die AscA Konzentration ist dabei mit 10 mM so gewählt, dass das Radikal effizient aus beiden angeregten Zustän-

den gebildet wird (vgl. Abbildung 5.7). Wird der pH-Wert nun variiert, so zeigt sich zunächst, dass dieser im neutralen Bereich zwischen pH 5 und pH 9 keinen Einfluss auf die Radikalbildung nimmt.

Obwohl unterhalb von pH 4,25 AscA protoniert wird, und somit die Effizienz des Elektronentransfers abnimmt, kann weiterhin die Bildung des Radikalanions beobachtet werden. Neben dem aus der PL-Lebensdauer von Rh6G ersichtlichen Einfluss des pH-Werts auf AscA als Reduktionsmittel zeigt sich, dass im sauren pH-Bereich alle Elektronentransferprozesse in und aus den molekularen Zuständen von Rh6G verlangsamt werden. Dies schließt sowohl die Bildung des Radikalanions durch Photoreduktion mit AscA, als auch dessen Oxidation zurück in den Grundzustand ein. Da letzterer Prozess mit einer Steigerung der Radikallebensdauer um etwa 100 % auf bis zu 108  $\mu$ s etwa doppelt so lange dauert wie die Radikalbildung selbst, führt dies zu einer signifikanten Akkumulation des Radikals.

Diese Experimente tragen damit einerseits dazu bei, das Verständnis der Bildung des Radikalanions aus Singulett- und Triplett-Zuständen zu erweitern. Es wird deutlich, dass abhängig von der gewählten Reaktionsumgebung beide Spezies zu einer Bildung des Radikals führen können. Andererseits wird ebenso gezeigt, wie die Methoden der Einzelmolekülspektroskopie dazu beitragen können, die Radikalpopulation und damit auch die Effizienz innerhalb der organischen Synthese zu steigern. Es wird deutlich, dass der pH-Wert als gut kontrollierbarer Parameter innerhalb einer Reaktion deutlichen Einfluss sowohl auf die beteiligten Zustände, als auch auf den Elektronentransfer in Redoxreaktionen hat.

Die abschließenden diffusionsbasierten Messungen zeigen in einem ersten Ansatz, wie ein geschlossener photokatalytischer Redoxzyklus mit Hilfe von Fluoreszenzkorrelation nachvollzogen werden kann (vgl. Kapitel 5.1.5). Dabei wird AscA als Reduktionsmittel und Methylviologen (MetV) als Oxidationsmittel verwendet. Die in diesem Kapitel gezeigten Experimente verdeutlichen einerseits, wie die Evolution der Fluoreszenzkorrelation benutzt werden kann, um an dieser Stelle zumindest qualitative Aussagen zu ziehen. So wird deutlich, dass das zuvor durch AscA photoreduktiv gebildete Radikalanion durch sukzessive Zugabe von MetV wieder in den molekularen Grundzustand überführt wird. Andererseits zeigen die dortigen Beispiele auch klar die Limitierung diffusionsbasierter Messungen, wenn damit stabilisierte Dunkelzustände untersucht werden sollen. Da deren Lebensdauer die maximale Beobachtungszeit innerhalb der Diffusion durch den Anregungsfokus übersteigt, sind quantitative Aussagen über deren Dynamik so nicht möglich. Allerdings ist es letztlich notwendig, stabilisierte Dunkelzustände zu betrachten, um den kompletten konPET-Zyklus schrittweise nachvollziehen zu können. Damit sind die gezeigten Datensätze sowohl eine intrinsische Motivation für, als auch das experimentelle Bindeglied zu den Messungen an immobilisierten Molekülen.

Im zweiten experimentellen Block werden daher einzelne, jeweils an einem DNA-Doppelstrang immobilisierte Rh6G Moleküle in einer auf pH 7,4 gepufferten, wässrigen Lösung vermessen. Hier wird nun der komplette konPET-Zyklus schrittweise auf der Ebene einzelner Moleküle, und im Bild der Absorption und Emission einzelner Photonen nachvollzogen und parametrisiert. Die Ergebnisse der vorhergehenden Messungen dienen dabei als Grundlage, um geeignete Parameter für die Bildung des Radikalanions zu finden. So wird

fortan bei einer festen AscA Konzentration von 20 mM gearbeitet, bei der das Radikal effizient gebildet wird.

In einem beispielhaften Datensatz wird zunächst gezeigt, dass sich die komplette molekulare Dynamik des konPET-Prozesses anhand der PL eines einzelnen Moleküls darstellen und qualitativ verstehen lässt (vgl. Abbildung 5.14). In diesem Experiment wird Rh6G mit 530 nm Laseranregung und AscA photoreduktiv in das Radikalanion überführt. Dieses wird dann in alternierenden Phasen zusätzlich mit 405 nm Laserlicht angeregt. Dadurch kann speziell die chemische Selektivität des konPET-Prozesses hinsichtlich der zusätzlichen Anregung des Radikals dargestellt werden. Wie die komplette Dynamik über den qualitativen Ansatz der Beobachtung der PL hinaus veranschaulicht und parametrisiert werden kann, zeigt sich in der Evolution der berechneten Fluoreszenzkorrelation (vgl. Abbildung 5.15). Aus der Amplitude und dem Abfall der Korrelation wird zunächst deutlich, wie der Triplet unter Stickstoffatmosphäre auf eine Lebensdauer von etwa 6 ms stabilisiert werden kann. Wird AscA zur Probe hinzugegeben, so manifestiert sich der im Vergleich dazu langlebigere Radikalzustand in einer gestiegenen Korrelationsamplitude. Die intrinsische Lebensdauer des Radikalanions unter den gegebenen experimentellen Bedingungen beträgt dabei etwa 21 ms. Wie dieser Wert im Kontext der Lebensdauern der weiteren molekularen Zustände von Rh6G zu verstehen ist, wird später innerhalb einer breiteren Diskussion betrachtet (vgl. Kapitel 7.3).

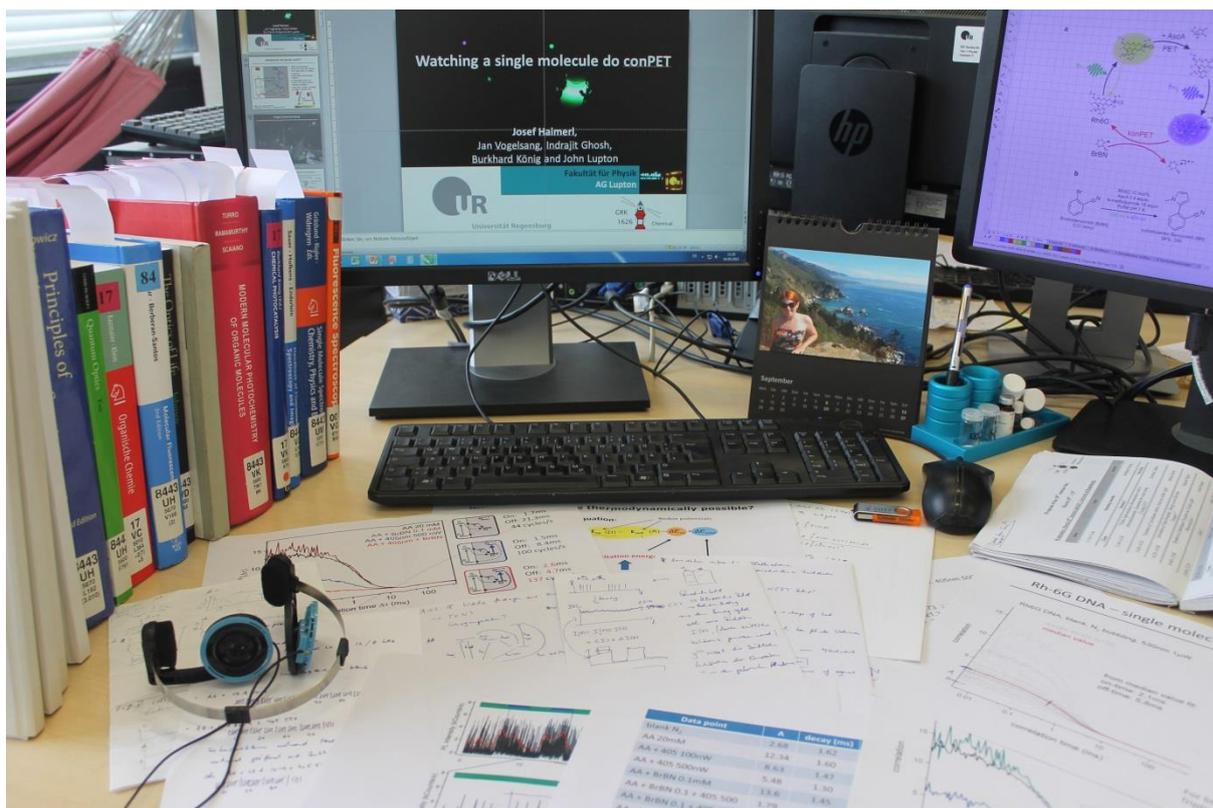
Ausgehend davon kann untersucht werden, wie sich die Anwesenheit eines chemisch umzusetzenden Substrats, sowie die zusätzliche Anregung des Radikalanions, bzw. die Kombination aus beidem, auf die gemessene Lebensdauer des Dunkelzustandes auswirkt. Diese Lebensdauer lässt schließlich Rückschlüsse auf die Effizienz des Oxidationsschritts zurück in den Grundzustand zu. Dabei zeigt sich zunächst, dass 2-Bromobenzonitril (BrBN), als beispielhaftes chemisches Substrat aus der Gruppe der Halogenaromaten nicht mit dem Radikalgrundzustand reagiert. Wird dieser zusätzlich mit 405 nm Laserlicht angeregt, so verringert sich die beobachtete Lebensdauer des Dunkelzustands auf etwa 8 ms. Damit wird deutlich, dass die Rückoxidation in die Singulett-Mannigfaltigkeit aus dem angeregten Radikalanion deutlich effektiver verläuft als zuvor aus dem Radikalgrundzustand.

Der für den konPET-Prozess ausschlaggebende Schritt lässt sich schließlich beobachten, wenn die Anwesenheit von BrBN sowie die zusätzliche Anregung des Radikalanions mit 405 nm Laserlicht kombiniert werden. Die Lebensdauer des Dunkelzustandes sinkt dabei auf etwa 5 ms. Dies bedeutet, dass die Regeneration des molekularen Grundzustands, und damit der zweite Elektronentransferschritt, weiter beschleunigt wird, wenn das angeregte Radikal mit dem chemischen Substrat reagieren kann. So wird deutlich, dass die im Rahmen dieser Arbeit gezeigte synthetische Modellreaktion auch auf einzelmolekularer Ebene nachvollzogen werden kann. Die Kontrollmessungen bestätigen dabei die chemische Selektivität des Elektronentransfers bezüglich passender Substrate, die aus dem angeregten Radikalzustand reduziert werden können (vgl. Abbildung 5.16).

Die abschließenden Experimente dieser Arbeit befassen sich mit der tendenziellen Variation der beiden Reaktionsparameter des radikalbasierten Schritts von konPET (vgl. Abbildung 5.17, Abbildung 5.18). So zeigt die Verringerung der 405 nm Anregungsleistung den erwarteten Effekt, dass der Elektronentransfer aus dem Dunkelzustand damit wieder langsa-

mer verläuft. Diese Beobachtung ist dahingehend logisch, dass bei unveränderten Übergangsraten eine geringere Anregungsleistung zu einer späteren Bildung des reagierenden angeregten Radikalanions führt. Bei der Variation der BrBN Konzentration zeigt sich hingegen, dass bei einer um das Fünffache erhöhten Konzentration bereits die Anwesenheit des Substrats zu einer Veränderung der Lebensdauer des Dunkelzustands führt. Diesem Umstand ist es letztlich geschuldet, dass hier keine weitere systematische Untersuchung dieses Parameterraums stattfindet. Die Variation dieser beiden Parameter zeigt damit, dass die oben gewählten Reaktionsbedingungen gewissermaßen auch Idealbedingungen sind, unter denen der konPET-Prozess auf Einzelmolekülebene untersucht werden kann. Wie konkrete Experimente den gesamten Parameterraum von konPET erschließen können, wird später diskutiert (vgl. Kapitel 7.4).

Die Einzelmolekülexperimente dieser Arbeit stellen zusammenfassend einen photokatalytischen Zyklus auf der Ebene einzelner Moleküle und einzelner Photonen dar. Dabei wird erstmals ein katalytischer Prozess, der an das Z-Schema der Photosynthese mit der inkohärenten Absorption zweier Photonen angelehnt ist, schrittweise zeitaufgelöst dargestellt. In diesem Zusammenhang kann der in den Arbeiten der organischen Synthese aufgestellte Reaktionsablauf bezüglich seiner reagierenden Zustände und chemischen Selektivität bestätigt werden.[6,31]



## 7 Diskussion

Nachdem im vorherigen Kapitel noch einmal die wichtigsten Grundlagen, Aspekte und Ergebnisse dieser Arbeit aufgegriffen und dargestellt wurden, werden diese nun in eine breiteren wissenschaftlichen Kontext eingefügt. Dabei befasst sich die Diskussion zunächst damit, wie chemische Reaktionen an einzelnen Molekülen mit den Abläufen der organischen Synthese zu vergleichen sind. Daraufhin werden vor allem die hier extrahierten photophysikalischen und photochemischen Parameter von Rh6G im Rahmen der zugehörigen Literatur diskutiert. Den Kern der Diskussion bilden Überlegungen dazu, wie die Ergebnisse dieser Arbeit Einfluss auf das mikroskopische Bild der Photoredoxkatalyse nehmen können. Abschließend wird darauf eingegangen, welche konkreten Experimente und Berechnungen in diesem Zusammenhang zu weiteren Erkenntnissen führen können.

### 7.1 Der Aspekt der Einzelmolekül-Photokatalyse

Der fundamentale Unterschied der beiden Ansätze einer synthetischen chemischen Reaktion im Ensemble und auf einzelmolekularer Ebene zeigt sich vor allem in der erreichten chemischen Konversion. So kann im Einzelmolekülexperiment mit Laseranregung eine obere Grenze einer zu erwartenden molekularen Umsatzfrequenz angegeben werden. Die hier resultierenden 37 Dehalogenierungszyklen pro Sekunde stellen dabei allerdings einen Wert dar, der so in einer synthetischen Reaktion nicht erreicht werden kann. Tatsächlich könnte unter den im Einzelmolekülexperiment gegebenen Bedingungen die in Abbildung 5.12 gemessene Konversion bereits nach etwa 0,2 Sekunden erreicht werden, würden nur genügend Moleküle gleichzeitig angeregt.

Dieser Umstand ist letztlich auf die unterschiedliche Art der Anregung in den jeweiligen Experimenten zurückzuführen. Die Experimente der organischen Synthese unterliegen dabei vielfältigen Einschränkungen. Einerseits ist die Anregungsleistung der verwendeten LEDs deutlich geringer als die der hier benutzten Laser, wodurch die Ausbeute der photoinduzierten Radikalbildung sowie der darauf basierenden Reaktion sinkt. Die Anregungsleistung der Einzelmolekülmessungen von  $2 \text{ kW/cm}^2$  übertrifft dabei die LED Anregungsleistung der Syntheseexperimente von etwa  $100 \text{ mW/cm}^2$  deutlich.<sup>50</sup> Andererseits sind zwar die Katalysatorkonzentrationen innerhalb der Proben der organischen Synthese um ein Vielfaches höher als im Einzelmolekülexperiment. Allerdings ist das reagierende Volumen photokatalytischer Reaktionen durch das Gesetz von Lambert & Beer stark eingeschränkt, wodurch selbst bei millimolaren Katalysatorkonzentrationen und typischen Lichtquellen bereits nach einigen Nanometern innerhalb der Probe keine Anregung mehr stattfindet.[125] Typische Umsatzfrequenzen der organischen Synthese liegen somit im Bereich von 10 – 100 pro Stunde.

In den hier präsentierten Experimenten wird hingegen jeweils ein einzelnes Molekül mit fokussiertem Laserlicht angeregt. Dadurch kann letztlich die Wahrscheinlichkeit der Photoanregung in beiden Schritten von konPET im Rahmen der molekularen Lebensdauer maximiert werden. Somit verkörpern die Methoden dieser Arbeit letztlich ein optimiertes Modellsystem für mikroskopische photokatalytische Reaktionen.

## 7.2 Ergebnisse im Kontext verwandter Literatur

Die nachfolgenden Abschnitte befassen sich damit, wie sich die gesammelten Ergebnisse dieser Arbeit mit denen verwandter Literatur vergleichen lassen. Historisch betrachtet werden die charakteristischen Eigenschaften von Rh6G dabei bereits seit den 70er Jahren durch verschiedenste Methoden untersucht.[167,40] Aufgrund der daraus folgenden schier Menge an Publikationen dazu beschränkt sich diese Diskussion auf möglichst aktuelle und relevante Referenzen.

Zunächst werden die extrahierten photophysikalischen und photochemischen Parameter betrachtet. Die gemessene PL-Lebensdauer von Rh6G, im Bereich von etwa 3 – 4 ns stimmt gut mit bisherigen Arbeiten überein.[143,146] Dabei können speziell die in Wasser gemessenen Werte bestätigt werden. Zu den Lebensdauern der verschiedenen Zustände von Rh6G in DMSO gibt es keine verfügbaren Daten. Eine systematische Analyse der PL hat sich bisher hauptsächlich auf Wasser und alkoholische Lösemittel beschränkt.[168,32] Neben der PL-Lebensdauer des angeregten Singulett-Zustands kann auch die Triplett-Lebensdauer in sauerstoffsaturiertem Wasser von etwa  $2 \mu\text{s}$  in der Literatur wiedergefunden werden.[34,99,143] Zur konkreten Lebensdauer des Triplett-Zustands unter inerten Bedingungen, wie sie etwa unter Stickstoffatmosphäre vorliegen, verweist die aktuelle Literatur lediglich auf einen im Jahr 1973 gemessenen Wert von etwa  $400 \mu\text{s}$ , der hier mit etwa 6 ms deutlich übertroffen wird.[169] Grundsätzlich wird in der angegebenen Referenz, abhängig von den Umgebungsbedingungen, von Triplett-Lebensdauern im Bereich von Mikrosekunden bis hin zu einigen Millisekunden gesprochen.

---

<sup>50</sup> Eigenhändige Messung am Aufbau von Indrajit Ghosh am Lst. König.

Die reduktive Bildung des Rh6G Radikalanions durch passende Elektronendonatoren, wie etwa DIPEA oder AscA, folgt hier einerseits den Arbeiten der organischen Synthese, der dort zitierten Literatur, bzw. der Arbeit von Vogelsang et al.[6,31,34,73] Speziell die letztgenannte Arbeit ist mit der hier dargestellten Methode der Radikalbildung und des Radikalnachweises über Lebensdauern und Oxidationspartner vergleichbar. Da die Lebensdauer des Radikalzustands stark von der jeweiligen Umgebung abhängt, ist es schwierig, die Werte der vorliegenden Arbeit mit Werten in der Literatur zu vergleichen. Die hiesigen Ergebnisse fügen sich dabei dahingehend in das Bild der eben genannten Referenzen ein, dass im Fall einer photoinduzierten Reduktion ein Radikalanion gebildet wird, dessen intrinsische Lebensdauer die des Triplets deutlich übertrifft.

Neben dem allgemeinen Vergleich der hier gewonnenen Werte mit bisherigen Arbeiten zu Rh6G und der Photoreduktion organischer Farbstoffe, gibt es eine aktuelle Arbeit von Tomas Slanina und Teresa Oberschmid, die ebenfalls im expliziten Kontext von konPET steht.[37] Deren Ergebnisse werden nun gesondert mit denen dieser Arbeit verglichen und diskutiert.

Die Arbeit von Slanina & Oberschmid beschreibt eine detaillierte Untersuchung des photoreduktiv erzeugten Radikalanions von Rh6G mit verschiedenen ensemblebasierten Methoden. Dort wird zunächst die Bildung des Radikalzustands mit verschiedenen Reduktionsmitteln und in verschiedenen Lösemitteln betrachtet. Als Observable dient dabei der auf der Zeitskala von Sekunden aufgelöste Verlauf des Absorptionsspektrums. Wird das Radikal gebildet, so sinkt die Absorption des Grundzustands, während die im Vergleich dazu blau verschobene Absorption des Radikalanions ansteigt. In diesem Zusammenhang kann die Bildung des Radikals mit DIPEA als Donator und DMSO als Lösemittel bestätigt werden. Mit DIPEA in Wasser wird keine Radikalbildung beobachtet. Dies kann insofern nicht weiter kommentiert werden, da in der vorliegenden Arbeit aufgrund der geringen Löslichkeit keine systematische Untersuchung von DIPEA in Wasser durchgeführt wurde. Bemerkenswert ist, dass in Slanina & Oberschmid bei der Kombination AscA in DMSO ebenfalls keine Radikalbildung beobachtet wird. Dieser Punkt steht in einem klaren Widerspruch zu den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit.

Hier wird bei AscA in DMSO ein zu DIPEA in DMSO ähnliches, konzentrationsabhängiges Verhalten der Lebensdauern des angeregten Singulets, sowie des Dunkelzustands beobachtet. Daraus, und aus den Experimenten mit MetV als komplementärem Oxidationspartner, kann klar geschlossen werden, dass mit AscA in DMSO der angeregte Singulett-Zustand durch Elektronentransfer gelöscht, und das Radikalanion gebildet wird.

Im nächsten Schritt zeigen Slanina & Oberschmid die Oxidation und Photooxidation des Rh6G Radikalanions. Dabei wird in reinen Lösemitteln unter Ausschluss von Sauerstoff als möglicher Oxidationspartner gearbeitet. Es wird angegeben, dass das Radikalanion dadurch über Stunden hinweg stabil ist. In der vorliegenden Arbeit ist die Radikallebensdauer methodenbedingt auf etwa 21 ms beschränkt. Eine nähere Diskussion dieses Punkts erfolgt später (vgl. Kapitel 7.3). Weiterhin wird beschrieben, dass selbst ohne Anwesenheit eines passenden Oxidationspartners der Rh6G Grundzustand durch die weitere Anregung des Radikals mit blauem Licht regeneriert werden kann. Dieser Prozess wird mit der Photoionisierung des angeregten Radikals erklärt, wodurch letztlich ein solvatisiertes Elektron entsteht. Dieser Punkt

wird mit diversen Beispielen in der Literatur diskutiert. Aus der Sicht dieser Arbeit kann dies nicht weiter kommentiert werden, da in den hiesigen Einzelmolekülexperimenten letztlich immer Oxidationspartner vorhanden sind. Dadurch ist eine Erklärung über solvatisierte Elektronen obsolet.

Im weiteren Verlauf der Arbeit von Slanina & Oberschmid werden Experimente der Spektroelektrochemie, Fluorimetrie und transienten Absorption gezeigt, die hier nicht im Detail besprochen werden. Ein eingehender Kommentar dazu liegt außerhalb der Expertise der vorliegenden Arbeit. Lediglich der schließlich daraus abgeleitete globale Mechanismus wird noch einmal näher betrachtet. Dieser beschreibt die Fluoreszenz des angeregten Singulett innerhalb der ersten 10 ns nach der Photoanregung, ohne dabei näher auf die Reaktionsumgebung einzugehen. Diese Angabe kann mit hier gemessenen PL-Lebensdauern von 3 – 4 ns bestätigt werden. Aufgrund der dort zitierten geringen Quantenausbeute der Interkombination in den Triplett wird dieser als für den Elektronentransfer irrelevant bezeichnet. Diese Aussage steht zunächst in einem Widerspruch zu den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit. Dabei hängt eine effektive Besetzung des Triplett letztlich auch von der gewählten Anregungsleistung ab, so dass die konkrete experimentelle Methode ausschlaggebend dafür ist, ob der Triplett nun relevant ist oder nicht.

Die Lebensdauer des Radikalanions in DMSO und unter Umgebungsatmosphäre wird auf etwa 4  $\mu$ s beziffert. Dieser Wert kann durch die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit bestätigt werden. Schließlich werden noch lösemittelabhängig Radikallebensdauern unter zusätzlicher blauer Anregung angegeben. Da diese im Zusammenhang mit der Hypothese solvatisierter Elektronen stehen, können die Werte hier nicht weiter diskutiert werden.

Zusammenfassend bildet die Arbeit von Slanina & Oberschmid einen Ansatz dazu, wie die photophysikalischen und photochemischen Eigenschaften des Rh6G Radikalanions umfassend beschrieben werden können. Durch die Betrachtung mit einer Vielzahl an experimentellen Methoden kann dort ein Bild des Zustands gezeichnet werden, das zu einem Großteil mit dem der vorliegenden Arbeit übereinstimmt. Dabei können sich diese Untersuchung auf der Ensembleebene und zukünftige Experimente auf der Einzelmolekülebene darin ergänzen, die mikroskopischen Abläufe des konPET-Prozesses weiter aufzulösen.

### **7.3 Einfluss auf das mikroskopische Bild der Photoredoxkatalyse**

Über den Kontext der Parametrisierung der photophysikalischen und photochemischen Zustände von Rh6G hinaus gibt es einen zentralen Gesichtspunkt, unter dem die Ergebnisse dieser Arbeit diskutiert werden müssen. Dieser befasst sich damit, wie die Lebensdauern der in konPET involvierten Zustände einen konkreten Einfluss auf das mikroskopische Bild des Elektronentransfers in photokatalytischen Reaktionen nehmen. Wie bereits in den Grundlagen dieser Arbeit erwähnt, wird in der Photoredoxchemie bisher hauptsächlich davon ausgegangen, dass Elektronentransferprozesse diffusionsbasiert von langlebigen Triplett-Zuständen des Photokatalysators ausgehen. In Bezug auf das hier untersuchte konPET-System mit Rh6G als Photokatalysator muss diese Vorstellung überdacht werden.

So zeigen die Ergebnisse dieser Arbeit zwar, dass Rh6G unter der benutzten Laseranregung eine beobachtbare Triplett-Population aufweist. Wird allerdings für den ersten Schritt von

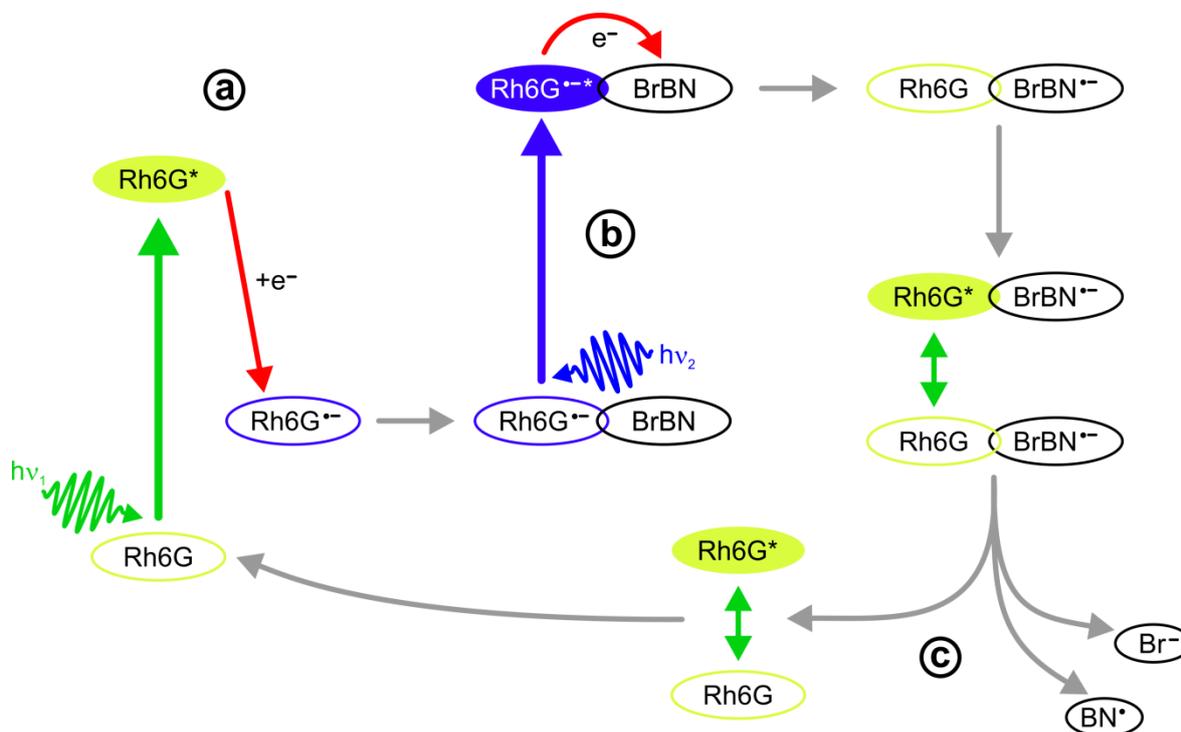
konPET ein Elektronendonator zur Reaktionslösung hinzugefügt, so ist der Triplett-Zustand nur für geringe Donatorkonzentrationen der alleinige Zielzustand eines Elektronentransfers. Wird die Reduktionsmittelkonzentration stetig erhöht, so wird dabei der angeregte Singulett-Zustand reaktiv gelöscht. Es wurde explizit gezeigt, dass beide Zustände signifikant zu einer Photoreduktion von Rh6G beitragen (vgl. Abbildung 5.3). Dabei ist zu unterstreichen, dass die Konzentration von etwa 1 – 10 mM, ab dem die zusätzliche Löschung des angeregten Singulett einsetzt, in einem für die organische Synthese relevanten Bereich liegt. Wird zudem davon ausgegangen, dass die typischen Anregungsleistungen in der organischen Synthese durch die Verwendung von LEDs im Vergleich zu der hier verwendeten Laseranregung um ein Vielfaches geringer sind, so kann auch angenommen werden, dass dort die Triplett-Population schwächer ausgeprägt ist. Dadurch gewinnt der angeregte Singulett-Zustand noch einmal zusätzlich an Bedeutung für den ersten Reduktionsschritt.

Die gemessene PL-Lebensdauer des angeregten Singulett liegt dabei lösemittelabhängig im Bereich zwischen 3 und 4 ns. Die Lebensdauer des Triplett beträgt, abhängig von der Umgebungsatmosphäre und des Lösemittels, etwa 1 – 2  $\mu$ s unter Raumluft und etwa 6 ms unter Stickstoff. Innerhalb dieser zeitlichen Größenordnungen lässt sich der Prozess der Radikalbildung mit einem passenden Elektronendonator nach wie vor auf der Grundlage molekularer Diffusion erklären. Ein Anhaltspunkt dafür ist neben den Lebensdauern der beiden involvierten Zustände auch das Stern-Vollmer Verhalten beim Löschen des angeregten Singulett. Dieses beschreibt den linearen Abfall der PL-Lebensdauer, bzw. der PL-Intensität des Photokatalysators, mit steigender Reduktionsmittelkonzentration, und kann sowohl in dieser Arbeit (vgl. Abbildung 5.4), als auch in der Arbeit von Ghosh et al. nachvollzogen werden.[31]

Wird der nach dem ersten Schritt gebildete Radikalgrundzustand betrachtet, so kann dessen Lebensdauer, abhängig von der jeweiligen Umgebung im Bereich mehrerer Millisekunden bis hin zu Minuten liegen. Grundsätzlich gibt es, nachdem das Katalysatormolekül ein Elektron vom Donator aufgenommen hat, keine intrinsische Triebkraft, die zu einer spontanen Reoxidation des Radikalanions führt. Um das überschüssige Elektron abzugeben, wird immer ein Reaktionspartner benötigt, die Möglichkeit eines solvatisierten Elektrons einmal ausgeklammert. Kann ein Elektronentransfer zu Lösemittelmolekülen ausgeschlossen werden, so sind typische Oxidationsmittel, welche die Radikallebensdauer einschränken, entweder Sauerstoff oder ungepaarte Ionen. Bei den hier durchgeführten Messungen an immobilisierten Rh6G-Molekülen befindet sich neben der DNA, die den Farbstoff an eine Glasoberfläche bindet, auch ein Phosphatpuffer in der Lösung, um die DNA zu stabilisieren. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass bei der gemessenen Lebensdauer des Radikalgrundzustands von etwa 21 ms vor allem die anwesenden Pufferionen als Oxidationspartner dienen. In den diffusionsbasierten Korrelationsexperimenten dieser Arbeit werden zwar reine Lösemittel benutzt, allerdings ist dort die Beobachtungsdauer aufgrund der Diffusion durch den Fokus auf etwa 1 ms begrenzt, sodass keine Aussagen über langlebigere Radikalzustände getroffen werden können.

Würde eine chemische Reaktion vom Radikalgrundzustand aus angetrieben werden, so könnte auch diese ohne Weiteres im Bild diffusionsbasierter Reaktionsabläufe verstanden werden. Anders verhält es sich allerdings beim entscheidenden Schritt von konPET, in dem die letztli-

che Reaktion durch Absorption eines zweiten Photons, und damit aus dem angeregten Radikalanion angetrieben wird. Da es bisher keine konkreten Messungen zur Lebensdauer des nicht emittierenden angeregten Radikals gibt, wird angenommen, dass diese, ähnlich zu vergleichbaren organischen Farbstoffen, im Bereich mehrerer Picosekunden anzusiedeln ist.[80] Diese Zeitskala ist indes zu kurz, um das Bild eines diffusionsbasierten Elektronentransfers aufrecht zu erhalten.



**Abbildung 7.1: Schematische Darstellung des konPET-Prozesses auf der Basis von Substrat-Radikal Präaggregation.** (a) Photoreduktive Bildung des Radikalanion GZ. (b) Substrat-Radikal Präaggregation und Anregung des Radikalanions und Elektronentransfer zum Substrat. (c) Rh6G geht in den Grundzustand über. Ausgehend davon zirkuliert das Molekül so lange zwischen dem Grund- und dem angeregten Zustand, bis das Substrat dissoziiert ist und eine erneute Bildung des Radikalanions möglich wird.

So werden an dieser Stelle zwei Schlussfolgerungen bezüglich des mechanistischen Ablaufs von konPET gezogen. Einerseits kann vor allem der zweite Elektronentransfer nicht mehr grundsätzlich durch molekulare Diffusion limitiert sein. Aufgrund der angenommenen kurzen Lebensdauer des angeregten Radikals kann ein Elektronentransfer nur dann stattfinden, wenn sich das reagierende Substrat zuvor an das Katalysatormolekül angelagert hat. Dies bedeutet andererseits wiederum, dass sich nach dem erfolgten Elektronentransfer die Produktmoleküle voneinander trennen müssen, um den hier beobachteten kontinuierlich ablaufenden photokatalytischen Zyklus nicht dauerhaft zu unterbinden. Ausgehend von einer Substrat-Katalysator Präaggregation und einer Interaktion mit dem angeregten Radikal sieht das mikroskopische Bild des Elektronentransfers in konPET also wie in Abbildung 7.1 dargestellt aus:

Nachdem das Radikalanion in einem ersten Schritt photoreduktiv gebildet wurde (a), lagert sich ein Substratmolekül aufgrund attraktiver elektrostatischer Kräfte am Katalysatormolekül

an. Wird dieses durch die Absorption eines weiteren Photons in den angeregten Radikalzustand überführt, so kann aus energetischer Sicht ein Elektronentransfer stattfinden (b). Damit wird sowohl das chemische Produkt gebildet, als auch der Grundzustand des Katalysators regeneriert. Ausgehend vom molekularen Grundzustand zirkuliert der Katalysator wiederum so lange zwischen dem Grund- und dem angeregten Zustand, bis die Produktmoleküle dissoziiert sind, und eine erneute, nun wieder diffusionsgetriebene Interaktion mit einem Elektrodendonator möglich ist (c).

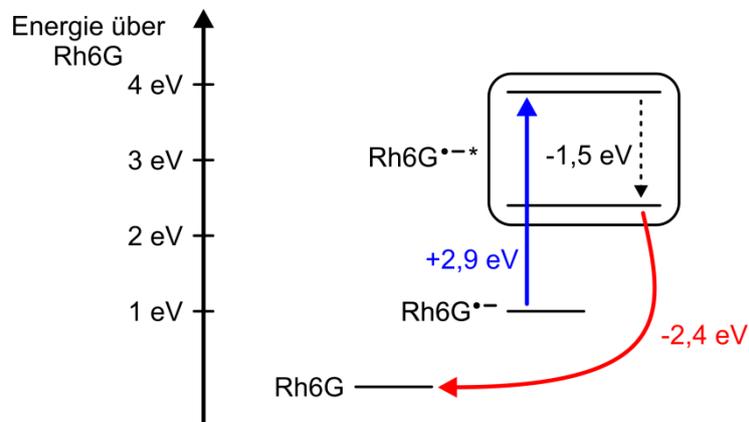
Die meisten photokatalytischen Zyklen basieren bisher darauf, dass langlebige angeregte Zustände als Reaktionspartner dienen, um eine effiziente, diffusionsbasierte Konversion zu gewährleisten. Mit der angenommenen Präaggregation von Katalysator und Substrat, in dem zumindest der letztlich ausschlaggebende Elektronentransfer nicht mehr durch Diffusion limitiert ist, lässt sich dieses Bild erweitern. Sollte sich die Vorstellung einer Präaggregation manifestieren, wären somit aus mechanistischer Sicht auch Reaktionen aus höher angeregten Singulett-Zuständen denkbar, mit denen sich die energetische Begrenzung der Photokatalyse mit sichtbarem Licht um einen weiteren Schritt verschieben ließe.

#### **7.4 Weitere Fragen, Experimente und theoretische Ansätze zu konPET**

Die bisherige Diskussion hat sich hauptsächlich mit den Lebensdauern der betrachteten Zustände befasst, und damit, wie diese möglicherweise zu einer erweiterten Betrachtung photokatalytischer Prozesse führen können. Dabei wurde deutlich, dass vor allem der angeregte Radikalzustand von Rh6G einer weiteren experimentellen Untersuchung bedarf. Hier muss allerdings nicht nur die Frage nach der Lebensdauer dieses Zustands, sondern auch seiner konkreten energetischen Lage noch einmal aufgegriffen werden. So wurde in den Grundlagen dieser Arbeit bereits diskutiert, dass mit dem Absorptionsspektrum des Radikalgrundzustands nur die energetische Lage des Zielzustands der Absorption bekannt ist. Abbildung 7.2 veranschaulicht noch einmal die dort erläuterte Situation. Wäre der Zielzustand der Absorption, bei einem Maximum von etwa 425 nm, Ausgangspunkt der photochemischen Interaktion, so müssten damit Reduktionspotentiale von etwa -3,9 V erreichbar sein. In konkreten Experimenten der organischen Synthese, und auch mit den Kontrollexperimenten dieser Arbeit, kann das reelle Reduktionspotential allerdings lediglich auf etwa -2,4 V bestimmt werden. Es ergibt sich also eine deutliche energetische Diskrepanz zwischen dem Zielzustand der Absorption und dem letztendlichen Zustand, aus dem der Elektronentransfer stattfindet. Dieser energetische Unterschied übersteigt die aus den Absorptions- und Emissionsspektren der Singulett-Mannigfaltigkeit erwartete, durch interne Konversion bedingte, Stokes-Verschiebung von etwa 90 meV deutlich. So stellt sich die Frage, welche zusätzlichen Verlustkanäle und intermediären Zustände in die Anregung des Radikals und den nachfolgenden Elektronentransfer involviert sind.

Ein möglicher Ansatz, sowohl die Lebensdauer der involvierten Zustände, als auch die Dynamik der internen Konversion, oder sonstiger energetischer Verlustkanäle nachzuvollziehen, sind vom Radikalgrundzustand ausgehende Doppelpulsexperimente. In solchen Anregungs-Abfrage Experimenten würde der erste Puls das Radikal anregen, und der zweite Puls die Absorption des entstandenen Gesamtsystems abfragen. In der experimentellen Praxis solcher Ansätze besitzt der Abfragepuls meist ein breites, sogenanntes Weißlicht-Spektrum. Damit

entsteht über die zeitliche Verschiebung des Abfragepulses ein Parameterraum, mit dem die Relaxationsprozesse innerhalb des angeregten Radikalanions aufgelöst werden können. In einem solchen Experiment müsste allerdings die Ebene einzelner Moleküle zumindest dahingehend verlassen werden, bis eine detektierbare Absorption erreicht wird.



**Abbildung 7.2: Energieniveaus und Übergänge aus dem Radikalanion von Rh6G.** Der Grundzustand des Radikalanions liegt 1 eV über dem Rh6G GZ. Das Absorptionsmaximum des Radikalanions liegt bei etwa 425 nm, oder 2.9 eV (vgl. Abbildung 1.2). Davon ausgehend besitzt der Zielzustand der Absorption eine Energie von 3,9 eV über dem Rh6G GZ. Im Experiment können nur Substrate bis zu einem Potential von -2,4 V reduziert werden. Daher ergibt sich eine Diskrepanz von 1,5 eV zwischen dem Zielzustand der Absorption und dem letztlich reagierenden Zustand.

Im Zusammenhang mit der näheren Untersuchung des angeregten Radikalanions, sowie der Präaggregation zwischen Photokatalysator und Substrat, kommen nicht nur experimentelle, sondern auch theoretische Ansätze in Frage. Wie diese aussehen können wurde teilweise bereits in den Grundlagen zur mikroskopischen Betrachtung von Elektronentransferprozessen erläutert (vgl. Kapitel 2.2.2). Eine konkrete Fragestellung bezieht sich dabei zunächst, wie in den experimentellen Ansätzen, auf die Lebensdauer und die energetische Landschaft des angeregten Radikals. Zeitaufgelöste Simulationen der molekularen Dynamik könnten hier Aufschluss darüber geben, wie sich die energetische Lage und Lebensdauer des letztendlich reagierenden Zustands darstellt, bzw. wie der enorme Unterschied zwischen dem zu erwartenden und dem tatsächlich bestätigten Reduktionspotential zu erklären ist.

Über die genauere Charakterisierung des angeregten Radikalanions hinaus sollten Berechnungen, etwa im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie (DFT) auch dazu in der Lage sein, die Tragbarkeit der Hypothese zur Präaggregation zu testen. So könnte ein konkreter Ansatz darin bestehen, zu überprüfen, inwiefern die molekulare Konformation von Photokatalysator und Substrat es zulassen, dass eine attraktive Kraft zu einer Anlagerung der beiden Moleküle führt, bzw. wie nach dem Elektronentransfer die notwendige Dissoziation stattfinden kann. Mögliche Arten einer attraktiven Substrat-Katalysator Interaktion sind etwa  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung, van-der-Waals-Kräfte oder elektrostatische Kräfte. Die jeweiligen Einflüsse gegeneinander abzuwiegen kann so ein Teilaspekt erster Ansätze sein. Es gibt bereits DFT-Rechnungen zu Übergangsenergien innerhalb der Singulett-Mannigfaltigkeit, bzw. der Triplett-Lebensdauer der Rh6G Grundzustandskonfiguration in der Gasphase, die dabei als Ausgangspunkt für weitere Simulationen dienen können.[170]

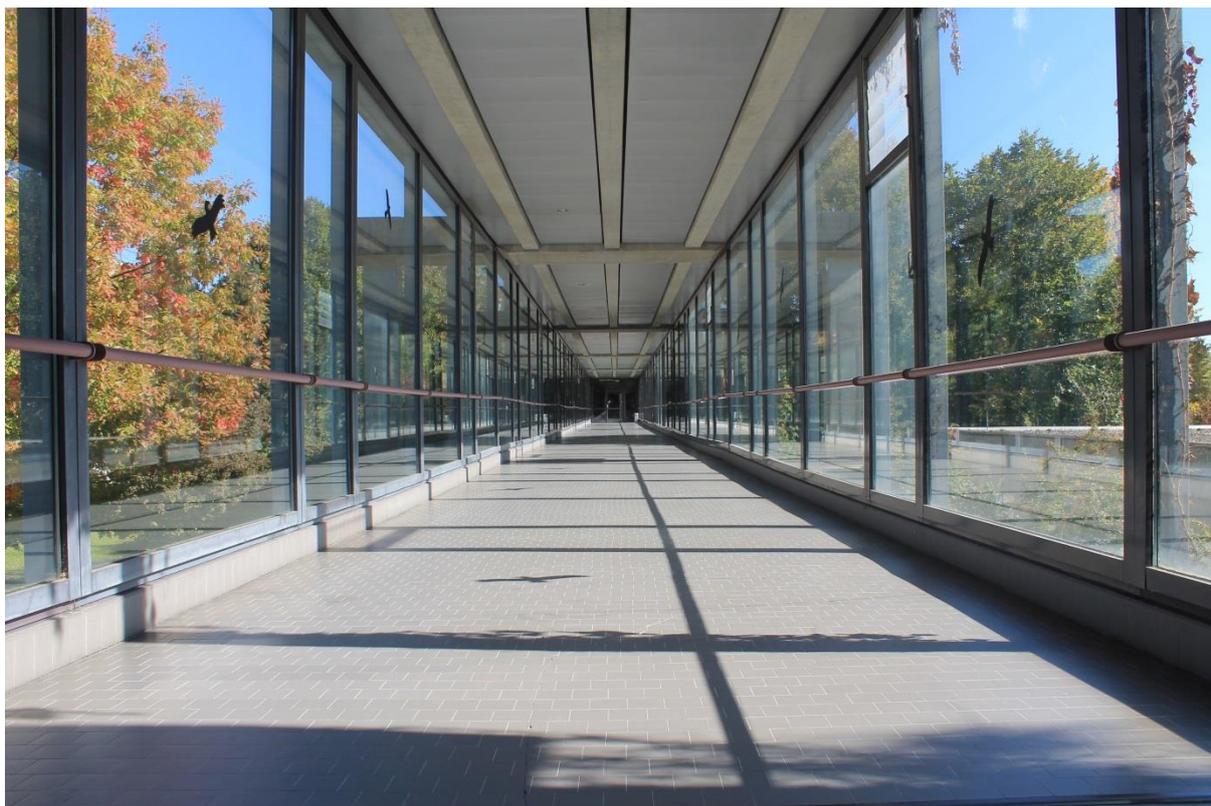
Schließlich können theoretische Berechnungen zwar ein mögliches Bild molekularer Interaktion über diffusionsbasierten Elektronentransfer hinaus skizzieren. Allerdings ist es, um zu einer umfassenden Beschreibung der Prozesse der organischen Photokatalyse zu gelangen, unerlässlich, auch Zugriff auf experimentelle Daten auf der mikroskopischen Skala einzelner Moleküle zu erlangen. In diesem Zusammenhang befassen sich die nachfolgenden, abschließenden Absätze damit, inwiefern die Experimente dieser Arbeit konkret weiterentwickelt werden können, um dazu beizutragen.

Der wohl weitreichendste Punkt hierbei ist es, eine Lösung dafür zu finden, organische Moleküle auch in organischen Lösemitteln freistehend und voneinander separiert zu immobilisieren. Dies würde den experimentellen Ansatz dieser Arbeit in vielerlei Hinsicht noch einmal drastisch erweitern. Einerseits kann dadurch die Anzahl möglicher chemischer Substrate deutlich gesteigert werden. So ist die Wahl passender Reaktionspartner bisher auch durch deren Löslichkeit in Wasser beschränkt. Es könnte also beispielsweise überprüft werden, ob auch andere Bromidaromaten bei erhöhter Konzentration Einfluss auf den Radikalgrundzustand nehmen.

Darüber hinaus würde eine solche Immobilisierung auch die Möglichkeit schaffen, nicht nur wie bisher unter Stickstoff, sondern auch in reinen Lösemitteln zu arbeiten. Da die hier gemessene Radikallebensdauer vor allem durch die Anwesenheit von Pufferionen begrenzt ist, kann diese durch die Arbeit in reinen Lösemitteln erhöht werden. Dabei bedeutet eine längere Radikallebensdauer in der Fluoreszenzkorrelation letztlich auch eine stärker ausgeprägte Dunkelzustandssignatur. Somit führt eine längere Radikallebensdauer dazu, dass die Untersuchung des Parameterraums, etwa der Anregungsleistung des Radikalanions und der Substratkonzentration, in einem deutlich weiteren Umfang möglich wird. Vor allem wenn die zu erwartenden Effekte bei niedrigeren Leistungen und Konzentrationen kleiner werden, ist bei einem gestiegenen Ausgangswert der Radikallebensdauer eine bessere Auflösung möglich. Dabei würde im Idealfall lediglich die Anregung des Radikals und der dadurch induzierte Elektronen Rücktransfer die Lebensdauer des Dunkelzustands begrenzen. Damit könnten, speziell im Zusammenhang mit einer größeren Auswahl an möglichen Substraten, systematische Experimente zur konzentrationsabhängigen Löschung des angeregten Radikalanions durchgeführt werden. Würde dabei die Rückoxidation in den Grundzustand nicht gemäß der Stern-Vollmer Systematik ablaufen, wäre dies ein Indiz für die Präaggregation von Photokatalysator und Substrat. Ebenso kann durch die Arbeit in reinen Lösemitteln auch die von Slaniņa & Oberschmid aufgestellte Hypothese zu solvatisierten Elektronen bei der Anregung des Radikalanions auf der mikroskopischen Ebene einzelner Moleküle getestet werden, wenn passende Oxidationspartner auszuschließen sind.

Zusammenfassend geben die soeben genannten Aspekte Ansätze dazu, wie der konPET-Prozess, und damit photoinduzierter Elektronentransfer im Allgemeinen, basierend auf dieser Arbeit weitergehend hinterfragt und untersucht werden kann. Abschließend gibt das folgende Kapitel einen Ausblick darauf, wie sich Forschungsansätze dazu über den hiesigen Fokus hinaus weiterentwickeln können.





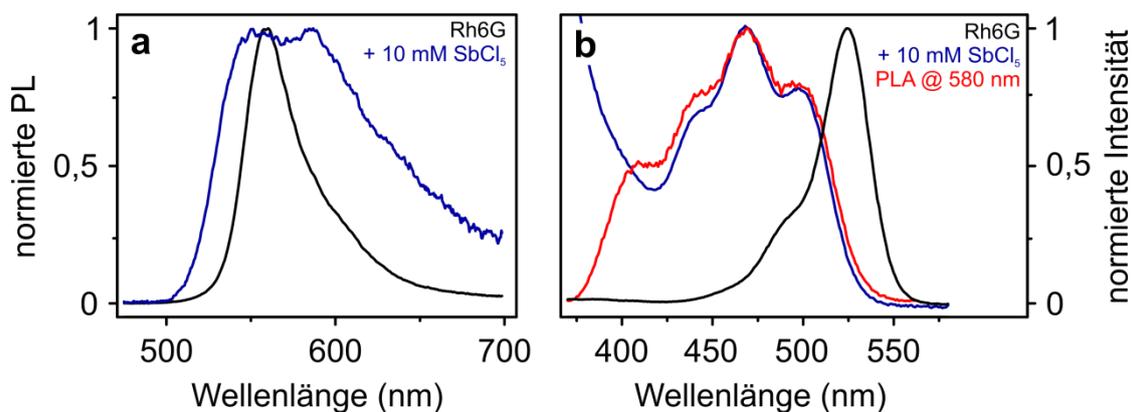
## 8 Ausblick

Der Fokus dieser Arbeit liegt auf der mechanistischen Untersuchung des konPET-Prozesses auf der Basis des *photoreduktiv* gebildeten Radikalanions von Rh6G als Photokatalysator. Daher beginnt dieser Ausblick in einem ersten Schritt damit, inwiefern sich die hier betrachteten Prozesse auch auf das *photooxidativ* gebildete Radikalkation von Rh6G übertragen lassen.

Dieser Punkt ist dahingehend chemisch motiviert, um herauszufinden, ob ein mit konPET vergleichbares Schema auch auf oxidative Reaktionen angewandt werden kann. Eine physikalische Motivation ist es dabei, Rh6G als Photokatalysator in all seinen möglichen Anwendungen und relevanten Parametern zu beschreiben. So gibt es innerhalb der Kooperation zwischen der AG König und der AG Lupton bereits erste experimentelle Ansätze, um diesen Aspekten nachzugehen. Dabei wurde das starke Oxidationsmittel Antimonpentachlorid ( $\text{SbCl}_5$ ) und das Lösemittel Acetonitril (AcN) benutzt, um das Radikalkation auf direktem Weg, ohne Photoanregung, zu bilden. Im Vergleich zu Experimenten mit dem Radikalanion sind Experimente mit dem Radikalkation grundsätzlich leichter durchzuführen, da dieses unter Raumtemperatur stabil ist.

So zeigt Abbildung 8.1 (a) die mit einer Streak-Kamera aufgenommenen, normierten Emissionsspektren einer Lösung von Rh6G in AcN, abhängig von der zugegebenen  $\text{SbCl}_5$  Konzentration. Die Streak-Kamera als experimentelles Werkzeug wurde hier gewählt, um zeitaufgelöst Spektren eines möglichen schnellen PL-Zerfalls des angeregten Kations bis in den Bereich von Picosekunden aufnehmen zu können. Ein Absorptionsspektrum des Radikalkations

ist bereits aus der Arbeit von Simon Düsel bekannt.<sup>51</sup> Daher wird für die Streak-Kamera Experimente mit einer Wellenlänge von 470 nm angeregt, bei der das Kation ein Absorptionsmaximum besitzt. Die hier gezeigten Experimente zielen darauf ab, eine mögliche Emission des angeregten Kations zu detektieren und deren Lebensdauer gleichzeitig zu quantifizieren. Eine vom Rh6G Grundzustand separierbare Emission würde dabei neue experimentelle Ansätze auf der Einzelmolekülebene ermöglichen. Darüber hinaus kann aus dem Zerfall der detektierten PL die Lebensdauer des angeregten Kations bestimmt werden. Hier dargestellt ist nicht das komplette aufgenommene Bild der Streak-Kamera, sondern jeweils ein repräsentativer Schnitt durch die zeitaufgelöste spektrale Entwicklung der Emission direkt nach der Photoanregung.



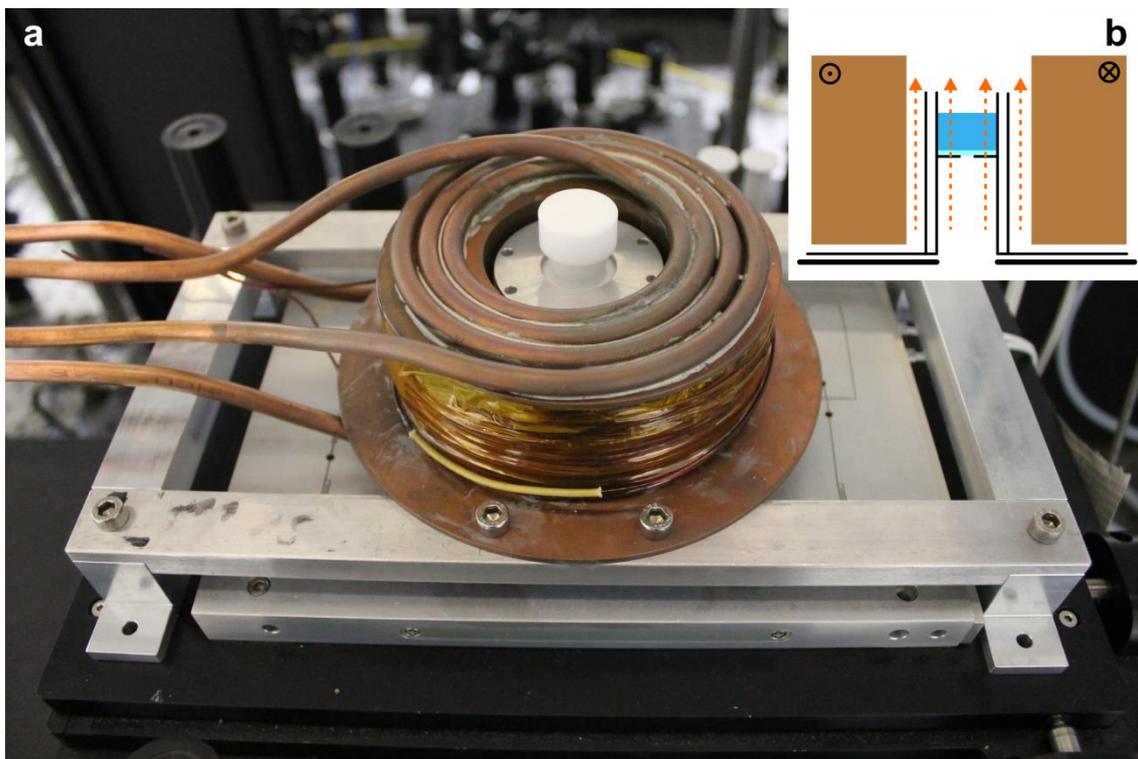
**Abbildung 8.1: Erste Ergebnisse zu Messungen am Rh6G Radikalkation.** (a) zeigt mit der Streak-Kamera aufgenommene, normierte PL-Spektren einer Lösung von Rh6G in Acetonitril (AcN), zu der 10 mM Antimonpentachlorid ( $\text{SbCl}_5$ ) hinzugefügt wird. In (b) sind die mit einem üblichen Absorptionsspektrometer aufgenommenen, normierten Absorptionsspektren der Lösung von Rh6G in AcN, sowie der Lösung mit zusätzlich 10 mM  $\text{SbCl}_5$  dargestellt. Die blaue Kurve zeigt zudem das Photolumineszenz-Anregungsspektrum bei einer Detektionswellenlänge von 580 nm.

Das schwarze Spektrum spiegelt das Emissionsspektrum von Rh6G in der Grundzustandskonfiguration wider. Die ebenso aus dem Signal der Streak-Kamera extrahierbare Zerfallsdauer dieses Spektrums in AcN beträgt etwa 3 ns. Dieser Wert entspricht der Lebensdauer des angeregten Singulettts von Rh6G in AcN. Werden nun 10 mM  $\text{SbCl}_5$  zur Lösung hinzugegeben, so setzt das resultierende Spektrum bereits bei kürzeren Wellenlängen ein und ist zudem deutlich verbreitert. Die extrahierte Lebensdauer des Spektrums beträgt nun etwa 0,5 ns. Um zu testen, ob es sich bei dem unter Zugabe von  $\text{SbCl}_5$  detektierten spektralen Zerfall um die Emission des angeregten Kations handelt, wurden die in (b) gezeigten Experimente durchgeführt. Diese Abbildung zeigt in schwarz das Absorptionsspektrum von Rh6G in AcN. Im Vergleich dazu ist in blau das Absorptionsspektrum der Lösung mit 10 mM  $\text{SbCl}_5$  dargestellt. Dieses weist eine Blauverschiebung, sowie drei deutlich ausgebildete lokale Absorptionsmaxima auf, und stimmt mit dem von Simon Düsel gemessenen Spektrum des Radikalkations von Rh6G überein.<sup>51</sup> Somit kann der durch Reaktion mit  $\text{SbCl}_5$  gebildete Zustand mit dem Radikalkation von Rh6G identifiziert werden. Das in rot dargestellte Spektrum veranschaulicht das Photolumineszenz-Anregungsspektrum (PLA) der Lösung mit  $\text{SbCl}_5$ . Bei der PLA wird die Anre-

<sup>51</sup> Simon Düsel, AG König, nicht veröffentlichte Arbeit.

gungswellenlänge kontinuierlich verändert, während die Detektionswellenlänge festgehalten wird. So lässt sich das Absorptionsspektrum eines emittierenden Zustandes abfragen. Die hier gewählte Detektionswellenlänge von 580 nm entspricht etwa der Zentralwellenlänge der mit  $\text{SbCl}_5$  detektierten Emission. Da das PLA-Spektrum mit dem zuvor aufgenommenen Absorptionsspektrum des Radikalkations von Rh6G übereinstimmt, kann die detektierte Emission dem angeregten Radikalkation zugeordnet werden.

Es lässt sich also festhalten, dass das angeregte Radikalkation eine detektierbare Photolumineszenz mit einer Lebensdauer von etwa 0,5 ns aufweist. Sollte sich zeigen, dass dieser Zustand auch für synthetische Zwecke interessant ist, wäre eine Ausweitung der hier in Ansätzen gezeigten Experimente, auch auf die Einzelmolekülebene, der nächste logische Schritt.



**Abbildung 8.2: Aufbau für Einzelmolekülmessungen im Magnetfeld.** (a) Magnetfeldspule auf dem bestehenden Einzelmolekülaufbau. Die Skizze in (b) verdeutlicht, dass die Konstruktion so gewählt wurde, dass sich die Probenoberfläche im Zentrum einer Magnetfeldspule befindet.

Im Ursprung der interdisziplinären Kollaboration, in dessen Rahmen diese Arbeit entstanden ist, wurde die Steigerung der photokatalytischen Aktivität durch statische oder dynamische elektrische und magnetische Felder diskutiert. So sollten Magnetfelder beispielsweise Einfluss auf die Interkombination zwischen den angeregten Zuständen organischer Farbstoffe, sowie auf Elektronentransferprozesse und dadurch entstandene Radikalzustände haben.[171,172] Es gibt bereits Beispiele dafür, wie die Spin-Konfiguration des Ausgangszustands in Photokatalyse mit Flavinen Einfluss auf die Radikalbildung und den weiteren Reaktionsmechanismus nimmt.[42] Ein wohldefiniertes Feld, wie etwa innerhalb einer magnetischen Spule, könnte somit bestimmte Zustände stabilisieren und dadurch zu einer weiteren chemischen Selektivität oder Steigerung von photokatalytischer Ausbeute führen. Auch hier

gibt es bereits erste Überlegungen und Ansätze dazu, durch Einzelmolekülexperimente innerhalb eines Magnetfelds den Einfluss auf Singulett-, Triplett- und Radikalzustände, sowie den Elektronentransfer photokatalytischer Reaktionen auf mikroskopischer Ebene zugänglich zu machen.

So zeigt Abbildung 8.2 (a) eine im Rahmen dieser Arbeit entworfene Magnetfeldspule, die bisher noch nicht in Betrieb genommen wurde. Die Spule ist so konstruiert, dass sie als Erweiterung des bestehenden Einzelmolekülaufbaus verwendet werden kann. Die Felder, die mit dieser Spule theoretisch erreicht werden können, liegen im Bereich von 100 mT. Die Rohre an den ebenen Flächen der Spule dienen dabei zur Wasserkühlung. Wie in (b) schematisch dargestellt, ist die gesamte Konstruktion so konzipiert, dass die Probenoberfläche im Zentrum der Spule, also einem Bereich mit homogenem Magnetfeld, liegt.

Der dritte und abschließende Punkt dieses Ausblicks greift noch einmal die in der Einleitung erwähnte Einzelmolekülchemie auf der Basis von Rastersondenmikroskopie auf. So beschreiben sowohl die dort angesprochenen Experimente im Zusammenhang mit molekularer Elektronik, als auch die Photoredoxkatalyse letztlich den Transport einzelner Elektronen im Kontext einzelner Moleküle. Die Triebkraft hinter diesem Transport ist dabei zunächst unterschiedlich. Transportmessungen mit Rastersonden beschreiben dabei im Prinzip mikroskopische Zyklovoltammetrie. Dort wird so lange Spannung an Moleküle angelegt, bis ein Elektronentransfer mit kovalent verbundenen Metallspitzen als Elektrodenpaar stattfindet. Dadurch werden Strom und Spannung auf der Ebene des Transports einzelner Elektronen mit einzelnen Molekülen gemessen.[173] Photoredoxchemie beschreibt dahingegen den energetisch durch Anregung mit Licht induzierten Elektronentransfer zwischen zwei Molekülen.

Es gibt zwar bereits Arbeiten dazu, wie photoinduzierte molekulare Prozesse in Experimenten mit Rastersonden genutzt werden können, allerdings befassen sich diese hauptsächlich damit, wie einzelne Moleküle als photonengetriebene, elektrische Schalter funktionieren.[174,175] Diese zunächst physikalisch in die Richtung von Phototransistoren motivierte Denkweise könnte auch auf fundamentale Fragestellungen der Photoredoxkatalyse übertragen werden. Dabei liegen die Welten der Rastersondenmikroskopie unter Vakuumbedingungen und der organischen Synthese in Lösemitteln zunächst weit voneinander entfernt. Eine Auflösung des elektronischen Transports mit Molekülen in Lösung ist allerdings keinesfalls ausgeschlossen.[46]

So sind auch fundamentale Experimente denkbar, in denen nicht der elektronische Transport, sondern die Redoxzustände in Molekülen im Vordergrund stehen. Werden beispielsweise einzelne Katalysatormoleküle zwischen zwei Elektroden eingefasst, so könnten zunächst einzelne Elektronen auf das Molekül aufgebracht oder vom Molekül entfernt werden. Dadurch ließen sich gezielt molekulare Redoxzustände erzeugen, die weiter untersucht werden können. Mittels einer entsprechenden Vorspannung ließe sich etwa das Redoxpotential chemischer Substrate simulieren. Konkret könnte im ersten Schritt beispielsweise das Radikalanion von Rh6G gebildet werden. Wird dies unter Vorspannung mit einem eingestrahlt Photon angeregt, so sollte der dadurch induzierte Elektronentransfer wiederum messbar sein. Zunächst mag dies ein Gedankenexperiment sein, das, neben anderen Faktoren, beispielsweise den Überlapp molekularer Orbitale zwischen Katalysator und Substrat außer Acht lässt. Die expe-

rimentelle Stärke der Rastersondenmikroskopie liegt jedoch darin, dass etwa über die Variation der Spannung am Katalysatormolekül die energetische Landschaft der verschiedenen Redoxzustände abgetastet werden kann. Dadurch, dass sich auch die Energielandschaft angeregter Moleküle zeitlich hochaufgelöst darstellen lässt,[176] kann Rastersondenmikroskopie einen Beitrag zu konzeptionellen Fragen in der Photoredoxchemie leisten. Vor allem im Zusammenhang mit theoretischen Berechnungen könnte dabei ein fundamentales Verständnis des Elektronentransfers zwischen angeregten Katalysatormolekülen und chemischen Substraten, auch auf quantenchemischer Ebene, geschaffen werden.



## Literatur

1. Yan, H.-S. & Ceccarelli, M. *International Symposium on History of Machines and Mechanisms*. (Springer Netherlands, 2009).
2. Ciamician, G. The Photochemistry of the Future. *Science* 385–395 (1912).
3. Balzani, V., Credi, A. & Venturi, M. *Photochemical conversion of solar energy. ChemSusChem* **1**, (2008).
4. Marshall, J. Springtime for the artificial leaf. *Nature* **510**, 22 (2014).
5. *Künstliche Photosynthese; Forschungsstand, wissenschaftlich-technische Herausforderungen und Perspektiven*. (Nationale Akademie der Wissenschaften Leopoldina, acatech - Deutsche Akademie der Technikwissenschaften, Union der deutschen Akademien der Wissenschaften, 2018).
6. Ghosh, I., Ghosh, T., Bardagi, J. I. & König, B. Reduction of aryl halides by consecutive visible light-induced electron transfer processes. *Science* **346**, 725–728 (2014).
7. Concepcion, J. J., House, R. L., Papanikolas, J. M. & Meyer, T. J. Chemical approaches to artificial photosynthesis. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **109**, 15560–15564 (2012).
8. Hansen, M., Li, F., Sun, L. & König, B. Photocatalytic water oxidation at soft interfaces. *Chem. Sci.* **5**, 2683–2687 (2014).
9. Cook, T. R. *et al.* Solar energy supply and storage for the legacy and nonlegacy worlds. *Chem. Rev.* **110**, 6474–6502 (2010).
10. Lewis, N. S. & Nocera, D. G. Powering the planet: Chemical challenges in solar energy utilization. *PNAS* **103**, 15729–15735 (2006).
11. Eisenberg, R. & Nocera, D. G. Preface: Overview of the forum on solar and renewable energy. *Inorg. Chem.* **45**, 1880 (2005).
12. Prier, C. K., Rankic, D. A. & MacMillan, D. W. C. Visible Light Photoredox Catalysis with Transition Metal Complexes: Applications in Organic Synthesis. *Chem. Rev.* **113**, 5322–5363 (2013).
13. Schultz, D. M. & Yoon, T. P. Solar synthesis: Prospects in visible light photocatalysis. *Science* **343**, (2014).
14. Xuan, J. & Xiao, W. J. Visible-light photoredox catalysis. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **51**, 6828–6838 (2012).
15. Ullmann, F. Über symmetrische Biphenyllderivate. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **332**, 38–81 (1904).
16. Ammon, M., Sander, T. & Maier, S. On-Surface Synthesis of Porous Carbon Nanoribbons from Polymer Chains. *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 12976–12984 (2017).
17. Ghosh, I., Marzo, L., Das, A., Shaikh, R. & König, B. Visible Light Mediated Photoredox Catalytic Arylation Reactions. *Acc. Chem. Res.* **49**, 1566–1577 (2016).

18. Nguyen, J. D., D'Amato, E. M., Narayanam, J. M. R. & Stephenson, C. R. J. Engaging unactivated alkyl, alkenyl and aryl iodides in visible-light-mediated free radical reactions. *Nat. Chem.* **4**, 854–859 (2012).
19. Shaw, M. H., Twilton, J. & MacMillan, D. W. C. Photoredox Catalysis in Organic Chemistry. *J. Org. Chem.* **81**, 6898–6926 (2016).
20. Du, Y. *et al.* Strongly Reducing, Visible-Light Organic Photoredox Catalysts as Sustainable Alternatives to Precious Metals. *Chem. - A Eur. J.* **23**, 10962–10968 (2017).
21. Ravelli, D., Fagnoni, M. & Albini, A. Photoorganocatalysis. What for? *Chem. Soc. Rev.* **42**, 97–113 (2013).
22. Neumann, M., Földner, S., König, B. & Zeitler, K. Metal-free, cooperative asymmetric organophotoredox catalysis with visible light. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **50**, 951–954 (2011).
23. Hočevár, M., Berginc, M., Opara Krašovec, U. & Topič, M. Dye-sensitized solar cells. *Sol-Gel Process. Conv. Altern. Energy* 6595–6663 (2012). doi:10.1007/978-1-4614-1957-0\_8
24. Cheng, Y. Y. *et al.* Increased upconversion performance for thin film solar cells: A trimolecular composition. *Chem. Sci.* **7**, 559–568 (2015).
25. Lakowicz, J. R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. (Springer, 2010).
26. Pawlicki, M., Collins, H. A., Denning, R. G. & Anderson, H. L. Zweiphotonenabsorption und das Design von Zweiphotonenfarbstoffen. *Angew. Chemie* **121**, 3292–3316 (2009).
27. Carmichael, I. & Hug, G. L. Triplet-Triplet Absorption Spectra of Organic Molecules in Condensed Phases. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **15**, 1–250 (1986).
28. Majek, M., Faltermeier, U., Dick, B., Pérez-Ruiz, R. & JacobivonWangelin, A. Application of Visible-to-UV Photon Upconversion to Photoredox Catalysis: The Activation of Aryl Bromides. *Chem. - A Eur. J.* **21**, 15496–15501 (2015).
29. Sasaki, Y., Kato, H. & Kudo, A. [Co(bpy)<sub>3</sub>]<sup>3+/2+</sup> and [Co(phen)<sub>3</sub>]<sup>3+/2+</sup> electron mediators for overall water splitting under sunlight irradiation using Z-scheme photocatalyst system. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 5441–5449 (2013).
30. Raven, P. H., Evert, R. F. & Eichhorn, S. E. *Biologie der Pflanzen*. (de Gruyter, 2006).
31. Ghosh, I. & König, B. Chromoselective Photocatalysis: Controlled Bond Activation through Light-Color Regulation of Redox Potentials. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **55**, 7676–7679 (2016).
32. Beaumont, P. C., Johnson, D. G. & Parsons, B. J. Excited state and free radical properties of rhodamine dyes in aqueous solution: A laser flash photolysis and pulse radiolysis study. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **107**, 175–183 (1997).
33. Valdes-Aguilera, O. & Neckers, D. C. Aggregation Phenomena in Xanthene Dyes. *Acc. Chem. Res.* **22**, 171–177 (1989).

34. Van De Linde, S. *et al.* Photoinduced formation of reversible dye radicals and their impact on super-resolution imaging. *Photochem. Photobiol. Sci.* **10**, 499–506 (2011).
35. Van De Linde, S. *et al.* Direct stochastic optical reconstruction microscopy with standard fluorescent probes. *Nat. Protoc.* **6**, 991–1009 (2011).
36. Dick, B., Kensy, U. & Kutta, R.-J. Transient Absorption. in *Chemical Photocatalysis* (ed. König, B.) 295–318 (de Gruyter, 2013).
37. Slanina, T. & Oberschmid, T. Rhodamine 6G Radical: a Spectro(fluoro)electrochemical and Transient Spectroscopic Study. *ChemCatChem* (2018). doi:10.1002/cctc.201800971
38. Riedle, E. & Wenninger, M. Time resolved spectroscopy in photocatalysis. in *Chemical Photocatalysis* (ed. König, B.) 319–378 (de Gruyter, 2013).
39. Navaratnam, S. & Parsons, B. J. Kinetic and spectral properties of rhodamine 6G free radicals: a pulse radiolysis study. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **153**, 153–162 (2002).
40. Korobov, V. E. & Chibisov, A. K. Primary processes in the photochemistry of rhodamine dyes. *J. Photochem.* **9**, 411–424 (1978).
41. Doose, S., Neuweiler, H. & Sauer, M. Fluorescence quenching by photoinduced electron transfer: A reporter for conformational dynamics of macromolecules. *ChemPhysChem* **10**, 1389–1398 (2009).
42. Megerle, U. *et al.* Unraveling the flavin-catalyzed photooxidation of benzylic alcohol with transient absorption spectroscopy from sub-pico- to microseconds. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 8869–8880 (2011).
43. Orrit, M. Single-Molecule Chemistry is More than Superresolved Fluorescence Microscopy. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **54**, 8004 (2015).
44. Swart, I., Gross, L. & Liljeroth, P. Single-molecule chemistry and physics explored by low-temperature scanning probe microscopy. *Chem. Commun.* **47**, 9011–9023 (2011).
45. Ho, W. Single-molecule chemistry. *J. Chem. Phys.* **117**, 11033–11060 (2002).
46. Li, H. *et al.* Extreme Conductance Suppression in Molecular Siloxanes. *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 10212–10215 (2017).
47. Lafferenz, L. & Grill, L. Conductance of a Single Conjugated Polymer as a Continuous Function of Its Length. *Science* **323**, 1193–1198 (2009).
48. de Oteyza, D. G. Direct Imaging of Covalent Bond Structure in Single-Molecule Chemical Reactions. **1434**, 1434–1438 (2014).
49. Hla, S. W., Bartels, L., Meyer, G. & Rieder, K. H. Inducing all steps of a chemical reaction with the scanning tunneling microscope tip: Towards single molecule engineering. *Phys. Rev. Lett.* **85**, 2777–2780 (2000).
50. Elson, E. L. & Magde, D. Fluorescence correlation spectroscopy. I. Conceptual basis and theory. *Biopolymers* **13**, 1–27 (1974).

51. Magde, D., Elson, E. L. & Webb, W. W. Fluorescence correlation spectroscopy. II. An experimental realization. *Biopolymers* **13**, 29–61 (1974).
52. Magde, D., Elson, E. & Webb, W. W. Thermodynamic fluctuations in a reacting system measurement by fluorescence correlation spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.* **29**, 705–708 (1972).
53. Ehrenberg, M. & Rigler, R. Rotational brownian motion and fluorescence intensity fluctuations. *Chem. Phys.* **4**, 390–401 (1974).
54. Eder, T. *et al.* Switching between H- and J-type electronic coupling in single conjugated polymer aggregates. *Nat. Commun.* **8**, (2017).
55. Naito, K., Tachikawa, T., Fujitsuka, M. & Majima, T. Single-molecule fluorescence imaging of the remote TiO<sub>2</sub> photocatalytic oxidation. *J. Phys. Chem. B* **109**, 23138–23140 (2005).
56. Tachikawa, T. & Majima, T. Single-molecule, single-particle fluorescence imaging of TiO<sub>2</sub>-based photocatalytic reactions. *Chem. Soc. Rev.* **39**, 4802–4819 (2010).
57. Wang, N., Tachikawa, T. & Majima, T. Single-molecule, single-particle observation of size-dependent photocatalytic activity in Au/TiO<sub>2</sub>nanocomposites. *Chem. Sci.* **2**, 891–900 (2011).
58. Roeffaers, M. B. J. *et al.* Super-resolution reactivity mapping of nanostructured catalyst particles. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **48**, 9285–9289 (2009).
59. Roeffaers, M. B. J. *et al.* Spatially resolved observation of crystal-face-dependent catalysis by single turnover counting. *Nature* **439**, 572–575 (2006).
60. Hendriks, F. C. *et al.* Integrated Transmission Electron and Single-Molecule Fluorescence Microscopy Correlates Reactivity with Ultrastructure in a Single Catalyst Particle. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **57**, 257–261 (2018).
61. Christ, T., Kulzer, F., Bordat, P. & Basché, T. Watching the photo-oxidation of a single aromatic hydrocarbon molecule. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **40**, 4192–4195 (2001).
62. Adachi, T., Vogelsang, J. & Lupton, J. M. Unraveling the electronic heterogeneity of charge traps in conjugated polymers by single-molecule spectroscopy. *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 573–577 (2014).
63. Chen, P. *et al.* Single-molecule fluorescence imaging of nanocatalytic processes. *Chem. Soc. Rev.* **39**, 4560 (2010).
64. Ha, T. *et al.* Single-molecule fluorescence spectroscopy of enzyme conformational dynamics and cleavage mechanism. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **96**, 893–898 (1999).
65. Ha, T. & Tinnefeld, P. Photophysics of Fluorescent Probes for Single-Molecule Biophysics and Super-Resolution Imaging. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **63**, 595–617 (2012).
66. Yang, H. *et al.* Protein Conformational Dynamics Probed by Single-Molecule Electron Transfer. *Science* **302**, 262–266 (2003).

67. Roeffaers, M. B. J. *et al.* Single-molecule fluorescence spectroscopy in (bio)catalysis. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **104**, 12603–12609 (2007).
68. Smiley, R. D. & Hammes, G. G. Single molecule studies of enzyme mechanisms. *Chem. Rev.* **106**, 3080–3094 (2006).
69. Janssen, K. P. F. *et al.* Single molecule methods for the study of catalysis: from enzymes to heterogeneous catalysts. *Chem. Soc. Rev.* **43**, 990–1006 (2014).
70. Vogelsang, J., Cordes, T. & Tinnefeld, P. Single-molecule photophysics of oxazines on DNA and its application in a FRET switch. *Photochem. Photobiol. Sci.* **8**, 486–496 (2009).
71. Steinhauer, C., Forthmann, C., Vogelsang, J. & Tinnefeld, P. Superresolution Microscopy on the Basis of Engineering Dark States. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 16840–16841 (2008).
72. Cordes, T., Vogelsang, J. & Tinnefeld, P. On the mechanism of trolox as antiblinking and antibleaching reagent. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 5018–5019 (2009).
73. Vogelsang, J., Cordes, T., Forthmann, C., Steinhauer, C. & Tinnefeld, P. Controlling the fluorescence of ordinary oxazine dyes for single-molecule switching and superresolution microscopy. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **106**, 8107–8112 (2009).
74. Vogelsang, J. *et al.* Make them blink: Probes for super-resolution microscopy. *ChemPhysChem* **11**, 2475–2490 (2010).
75. Van De Linde, S. & Sauer, M. How to switch a fluorophore: From undesired blinking to controlled photoswitching. *Chem. Soc. Rev.* **43**, 1076–1087 (2014).
76. Vogelsang, J. *et al.* A reducing and oxidizing system minimizes photobleaching and blinking of fluorescent dyes. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **47**, 5465–5469 (2008).
77. Basché, T., Moerner, W. E., Orrit, M. & Talon, H. Photon antibunching in the fluorescence of a single dye molecule trapped in a solid. *Phys. Rev. Lett.* **69**, 1516–1519 (1992).
78. Basché, T. *et al.* Direct spectroscopic observation of quantum jumps of a single molecule. *Nature* **373**, 132–134 (1995).
79. Vester, M., Staut, T., Enderlein, J. & Jung, G. Photon antibunching in a cyclic chemical reaction scheme. *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 1149–1154 (2015).
80. Gosztola, D., Niemczyk, M. P., Svec, W., Lukas, A. S. & Wasielewski, M. R. Excited doublet states of electrochemically generated aromatic imide and diimide radical anions. *J. Phys. Chem. A* **104**, 6545–6551 (2000).
81. Johnsen, S. *The Optics of Life, A Biologist's Guide to Light in Nature.* (Princeton University Press, 2012).
82. Hädener, A. & Kaufmann, H. *Grundlagen der organischen Chemie.* (Birkhäuser Verlag, 2006).
83. Latscha, H. P., Kazmaier, U. & Klein, H. A. *Organische Chemie.* (Springer, 2016).

84. Fox, M. A. *Organische Chemie: Grundlagen, Mechanismen, bioorganische Anwendungen*. (Spektrum, 1995).
85. Rurack, K. & Spieles, M. Fluorescence quantum yields of a series of red and near-infrared dyes emitting at 600-1000 nm. *Anal. Chem.* **83**, 1232–1242 (2011).
86. Sánchez-Valencia, J. R., Toudert, J., González-García, L., González-Elipe, A. R. & Barranco, A. Excitation transfer mechanism along the visible to the Near-IR in rhodamine J-heteroaggregates. *Chem. Commun.* **46**, 4372–4374 (2010).
87. Steiner, F., Lupton, J. M. & Vogelsang, J. Role of Triplet-State Shelving in Organic Photovoltaics: Single-Chain Aggregates of Poly(3-hexylthiophene) versus Mesoscopic Multichain Aggregates. *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 9787–9790 (2017).
88. Atkins, P. W. & de Paula, J. *Physikalische Chemie*. (Wiley-VCH, 2013).
89. Dick, B. Photophysics of Photocatalysts. in *Chemical Photocatalysis* (ed. König, B.) 19–43 (de Gruyter, 2013).
90. Valeur, B. & Berberan-Santos, M. N. *Molecular Fluorescence, Principles and Applications*. (Wiley-VCH, 2012).
91. Adachi, T., Vogelsang, J. & Lupton, J. M. Chromophore bending controls fluorescence lifetime in single conjugated polymer chains. *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 2165–2170 (2014).
92. Klessinger, M. & Michl, J. *Excited States and Photochemistry of Organic Molecules*. (VCH Publishers, 1995).
93. Steiner, F., Bange, S., Vogelsang, J. & Lupton, J. M. Spontaneous fluctuations of transition dipole moment orientation in OLED triplet emitters. *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 999–1004 (2015).
94. Köhler, A. & Bäessler, H. Triplet states in organic semiconductors. *Mater. Sci. Eng. R Reports* **66**, 71–109 (2009).
95. Lupton, J. M. *et al.* Intrinsic Room-Temperature Electrophosphorescence from a [Formula presented]-Conjugated Polymer. *Phys. Rev. Lett.* **89**, 14–17 (2002).
96. Ratzke, W., Bange, S. & Lupton, J. M. Direct Detection of Singlet-Triplet Interconversion in OLED Magneto-electroluminescence with a Metal-Free Fluorescence-Phosphorescence Dual Emitter. *Phys. Rev. Appl.* **9**, 54038 (2018).
97. Ratzke, W. *et al.* Effect of Conjugation Pathway in Metal-Free Room-Temperature Dual Singlet-Triplet Emitters for Organic Light-Emitting Diodes. *J. Phys. Chem. Lett.* **7**, 4802–4808 (2016).
98. *Chemical Photocatalysis*. (de Gruyter, 2013).
99. Widengren, J., Rigler, R. & Mets, Ü. Triplet-state monitoring by fluorescence correlation spectroscopy. *J. Fluoresc.* **4**, 255–258 (1994).
100. Förster, T. Energiewanderung und Fluoreszenz. *Ann. Phys.* **6**, 55–75 (1948).
101. Dexter, D. L. A theory of sensitized luminescence in solids. *J. Chem. Phys.* **21**, 836–850 (1953).

102. Turro, N. J., Ramamurthy, V. & Scaiano, J. C. *Modern Molecular Photochemistry of Organic Molecules*. (University Science Books, 2010).
103. Sauer, M., Hofkens, J. & Enderlein, J. *Handbook of Fluorescence Spectroscopy and Imaging*. (Wiley-VCH, 2011).
104. Stangl, T. *et al.* Temporal fluctuations in excimer-like interactions between pi-conjugated chromophores. *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 1321–1326 (2015).
105. Gijzeman, O. L. J. & Kaufman, F. Oxygen Quenching of Aromatic Triplet States in Solution Part 2. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* 721–726 (1973).
106. Gijzeman, O. L. J., Kaufman, F. & Porter, G. Oxygen Quenching of Aromatic Triplet States in Solution Part 1. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* 708–720 (1973).
107. Grewer, C. & Brauer, H. D. Mechanism of the triplet-state quenching by molecular oxygen in solution. *J. Phys. Chem.* **98**, 4230–4235 (1994).
108. Rehm, D. & Weller, A. Kinetics of Fluorescence Quenching by Electron and H-Atom Transfer. *Isr. J. Chem.* **8**, 259–271 (1970).
109. Neumeier, M. *et al.* Dichromatic Photocatalytic Substitutions of Aryl Halides with a Small Organic Dye. *Chem. - A Eur. J.* **24**, 105–108 (2018).
110. Haimerl, J. M., Ghosh, I., König, B., Vogelsang, J. & Lupton, J. M. Single-molecule photoredox catalysis. *Chem. Sci.* (2018).
111. Haimerl, J. M., Ghosh, I., König, B., Lupton, J. M. & Vogelsang, J. Chemical Photocatalysis with Rhodamine 6G: Investigation of Photoreduction by Simultaneous Fluorescence-Correlation Spectroscopy (FCS) and Fluorescence Lifetime Measurements. *J. Phys. Chem. B* (2018).
112. Libby, W. F. Theory of electron exchange reactions in aqueous solution. *J. Phys. Chem.* **56**, 863–868 (1952).
113. Marcus, R. A. On the theory of oxidation-reduction reactions involving electron transfer. I. *J. Chem. Phys.* **24**, 966–978 (1956).
114. Marcus, R. A. On the Theory of Electrochemical and Chemical Electron Transfer Processes. *Can. J. Chem.* **37**, 155–163 (1959).
115. Majek, M. Activation of arene-heteroatom bonds by photoredox catalysis with visible light. (Regensburg, 2015).
116. Kolb, H. C., Finn, M. G. & Sharpless, K. B. Click-Chemie: diverse chemische Funktionalität mit einer Handvoll guter Reaktionen. *Angew. Chemie* **113**, 2056–2075 (2001).
117. Spiteri, C. & Moses, J. E. Copper-catalyzed azide-alkyne cycloaddition: Regioselective synthesis of 1,4,5-trisubstituted 1,2,3-triazoles. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **49**, 31–33 (2010).
118. Piestert, O. *et al.* A single-molecule sensitive DNA hairpin system based on intramolecular electron transfer. *Nano Lett.* **3**, 979–982 (2003).

119. Heilemann, M., Kasper, R., Tinnefeld, P. & Sauer, M. Dissecting and reducing the heterogeneity of excited-state energy transport in DNA-based photonic wires. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 16864–16875 (2006).
120. Vogelsang, J., Cordes, T. & Tinnefeld, P. Single-molecule photophysics of oxazines on DNA and its application in a FRET switch. *Photochem. Photobiol. Sci.* **8**, 486 (2009).
121. Fang, X., Liu, X., Schuster, S. & Tan, W. Designing a novel molecular beacon for surface-immobilized DNA hybridization studies. *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 2921–2922 (1999).
122. Alberts, B. *Molecular Biology of the Cell*. (Garland Science, 2015).
123. Weber, P. C., Wendoloski, J. J., Pantoliano, M. W. & Salemme, F. R. Crystallographic and Thermodynamic Comparison of Natural and Synthetic Ligands Bound to Streptavidin. *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 3197–3200 (1992).
124. Weber, P. C., Ohlendorf, D. H., Wendoloski, J. J. & Salemme, F. R. Structural Origins of High-Affinity Biotin Binding to Streptavidin. *Science* **243**, 85–88 (1989).
125. Andrews, R. S., Becker, J. J. & Gagné, M. R. A photoflow reactor for the continuous photoredox-mediated synthesis of C-glycoamino acids and C-glycolipids. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **51**, 4140–4143 (2012).
126. Hanbury Brown, R. & Twiss, R. Q. A test of a new type of stellar interferometer on Sirius. *Nature* **178**, 1046–1048 (1956).
127. Brown, R. H. & Twiss, R. Q. A new type of interferometer for use in radio astronomy. *London, Edinburgh, Dublin Philos. Mag. J. Sci.* **45**, 663–682 (1954).
128. Hanbury Brown, R. & Twiss, R. Q. Correlation between photons in two coherent beams of light. *Nature* **177**, 27–29 (1956).
129. Twiss, R. Q., Little, A. G. & Hanbury Brown, R. Correlation between photons, in coherent beams of light, detected by a coincidence counting technique. *Nature* **180**, 324–326 (1957).
130. Rigler, R. & Ehrenberg, M. Molecular interactions and structure as analysed by fluorescence relaxation spectroscopy. *Q. Rev. Biophys.* **6**, 139–199 (1973).
131. Rigler, R. & Elson, E. S. *Fluorescence Correlation Spectroscopy - Theory and Application*. (Springer, 2001).
132. Rigler, R., Widengren, J. & Mets, Ü. Interactions and Kinetics of Single Molecules as Observed by Fluorescence Correlation Spectroscopy. in *Fluorescence Spectroscopy, New Methods and Applications* (ed. Wolfbeis, O. S.) 13–23 (Springer-Verlag, 1993).
133. Rigler, R. FCS and Single Molecule Spectroscopy. in *Single Molecule Spectroscopy in Chemistry, Physics and Biology, Nobel Symposium* (eds. Gräslund, A., Rigler, R. & Widengren, J.) 77–103 (Springer, 2010).
134. Schwille, P. & Haustein, E. Fluorescence Correlation Spectroscopy An Introduction to its Concepts and Applications Petra Schwille and Elke Haustein Experimental Biophysics Group Max-Planck-Institute for Biophysical Chemistry Am Fassberg 11 D-37077 Göttingen. *ResearchGate* (2001).

135. Fox, M. *Quantum Optics, An Introduction*. (Oxford University Press, 2006).
136. Mets, Ü. Antibunching and Rotational Diffusion in FCS. in *Fluorescence Correlation Spectroscopy, Theory and Application* (eds. Rigler, R. & Elson, E. S.) 346–359 (Springer-Verlag, 2001).
137. Bernard, J., Fleury, L., Talon, H. & Orrit, M. Photon bunching in the fluorescence from single molecules: A probe for intersystem crossing. *J. Chem. Phys.* **98**, 850–859 (1993).
138. Morgan, B. L. & Mandel, L. Measurement of Photon Bunching in a Thermal Light Beam. *Phys. Rev. Lett.* **16**, 1012–1015 (1966).
139. Carmichael, H. J. & Walls, D. F. A quantum-mechanical master equation treatment of the dynamical Stark effect. *J. Phys. B At. Mol. Phys.* **9**, 1199–1219 (1976).
140. Kimble, H. J. & Mandel, L. Theory of resonance fluorescence. *Phys. Rev. A* **13**, 2123–2144 (1976).
141. Kimble, H. J., Dagenais, M. & Mandel, L. Photon antibunching in resonance fluorescence. *Phys. Rev. Lett.* **39**, 691–695 (1977).
142. Kask, P., Piksarv, P. & Mets, U. Fluorescence correlation spectroscopy in the nanosecond time range: Photon antibunching in dye fluorescence. *Eur. Biophys. J.* **12**, 163–165 (1985).
143. Widengren, J., Mets, Ü. & Rigler, R. Fluorescence correlation spectroscopy of triplet states in solution: A theoretical and experimental study. *J. Phys. Chem.* **99**, 13368–13379 (1995).
144. Widengren, J., Widengren, J., Rigler, R. & Rigler, R. Mechanisms of photobleaching investigated by fluorescence correlation spectroscopy. *Bioimaging* **4**, 149–157 (1996).
145. Jerker Widengren, Johannes Dapprich, R. R. Fast interactions between Rh6G and dGTP in water studied by. *Chem. Phys.* **216**, 417–426 (1997).
146. Eggeling, C., Widengren, J., Rigler, R. & Seidel, C. A. M. Photobleaching of Fluorescent Dyes under Conditions Used for Single-Molecule Detection: Evidence of Two-Step Photolysis. *Anal. Chem.* **70**, 2651–2659 (1998).
147. Widengren, J. & Schwille, P. Characterization of photoinduced isomerization and back-isomerization of the cyanine dye cy5 by fluorescence correlation spectroscopy. *J. Phys. Chem. A* **104**, 6416–6428 (2000).
148. Eggeling, C. *et al.* Analysis of photobleaching in single-molecule multicolor excitation and Förster resonance energy transfer measurements. *J. Phys. Chem. A* **110**, 2979–2995 (2006).
149. Widengren, J., Chmyrov, A., Eggeling, C., Löfdahl, P. Å. & Seidel, C. A. M. Strategies to improve photostabilities in ultrasensitive fluorescence spectroscopy. *J. Phys. Chem. A* **111**, 429–440 (2007).
150. Yip, W. T., Hu, D., Yu, J., Vanden Bout, D. A. & Barbara, P. F. Classifying the photophysical dynamics of single- and multiple-chromophoric molecules by single molecule spectroscopy. *J. Phys. Chem. A* **102**, 7564–7575 (1998).

151. Hübner, C. G., Renn, A., Renge, I. & Wild, U. P. Direct observation of the triplet lifetime quenching of single dye molecules by molecular oxygen. *J. Chem. Phys.* **115**, 9619–9622 (2001).
152. Krichevsky, O. & Bonnet, G. Reports on Progress in Physics Related content Fluorescence correlation spectroscopy : the technique and its applications Fluorescence correlation spectroscopy : the technique. *Reports Progress Phys.* **65**, 251–297 (2002).
153. Mets, U. *et al.* Application of the antibunching in dye fluorescence: measuring the excitation rates in solution. *Chem. Phys.* **218**, 191–198 (1997).
154. O'Connor, D. V. & Philips, D. *Time-Correlated Single Photon Counting*. (Academic Press, 1984).
155. Demas, J. N. *Excited State Lifetime Measurements*. (Academic Press, 1984).
156. Leskovar, B., Lo, C. C., Hartig, P. R. & Sauer, K. Photon counting system for subnanosecond fluorescence lifetime measurements. *Rev. Sci. Instrum.* **47**, 1113–1121 (1976).
157. Hartig, P. R., Sauer, K., Lo, C. C. & Leskovar, B. Measurement of very short fluorescence lifetimes by single-photon counting. *Rev. Sci. Instrum.* **47**, 1122–1129 (1976).
158. Agmon, N. Elementary steps in excited-state proton transfer. *J. Phys. Chem. A* **109**, 13–35 (2005).
159. Graml, A., Ghosh, I. & König, B. Synthesis of Arylated Nucleobases by Visible Light Photoredox Catalysis. *J. Org. Chem.* **82**, 3552–3560 (2017).
160. Das, A., Ghosh, I. & König, B. Synthesis of pyrrolo[1,2-a]quinolines and ullazines by visible light mediated one- and twofold annulation of N-arylpyrroles with arylalkynes. *Chem. Commun.* **52**, 8695–8698 (2016).
161. Shaikh, R. S., Düsel, S. J. S. & König, B. Visible-Light Photo-Arbusov Reaction of Aryl Bromides and Trialkyl Phosphites Yielding Aryl Phosphonates. *ACS Catal.* **6**, 8410–8414 (2016).
162. Marzo, L., Ghosh, I., Esteban, F. & König, B. Metal-Free Photocatalyzed Cross Coupling of Bromoheteroarenes with Pyrroles. *ACS Catal.* **6**, 6780–6784 (2016).
163. Battino, R., Rettich, T. R. & Tominaga, T. The Solubility of Oxygen and Ozone in Liquids. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **12**, 163–178 (1983).
164. Quaranta, M., Murkovic, M. & Klimant, I. A new method to measure oxygen solubility in organic solvents through optical oxygen sensing. *Analyst* **138**, 6243 (2013).
165. Franco, C. & Olmsted, J. Photochemical determination of the solubility of oxygen in various media. *Talanta* **37**, 905–909 (1990).
166. Battino, R. *Solubility Data Series - Oxygen and Ozone*. **7**, (Pergamon Press, 1981).
167. Selanger, K. A., Falnes, J. & Sikkeland, T. Fluorescence lifetime studies of rhodamine 6G in methanol. *J. Phys. Chem.* **81**, 1960–1963 (1977).

168. Magde, D., Rojas, G. E. & Seybold, P. G. Solvent dependence of the fluorescence lifetimes of zanthene dyes. *Photochem. Photobiol.* **70**, 737–744 (1999).
169. Zondervan, R., Kulzer, F., Orlinskii, S. B. & Orrit, M. Photoblinking of rhodamine 6G in poly(vinyl alcohol): Radical dark state formed through the triplet. *J. Phys. Chem. A* **107**, 6770–6776 (2003).
170. Greisch, J. F. *et al.* Intrinsic fluorescence properties of rhodamine cations in gas-phase: Triplet lifetimes and dispersed fluorescence spectra. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 8162–8170 (2013).
171. Baker, W. J. *et al.* Robust absolute magnetometry with organic thin-film devices. *Nat. Commun.* **3**, 897–898 (2012).
172. Kattnig, D. R. *et al.* Chemical amplification of magnetic field effects relevant to avian magnetoreception. *Nat. Chem.* **8**, 384–391 (2016).
173. Tao, N. J. Electron transport in molecular junctions. *Nat. Nanotechnol.* **1**, 173–181 (2006).
174. Kim, Y. *et al.* Inelastic electron tunneling spectroscopy of difurylene-based photochromic single-molecule junctions. *Beilstein J. Nanotechnol.* **8**, 2606–2614 (2017).
175. Jia, C. & Guo, X. Covalently bonded single-molecule junctions with stable and reversible photoswitched conductivity. *Science* **352**, 1443–1446 (2016).
176. Cocker, T. L., Peller, D., Yu, P., Repp, J. & Huber, R. Tracking the ultrafast motion of a single molecule by femtosecond orbital imaging. *Nature* **539**, 263–267 (2016).

# Herstellung der an DNA immobilisierten Rh6G Proben

## Benötigte Materialien:

An DNA immobilisiertes Rh6G (Rh6G@DNA) Stammlösung (SL) 1 mM, IBA lifescience, Lagerung bei -21°C.

Phosphate buffered saline (PBS), Tabletten, Sigma Aldrich, trocken lagern.

Eine Tablette wird 200 ml Reinstwasser gelöst.

Albumin, Fraction V fatty acid free from bovine serum (BSA), Feststoff, Sigma Aldrich, Lagerung bei 4°C.

Alequotieren in Eppendorf Tubes mit 250µl von 5 mg/ml in PBS Lösung.  
z.B. 50 mg BSA in 10 ml PBS Lösung, 40 Tubes a 250 µl.

Albumin, biotin labeled bovine (BSAbiotin), lyophilized powder, Sigma Aldrich, Lagerung bei 4°C.

Sehr polares Material, am besten Inhalt einer gesamten Einheit verwenden.  
Alequotieren in Eppendorf Tubes mit 250 µl von 1 mg/ml in PBS Lösung.  
z.B. 10 mg BSAbiotin in 10 ml PBS Lösung, 40 Tubes a 250 µl.

Streptavidin from Streptomyces avidinii, essentially salt-free, lyophilized powder,  $\geq 13$  units/mg protein, Sigma Aldrich, Lagerung bei -21°C.

Sehr polares Material, am besten Inhalt einer gesamten Einheit verwenden.  
Alequotieren in Eppendorf Tubes mit 250 µl von 0,1 mg/ml in PBS Lösung.  
z.B. 1 mg Streptavidin in 10 ml PBS Lösung, 40 Tubes a 250 µl.

## Vorbereitung der Deckgläser:

Reinigung mit 2% Hellmanex Lösung im Ultraschallbad für 20 min.

Mit Reinstwasser spülen (3x) und Stickstoff trocknen.

Behandlung im Ozonator für 30 min.

Die Gläser sind nun fertig für weitere Behandlung, beziehungsweise zur Lagerung in Waferboxen in der Glovebox.

Unmittelbar vor der eigentlichen Probenherstellung kann die Glasoberfläche nochmal mit Sauerstoffplasma vorbereitet werden.

## Vorbereitung der Reaktionskammer:

Reinigung des Probenhalters, der Teflon Kammer und der Schraubverschlüsse mit 2% Hellmanex Lösung im Ultraschallbad für 20 min.

Zuerst mit Reinstwasser und anschließend mit organischem Lösemittel (Ethanol, Isopropanol, Aceton etc.) spülen und mit Stickstoff trocknen.

### **Probenpräparation:**

Montage der Probenkammer (Probenhalter, Deckglas, Teflon Kammer mit Schraubverschluss).

Inkubieren von 250  $\mu$ l aus 1 mg/ml BSAbiotin und von 250  $\mu$ l von 5 mg/ml aus BSA in Probenkammer.

Inkubationszeit mindestens 4 h, wenn möglich über Nacht.

Alle gefrorenen oder gekühlten Komponenten sind frisch, oder maximal einen Tag bei Raumtemperatur zu verwenden.

Herstellen der 0.5 nM Rh6G@DNA in PBS Lösung:

1. Schritt: 1  $\mu$ l aus der gefrorenen 1 mM Rh6G@DNA SL in 1 ml PBS  $\rightarrow$  1  $\mu$ M Lösung.
2. Schritt: Verdünnen auf 1 nM Lösung, 1  $\mu$ l der 1  $\mu$ M Lösung in 1 ml PBS.
3. Schritt: Verdünnen auf 0,5 nM Lösung, 500  $\mu$ l der 1 nM Lösung in 500  $\mu$ l PBS.

Entfernen der BSA/BSAbiotin Lösung aus der Probenkammer.  
Spülen mit PBS.

Inkubieren der 0,1 mg/ml Streptavidin Lösung in die Probenkammer.  
Inkubationszeit 10 – 15 min.

Die Inkubationszeit der Streptavidin Lösung kann genutzt werden, um das Messprogramm zu starten und den Laser auf die Glasoberfläche zu fokussieren. Der Aufbau sollte soweit vorbereitet sein, dass die Glasoberfläche konfokal gescannt werden kann.

Entfernen der Streptavidin Lösung aus der Probenkammer.  
Spülen mit PBS.

Inkubieren der 0,5 nM Rh6G@DNA Lösung.  
Inkubationszeit  $\sim$  2 min.

Während der Inkubationszeit werden konfokale Scans der Glasoberfläche erstellt (10 x 10  $\mu$ m<sup>2</sup>, fast scan mode). Nach 2 – 3 min sollte die Moleküldichte ein einem Scan etwa 10 – 20 Moleküle / 10 x 10  $\mu$ m<sup>2</sup> betragen.

Entfernen der Rh6G@DNA Lösung aus der Probenkammer bei gewünschter Dichte.  
Spülen mit PBS.

Nach diesem letzten Präparationsschritt ist der Präparationsprozess beendet.

Bis zur Durchführung weiterer Messungen wird die Probenkammer mit reinem PBS befüllt, um ein Austrocknen der Probe zu verhindern.

## Protokoll zur versuchten Immobilisierung von RhB

Das nachfolgende Protokoll gibt die ursprünglich von Michal Majek vorgeschlagene Prozedur wieder. Bei den Experimenten innerhalb der AG Lupton wurden die Mikroskopie-Deckgläser mit einem Plasmareiniger, analog zur DNA Immobilisierung, anstelle von „Piranha“ vorbereitet. Außerdem existieren eigens für diese Experimente hergestellte Teflon-Kammern. Detailliertere Reaktionsansätze und Versuchsabläufe lassen sich im Laborbuch von Robert May nachlesen.

### Glass Substrate Preparation:

Piranha solution (70:30, 98% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) was prepared by the slow addition of cold (0°C – 4°C) 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> to a glass beaker containing cold (0°C – 4°C) 98% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. The mixture was stirred in an ice bath for 30 minutes to facilitate mixing and cooling.

**Warning:** *Extreme care should be taken when preparing and using the “piranha” solution as the solution can detonate when in contact with organic compounds.* Cold 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and 98% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> was used to prevent frothing due to heat generated during mixing. Float glass cuvette slides (7 mm x 50 mm x 0.7 mm) were placed in borosilicate glass test tubes (13 mm x 100 mm), one per test tube. Piranha solution was added to the test tubes using a glass Pasteur pipette so that each glass slide was completely submerged. The glass slides were allowed to soak in the piranha solution for 12 h at room temperature. After 12 h, the piranha solution was pipetted out of the test tubes into a glass storage container. The glass slides were rinsed in the test tubes by filling the test tubes with Millipore water and subsequently transferring the rinse water from the test tubes into a separate glass storage container. This rinse procedure with Millipore water was repeated two additional times. After the third and final rinse, the test tubes were filled with Millipore water so that the glass slides were completely submerged. The test tubes were covered with plastic wrap and stored at room temperature. The used piranha solution should be transferred from the glass storage container into a properly labeled clean glass bottle in an isolated and properly labeled laboratory fume hood. The used rinse water can be transferred and stored into the same glass bottle used to store the used piranha solution.

### Formation of Mixed Silane Layers on Glass Substrate:

Freshly cleaned glass slides were placed in polystyrene cuvettes and immersed for 2 h at room temperature in silane solutions (3.5 ml) prepared by dissolving the desired ratio of 6-azidohexyltriethoxysilane and diluent n-hexyltriethoxysilane in dry acetonitrile in the presence of glacial acetic acid (5 mM). The total silane concentration was fixed at 10 mM. Following the silane treatment the glass slides were removed from the polystyrene cuvettes, placed in glass test tubes (13 mm x 100 mm) and cured in a vacuum oven at 60°C for 4 h.

### Surface Coupling by Cu(I) Catalyzed Azide-Alkyne 1,3-Dipolar Cycloaddition:

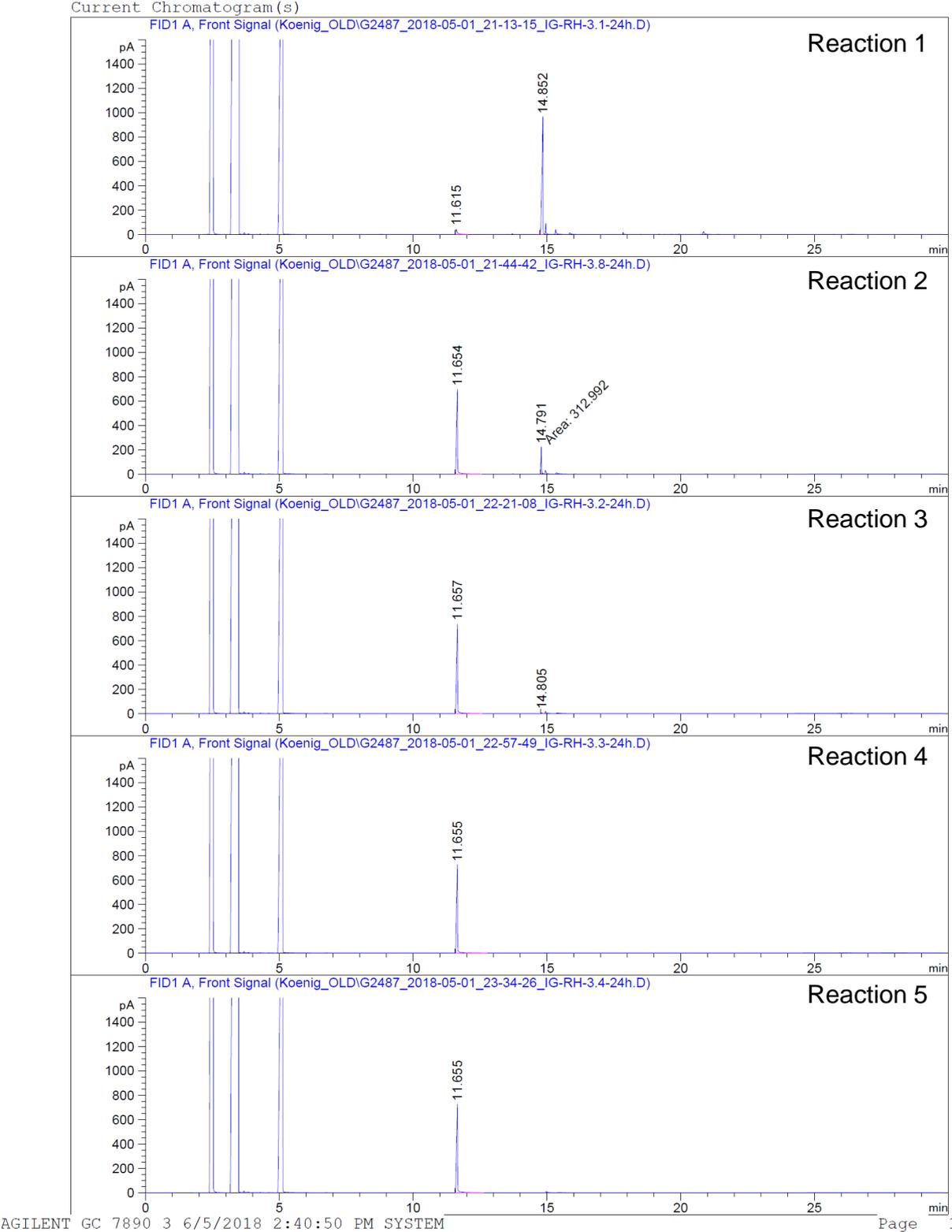
Following the initial heat cure, the silane treated slides were placed in polystyrene cuvettes and immersed for 8 h in a mixture (3.5 ml) of *tert*-butyl alcohol : Millipore water (3:1) containing rhodamine B propargyl ester (5 mM) and sIMesCuBr (10 mol%) at room temperature

in the dark. The treated glass slides were removed from the dye coupling solutions, dip rinsed three times in 95% ethanol and dried by centrifugation.

The dried glass slides were transferred to clean glass test tubes and cured in a vacuum oven at 90°C for 4 h. The heat cured glass slides were then dip rinsed three times in a mixture of absolute ethanol : water (1:1). The rinsed glass slides were transferred to clean test tubes and immersed in a solution of absolute ethanol : water (1:1) for 16 h at room temperature in the dark. After 16 h, the slides were transferred to fresh glass test tubes and dried by centrifugation.

# Gaschromatogramme der Reaktion in Abbildung 5.12

Um den in Abbildung 5.11 gezeigten Reaktionszyklus zu demonstrieren, wurden Gaschromatogramme der Produkte verschiedener Reaktionen erstellt. Diese sind nachfolgend dargestellt und erläutert.



Gezeigt werden Gaschromatogramme der C-H-aromatischen Substitution von 2-Brombenzotrifluorid mit N-Methylpyrrol in Wasser. Die Reaktion wurde auf synthetischer Skala von Indrajit Ghosh am Lst. König durchgeführt.

Die einzelnen Reaktionsbedingungen und –ausbeuten sind unten angegeben. Die Signatur bei 11,6 min wird dem Substrat zugeordnet, die Signatur bei 14,8 min dem C-H arylierten Produkt.

### **Reaktionsbedingungen:**

Reaktion 1: 2-Brombenzotrifluorid (0,1 mmol) + Rh6G (5,0 mg, 10 mol% relativ zum Substrat) + Ascorbinsäure (1,4 equiv. relativ zum Substrat) + N-Methylpyrrol (18 equiv. relativ zum Substrat) + 455 nm LED Licht + 530 nm LED Licht + Reaktionszeit 24 h in Wasser.

Ausbeute: 94%.

Bedingungen der Kontrollreaktionen:

Reaktion 2: Wie Reaktion 1, allerdings nur mit 530 nm Licht. Ausbeute: 14%.

Reaktion 3: Wie Reaktion 1, allerdings ohne Rh6G. Ausbeute: 1%.

Reaktion 4: Wie Reaktion 1, allerdings ohne Ascorbinsäure. Ausbeute: 0%.

Reaktion 5: Wie Reaktion 1, allerdings komplett ohne Licht. Ausbeute: 0%.

Die hier gezeigte photoaktivierte C-H Arylierung ist von allgemeiner Bedeutung. Beispiele der C-H Arylierung von biologisch wichtigen Pyrrol Derivaten werden in [31] näher diskutiert.

# Abkürzungen

A Akzeptor

AcN Acetonitril

AFM Rasterkraftmikroskopie

AscA Ascorbinsäure

BN Benzonitril

BrBN 2-Brombenzonitril

BSA bovines Serumalbumin

BSAbiotin mit Biotin funktionalisiertes BSA

ClAn 4-Chloranisol

D Donator

DFT Dichtefunktionaltheorie

DIPEA Diisopropylethylamin

DMSO Dimethylsulfoxid

ET Elektronentransfer

FCS Fluoreszenzkorrelationsspektroskopie

FK Fluoreszenzkorrelation

FRET Förster Resonanzenergietransfer

GZ Grundzustand

HOMO höchstes, besetztes Molekülorbital

konPET konsekutiver PET

LUMO niedrigstes, unbesetztes Molekülorbital

MetV Methylviologen

NA numerische Apertur

PBS Phosphatgepufferte Salzlösung

PET photoinduzierter Elektronentransfer

PK Photokatalysator

PL Photolumineszenz

PLA Photolumineszenz Anregungsspektroskopie

Rh6G Rhodamin 6G

RhB Rhodamin B

SFM suprauflösende Fluoreszenzmikroskopie

STM Rastertunnelmikroskopie

TCSPC zeitaufgelöstes Einzelphotonenzählen

WW Wechselwirkung

ZA-DFT zeitaufgelöste DFT

## Publikationen

J. M. Haimerl, I. Ghosh, B. König, J. Vogelsang and J. M. Lupton.  
Single-molecule photoredox catalysis. *Chemical Science* (2018).

J. M. Haimerl, I. Ghosh, B. König, J. M. Lupton and J. Vogelsang.  
Chemical Photocatalysis with Rhodamine 6G: Investigation of Photoreduction by Simultaneous Fluorescence Correlation Spectroscopy (FCS) and Fluorescence Lifetime Measurements. *J. Phys. Chem. B* (2018).

## Konferenzen

DPG Frühjahrstagung 2017, Dresden, Vortrag: Following a Photocatalytic Redox Cycle using Fluorescence Correlation Spectroscopy.

International Conference on Photochemistry 2017, Straßburg, Vortrag: Monitoring photocatalytic radical formation processes by fluorescence correlation spectroscopy and time-correlated single-photon counting.

GDCh Lecture Conference on Photochemistry 2018, München, Poster: Single-molecule photoredox catalysis with an organic dye.

## Graduiertenkolleg GRK 1626, Chemische Photokatalyse

19. Seminartag 2014, Kloster Plankstetten, Vortrag: Photoinduced dynamics in nanoscale light systems.

21. Seminartag 2015, Regensburg, Vortrag: Single molecule measurements on a rhodamine-green based wavelength selective photocatalytic cycle.

25. Seminartag 2016, Regensburg, Poster: Following a photocatalytic redox cycle using fluorescence correlation spectroscopy.

29. Seminartag 2017, Regensburg, Vortrag: Radical formation processes in rhodamine-based photocatalysis.

32. Seminartag 2018, Regensburg, Vortrag: Watching a single molecule do conPET.

## Danke

Am Ende dieser Arbeit, und des damit verbundenen Lebensabschnittes möchte ich es nicht versäumen, einigen Menschen zu danken, die dazu beigetragen haben, dass ich die vorhergehenden Zeilen schreiben konnte.

Beginnen möchte ich bei Prof. Dr. John M. Lupton, bei dem ich mich für die Möglichkeit bedanke, diese Arbeit unter seiner Anleitung anfertigen zu können. Danke für Motivation, Geduld, Kritik, Unterstützung und nicht zuletzt auch für den persönlichen Einsatz für das Projekt.

Ich danke Prof. Dr. Burkhard König für die Zweitkorrektur meiner Arbeit, sowie die fruchtbare Zusammenarbeit innerhalb der Kooperation. Danke auch für die Einblicke in die Photochemie und Photokatalyse innerhalb der Vorlesung.

Ich danke den weiteren Mitgliedern der Prüfungskommission, Prof. Dr. Ferdinand Evers und Prof. Dr. Jascha Repp, für die aufgebrauchte Zeit.

Danke Dr. Jan Vogelsang, für das eingebrachte Wissen, viele Ideen, Kontakte und die Hilfe im Labor. Danke für viele Diskussionen und auch dafür, meine Arbeit gelesen zu haben.

Danke Dr. Indrajit Ghosh, ebenso für das eingebrachte Wissen, die Ideen und die Hilfe bei allem, wozu ein Physiker einen Chemiker braucht.

Danke Dr. Sebastian Bange, für die Simulation des Photonenstroms, sowie für intensive Nachfragen und ausführliche Gespräche.

Danke Dr. Michal Majek und Dr. Robert May, für die Idee zur Farbstoffimmobilisierung über Click-Chemie, sowie für die Hilfe, die entsprechenden Experimente durchzuführen.

Vielen Dank Kevin Kramm und Dr. Sarah Willkomm, für die Hilfe bei allen biologischen Fragen, sowie für die Langzeit-Zwischenlagerung unserer Proben.

Herzlich bedanken möchte ich mich auch bei allen Teilnehmern und Organisatoren der GRK Seminare. Besonders hervorheben möchte ich dabei Simon Düsel und Fabian Brandl, mit denen ich mich auch über die Seminare hinaus austauschen konnte.

Danke Eva Weiß und Britta Badziura, für alles Organisatorische, sowie viele Ratschläge was das Reisen anbelangt.

Danke Sebastian Krug, für die Hilfe in allen technischen Angelegenheiten.

Vielen Dank meinen Bürokollegen Tobias Grünbaum, Robin Puchert und Wofram Ratzke für alles was ein Zusammenleben im Büro so mit sich bringt.

Danke auch meinen ehemaligen Weggefährten an der AG Lupton, für Rat und Tat. Speziell seien hier Dr. Philippe Klemm, Dr. Thomas Stangl, Dr. Florian Steiner, Domink Würsch, Hermann Kraus und Ines Caspers genannt.

Danke auch allen weiteren Mitgliedern des Lst. Lupton/Schüller, für alles was ein Doktorandenleben angenehmer macht.

Besonders möchte ich mich dabei auch bei meinem „Schreibgenossen“ Philipp Nagler für alle akademischen Spaziergänge bedanken.

Danke Dr. Thomas Lanzl, für alle bisherigen und zukünftigen Kilometer.

Ich möchte mich bei meinen Eltern Sigrid und Josef bedanken, für den Rückhalt und die Unterstützung über alle Jahre hinweg.

Danke auch Marina und Chris, für Südafrika und die Anmerkungen.

Zuletzt möchte ich mich bei meiner Frau Teresa bedanken:

Nicht nichts ohne dich – aber so viel mehr mit dir.

La Glòria és la llum, la llum dóna goig i la joia és l'alegria de l'esperit.

frei: Herrlich ist das Licht, denn das Licht gibt Freude und Freude ist das Glück des Geistes

Antoni Gaudi



