

SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN ZUM WASSERSTOFF-
SELBSTAUSTAUSCH BEI PHENOXY-RADIKALEN UND DER
SENSITIVIERTEN TRIPLETT-TRIPLETT-ANNIHILATION



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

vorgelegt von

Uwe Faltermeier

aus Regensburg

im Jahr 2020

Promotionsgesuch eingereicht am: 30.07.2020

Die Arbeit wurde angeleitet von: Prof. Dr. Bernhard Dick

Im Gedenken an Uwe Kensy

Danksagung

Herrn Professor Dr. B. Dick möchte ich für die Ausgabe des Themas, die Betreuung während der Arbeit, die Anstellung an seinem Lehrstuhl und die Freiheit eigene Ideen zu verfolgen danken. Außerdem muss ich mich für die Geduld bei der Durchsicht dieser Arbeit bedanken.

Herrn Prof. Dr. Patrik Nürnberger danke ich für die Anstellung in den letzten Monaten meiner Promotion und dem ausgesprochen freundlichen Umgang.

Herrn Prof. Dr. Alkwin Slenczka danke ich für die Hilfe mit dem Nd:Yag gepumpten Farbstofflaser sowie seine unkomplizierte und produktive Art.

Herrn Dr. Uwe Kensy kann ich leider nicht mehr persönlich für seine beständige Unterstützung in allen technischen Fragen danken. Ohne ihn wäre diese Arbeit weit schwieriger gewesen. Es bleibt mir nur ihn in bester Erinnerung zu behalten.

Frau Madlene von Sanden danke ich für ihre Unterstützung. Ohne Sie wäre ich bei der Suche nach Geräten und Chemikalien sicher verzweifelt.

Fabian Brandl gebührt mein Dank für die gute Zusammenarbeit und seine stete Hilfsbereitschaft und Kameradschaft.

All meinen anderen Büro- und Lehrstuhlkollegen möchte ich für die gute Zusammenarbeit und die äußerst angenehme Atmosphäre danken.

Meiner Frau Jennifer Faltermeier danke ich für ihre Geduld, Hilfsbereitschaft und das Einbringen ihrer Perspektive als nicht-Chemikerin.

Inhaltsverzeichnis

1. Vorwort	10
Materialien und Methoden	11
1.1. Transiente Absorption	11
1.1.1. Prinzip.....	11
1.1.2. Aufbau und Messablauf.....	12
1.1.3. Datenanalyse	15
1.1.4. Globaler Fit	17
1.2. Statische Absorption und Belichtung	19
1.3. Beam-Profilier.....	20
1.4. Spritzenpumpe	26
1.5. NMR, LC/GC-MS, GC-FID, CV	26
1.6. Materialien.....	28
1.7. Neuronales Netzwerk zur Trennung gemischter Spektren	29
1.7.1. Prinzip.....	29
1.7.2. Architektur	33
1.7.3. Unsicherheit.....	35
1.7.4. Erzeugung der Datensätze und Training des Netzwerks.....	37
2. Theorie	40
2.1. Verzögerte Fluoreszenz und Upconversion	40
2.1.1. Thermisch Aktivierte Verzögerte Fluoreszenz (TADF)	40
2.1.2. Triplett-Triplett-Annihilation (TTA)	43
2.1.3. Sensitized TTA und Upconversion.....	45
3. Wasserstoffaustausch zwischen Phenol und seinem Phenoxy-Radikal	46
3.1. Einleitung	46
3.2. Experimentalteil.....	49
3.3. Diskussion	55
3.3.1. Allgemeines Vorgehen und Methodenauswahl	55
3.3.2. Indirekte Erzeugung von Phenoxy-Radikalen	59
3.3.2.1. Spektren diverser Phenoxy-Radikale	59
3.3.2.2. Kinetik der Wasserstoffabstraktion von verschiedenen Phenolen	62
3.3.2.3. Zerfall der Phenoxy-Radikale	67
3.3.2.4. Austausch zwischen methylierten Phenolen und Phenol.....	70

3.3.2.5.	Grenzen der Methode	75
3.4.	Erzeugung der Radikale aus Vorläufer-Verbindungen.....	76
3.4.1.	Kriterien und Bewertung alternativer Radikalquellen	76
3.4.2.	Eigenschaften von DPO	79
3.4.3.	Charakterisierung des Zerfalls von DPO.....	82
3.4.3.1.	Intensitätsabhängigkeit.....	87
3.4.3.2.	Zwischenstufen des Zerfalls.....	88
3.4.3.3.	Transfer-Reaktionen des Zwischenprodukts	94
3.4.3.4.	Temperaturabhängigkeit des Phenoxy-Radikal-Abbaus.....	97
3.4.4.	Vollständiges Reaktionsmodell.....	99
3.4.5.	Alternative Auswertungsmethode	103
3.4.6.	Wasserstoffaustausch und Temperaturabhängigkeit	106
3.4.7.	Vergleich mit theoretischen Vorhersagen	110
3.4.8.	Austausch zwischen methylierten Phenolen.....	113
4.	Untersuchung von Sensitizer-Annihilator-Systemen	117
4.1.	Einleitung	117
4.1.1.	Experimentalteil.....	121
4.1.2.	Diskussion.....	124
4.1.2.1.	Auswahl geeigneter Systeme.....	124
4.1.2.2.	Kinetik der Upconversion mit BA und PPO.....	130
4.1.2.3.	Verfügbare angeregte Moleküle.	132
4.1.2.4.	Abschätzung der Redoxpotentiale	136
4.1.2.5.	Photokatalytische Dehalogenierung mit dem S1 von PPO	140
4.1.2.6.	Alternative Sensitizer und Annihilatoren	145
4.1.3.	Zwischenfazit	148
4.2.	Untersuchung der Upconversion in Vesikeln	149
4.2.1.	Experimentalteil.....	149
4.2.2.	Diskussion.....	151
4.2.2.1.	Aufbau des Systems.....	151
4.2.2.2.	In der Doppelmembran.....	153
4.2.2.3.	Sensitizer an der Oberfläche der Membran	156
4.2.2.4.	Alle Komponenten auf der Vesikeloberfläche	158
4.2.2.5.	Variation des Lipids und der Temperatur.....	160
4.2.2.6.	Effekte der Verdünnung	162
4.2.3.	Zwischenfazit	164
4.3.	OLED-Emitter als alternative Sensitizer und Katalysatoren	165
4.3.1.	Experimentalteil.....	165
4.3.2.	Diskussion.....	167
4.3.2.1.	Attraktivität von TADF-Substanzen	167
4.3.2.2.	Charakterisierung der Emitter-Substanzen	168
4.3.2.3.	Untersuchung als Sensitizer für TTA	177

4.3.2.4. Untersuchung als Photokatalysator.....	179
4.3.3. Zwischenfazit	182
4.4. Beobachtung der Europiumfluoreszenz in einem modifizierten BA-PPO-System.....	183
4.4.1. Experimentalteil	183
4.4.2. Diskussion.....	184
4.4.2.1. Kinetik des Systems:.....	184
4.4.3. Fazit	189
5. Zusammenfassung	190
6. Anhang	195
7. Abkürzungen	199
8. Literatur	202

1. Vorwort

Die Anfertigung dieser Arbeit erfolgte von Februar 2014 bis Mai 2020 am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Regensburg unter Anleitung von Prof. Dr. Bernhard Dick.

Die Arbeit beschäftigt sich mit zwei Themengebieten, dem Wasserstoffaustausch zwischen Phenol und dem Phenoxy-Radikal und der sensibilisierten Triplett-Triplett-Annihilation. Während beide Themen im größeren Feld der Photokatalyse von Bedeutung sind, so unterscheiden sie sich doch genug, um eine Trennung der Arbeit in zwei Abschnitte zu rechtfertigen. Beide Teile der Arbeit erhalten daher sowohl eine eigene Einleitung, eine Beschreibung der Experimente und auch ein eigenes Fazit. Die Beschreibung der Experimente ist dabei den jeweiligen Kapiteln vorangestellt, so dass sich die Motivation für diese teilweise erst im Verlauf der jeweiligen Diskussion ergibt. Die Beschreibung der allgemeinen Methoden und Theorie erfolgt jedoch in einem Teil.

Der zweite Teil der Arbeit zur sensibilisierten Triplett-Triplett-Annihilation hat einen großen Überlapp mit zwei Zeitschriften-Artikeln, die im Verlauf dieser Arbeit bereits publiziert wurden. Ein Großteil der dort verwendeten Abbildungen ist diesen Publikationen entnommen. In den jeweiligen Experimentalteilen, wird angegeben welche Arbeiten vom Autor dieser Promotionsschrift ausgeführt wurden und welche Beiträge von Coautoren der bereits veröffentlichten Zeitschriftenartikel stammen.

Materialen und Methoden

1.1. Transiente Absorption

1.1.1. Prinzip

Das Grundprinzip der Absorptionsspektroskopie ist der Vergleich zweier Transmissionsmessungen. Eine dieser Messungen dient als Referenz, während die andere eine Veränderung gegenüber dieser Referenz aufweist. Der negative dekadische Logarithmus des Verhältnisses beider Messungen ist die Absorbanz (Lambert-Beer'sches Gesetz).

$$A(\lambda) = -\log \left(\frac{T(\lambda)}{T_0(\lambda)} \right)$$

Bei einer transienten Absorptionsmessung wird die Referenz in Abwesenheit einer zeitlich definierten Störung des Systems gemessen. Die eigentliche Messung findet zu einem Zeitpunkt t statt, der relativ zum Zeitpunkt einer Störung definiert wird. Die erhaltene Absorbanz stellt die Veränderung des Systems zum Zeitpunkt t dar, die durch die Störung verursacht wird.

$$\Delta A(\lambda, t) = -\log \left(\frac{T(\lambda, t)}{T_0(\lambda, t)} \right)$$

Diese Technik wurde in Form der Blitzlichtphotolyse ab 1947 von Porter und Norrish entwickelt^[1], wofür ihnen, zusammen mit Eigen, 1967 der Nobelpreis verliehen wurde. Die Methode wird seitdem beständig angewandt und verbessert. Heute hat sich die Bezeichnung Pump-Probe-Spektroskopie für diese Art von Messungen durchgesetzt, bei denen ein Lichtpuls zur Anregung genutzt wird. Die Störung des Systems wird dabei als Pump bezeichnet und üblicherweise durch einen Laserpuls umgesetzt. Probe

bezeichnet die Abfrage des Systems, dies ist häufig ebenfalls ein Laserpuls. Die zeitliche Auflösung eines Aufbaus wird durch die genaue Definition des Störungs- und Abfragezeitpunkts bestimmt. Die begrenzenden Faktoren sind also die zeitliche Breite der Laserpulse oder die Responsefunktion des Messaufbaus. Zeitauflösungen im Femtosekundenbereich sind heute kein Problem mehr.

1.1.2. Aufbau und Messablauf

Der in dieser Arbeit verwendete Aufbau benutzt verschiedene gepulste Laser mit Pulsdauern von wenigen Nanosekunden als Pump-Puls. Die Abfrage erfolgt durch eine gepulste Xenonkurzbogenlampe, wobei die zeitliche und spektrale Auflösung durch eine Streak-Kamera in Kombination mit einem Spektrographen erfolgt. Die Benutzung einer Streak-Kamera ermöglicht es dabei die Probemessung nicht nur bei einer spezifischen Zeit t durchzuführen, sondern über einen ganzen Zeitbereich. Die dabei erhaltenen Daten stellen eine Matrix dar, deren Zeilen als Probemessungen zu verschiedenen Zeiten verstanden werden können. Die für die Transiente Absorption verwendbaren Zeitfenster reichen dabei von $1 \mu\text{s}$ bis 5 ms . Die Apparatur wurde von Roger Kutta im Zuge seiner Promotion aufgebaut und publiziert^[2]. Daher soll hier nur ein Überblick des Aufbaus gegeben werden. Hauptsächlich werden die zur Durchführung dieser Arbeit gemachten Änderungen beschrieben. Das folgende Schema beschreibt den allgemeinen Aufbau der Apparatur.

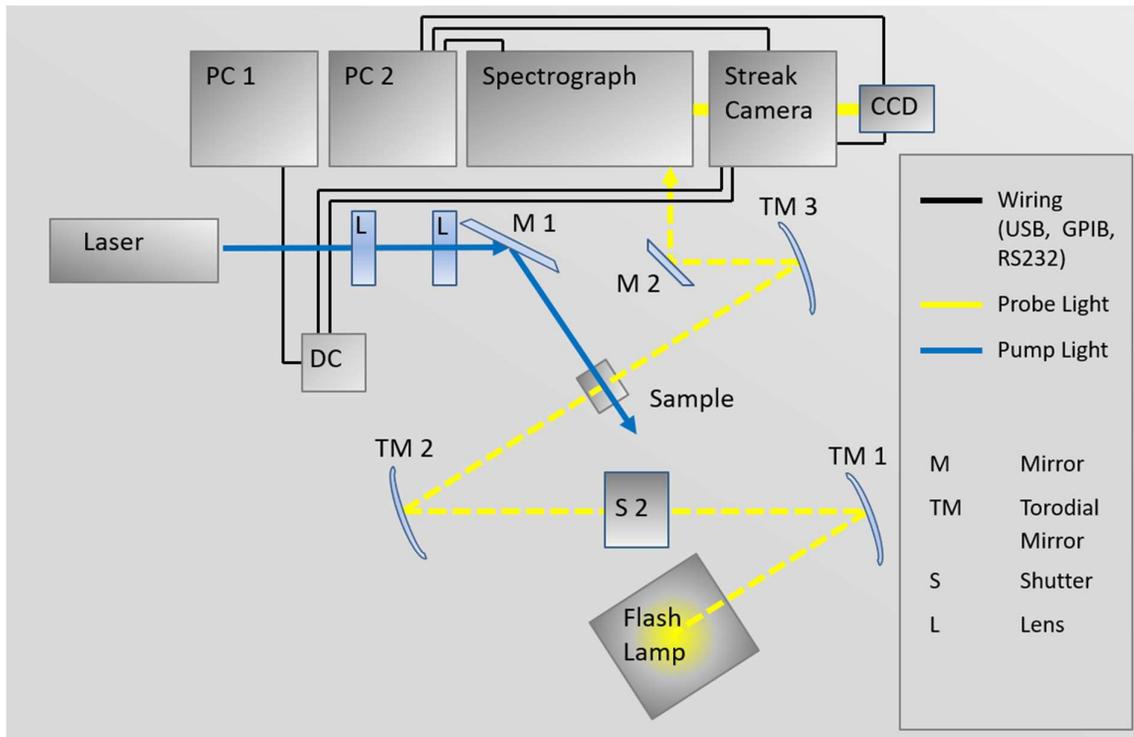


Abbildung 1: Die Abbildung zeigt schematisch den Aufbau der Messapparatur. **Laser** beschreibt die Pump-Lichtquelle, **Flash Lamp** die Probequelle. Der Laser wird über zwei Zylinderlinsen **L** näherungsweise als Rechteck in die Probe projiziert und leuchtet den durch die Probequelle abgefragten, Bereich homogen aus. Die Blitzlampe wird als Probe über torodiale Spiegel **TM** in die Probe und anschließend auf den Eintrittsspalt des **Spektrographen** abgebildet. Das durch den Spektrographen dispergierte Licht wird über einen weiteren Spalt in die **Streak-Kamera** geleitet. **DC** bezeichnet den Delaycontroller, der den zeitlichen Ablauf des gesamten Experiments steuert. **PC1** und **2** dienen der Steuerung des Delaycontrollers und der Aufnahme der vom Spektrographen und der Streak-Kamera auf die **CCD-Kamera** abgebildeten Messdaten.

Der Messablauf besteht aus einer Folge von verschiedenen Einzelmessungen. Diese Einzelmessungen dienen dazu, die zuvor genannten Referenz- und Probemessungen sowie apparatespezifische Korrekturen zu erhalten. Ein Messablauf umfasst dabei vier Einzelmessungen: der Probemessung (Data) mit Pump- und Probe-Puls, der

Referenzmessung (Monitor), bei der kein Pump-Puls ausgelöst wird, sowie zwei Dunkelmessungen (Dark) zur Korrektur des Hintergrundrauschens.

$$\Delta A(\lambda, t) = -\log \left(\frac{\text{Data} - \text{Dark}}{\text{Monitor} - \text{Dark}} \right)$$

Dieser Messzyklus wird so oft wiederholt und anschließend gemittelt, wie es die jeweilige Probe erfordert, um ein angemessenes Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu erreichen. Bei der Auswertung werden die einzelnen Messzyklen miteinander verglichen, indem die Abweichung eines einzelnen Bildes vom Mittelwert aller Bilder eines bestimmten Typs, berechnet wird. Außerdem wird das relative transiente Signal in einem frei gewählten Zeit- und Spektralbereich für jedes Einzelbild erfasst.

Die verwendeten Komponenten und die durchgeführten Änderungen am Aufbau werden im Folgenden beschrieben. Als Anregungslichtquellen wurden neben dem ursprünglich vorgesehenen Nd:Yag (Surelite II, Continuum) und OPO (OPO, Continuum, 430-680 nm, 5 ns, 30 mJ), ein Nd:Yag (Minilite, Continuum, 532 nm oder 355 nm, ca 3 mJ, 5 ns), ein Nd:Yag gepumpter Farbstofflaser (Scanmate 2, Lambda Physics, 310 nm, 3 mJ) und ein Excimerlaser (PM-800, LightMachinery, 308 nm, 160 mJ) verwendet. Die Laser wurden, soweit möglich, durch den Delaycontroller angesteuert und, wenn nötig, über einen Delaygenerator (DG535, Stanford Research Systems) sowie einen Funktionsgenerator (3314A, Hewlett Packard) sowie einem selbstgebauten Signalverstärker (5 V zu 15 V). Die Laser ersetzen entweder den ursprünglichen Aufbau oder wurden parallel dazu betrieben. Zur Abbildung der Laserpulse wurde, sofern der OPO nicht benutzt wurde, auf das ursprünglich verbaute Teleskop verzichtet und durch eine zylindrische Streulinse ($f = -5$ cm) ersetzt, was eine feinere Einstellung des Strahlprofils ermöglichte. Die 150 W Xe-Blitzlampe wurde neben der Pulseinheit von Müller (MSP-05, Müller Elektronik-Optik) mit einer Einheit von Applied Photophysics betrieben. Diese regelt die

zeitliche Pulsform über eine Kombination aus Spulen und Kondensatoren. Dies begrenzt das nutzbare Messfenster im gepulsten Betrieb auf 1 bis 100 μs . Der bisher benutzte Küvettenhalter wurde durch einen über ein Peltier Element temperierbaren Halter ersetzt. Dieser ermöglicht es, Proben im Bereich von -7°C bis 60°C zu temperieren. Zusätzlich wurde eine Vorrichtung konstruiert, um die Proben im Küvettenhalter mit einem Rührstäbchen zu rühren. Die Aufnahme selbst erfolgte wie in der Publikation^[2] beschrieben mit einem Spektrographen (Bruker 250is, Gitter $100/300/600$ Linien mm^{-1}) einer Streak-Kamera (C7700, Hamamatsu Photonics) und einer CCD-Kamera (ORCA-CR, Hamamatsu Photonics). Die Konfiguration und das Auslesen der Streak-Kamera erfolgte durch die Herstellersoftware (HPD-TA, Hamamatsu Photonics). Die Steuerung der übrigen Apparatur erfolgt mit einem am Lehrstuhl gebauten Delaycontroller.

1.1.3. Datenanalyse

Der beschriebene Messaufbau liefert eine Matrix mit 512 mal 512 Datenwerten. Die Spalten dieser Matrix enthalten die zeitliche und die Zeilen die spektrale Information der Messung. Jede Zeile ist eine Linearkombination der Absorbanzen, der zu diesem Zeitpunkt in der Probe vorliegenden Spezies. Jede Spalte hingegen ist eine Linearkombination aller zeitlichen Verläufe der einzelnen Spezies. Ziel der Auswertung ist es, den zeitlichen Verlauf und die Spektren aller Spezies zu ermitteln, die durch den Pump-Puls erzeugt werden. Im einfachsten Fall sind die Spektren aller an der Reaktion beteiligten Spezies bekannt, und die Matrix kann in der Basis der Spektren Vektoren dargestellt werden. Diese Darstellung liefert dann die Konzentrationsverläufe der einzelnen Spezies. Üblicherweise ist die Anzahl der Komponenten nicht bekannt und ebenso wenig deren Spektren.

In diesem Fall bietet eine Ranganalyse per Singulärwertzerlegung einen ersten Ansatzpunkt. Dabei betrachtet man die Abweichung einer mit n Singulärkomponenten rekonstruierten Matrix zur Originalmatrix.

$$m_{ij}(k) = \sum_{n=1}^k u_{in} s_{nn} v_{nj}^t$$

$$\sigma(k) = |M - M(k)|$$

Die Auftragung des Fehlers gegen die Zahl der Komponenten geht dabei in eine Gerade über, wenn nur noch gleichverteiltes Rauschen an den Komponenten beteiligt ist. Der Index k der letzten Komponente, die noch zu einer erheblichen Verringerung der Standardabweichung führt, entspricht dem Rang der Matrix. Alle nachfolgenden Komponenten verringern den Fehler, in den meisten Fällen um denselben Betrag, die Datenpunkte liegen dann auf einer Geraden. Auch wenn dies nicht zwingend so sein muss.

1.1.4. Globaler Fit

Die aus einem Experiment erhaltene Datenmatrix kann in ein Produkt aus Spektren und Zeitverläufen zerlegt werden. Wird bei einem Fit ein Satz von Spektren und Zeitverläufen ermittelt, der die gesamte Datenmatrix beschreibt, so spricht man von einem globalen Fit. In dieser Arbeit wurden hauptsächlich zwei Methoden für derartige Fits benutzt. Zum einen kann eine Reaktion, zu der nur Teilreaktionen erster oder pseudo-erster Ordnung beitragen, zeitlich durch eine Summe von Exponentialfunktionen beschrieben werden^[3]. Um eine solche Datenmatrix zu fitten wird eine frei gewählte Anzahl von Vektoren erzeugt, deren Werte aus der Faltung einer Gaußfunktion mit einer Exponentialfunktion berechnet werden. Anschließend wird die Messmatrix auf diese Vektoren projiziert. Dadurch erhält man einen Satz von Vektoren die als Decay Associated Difference Spectra (DADS) bezeichnet werden. Das Produkt dieser beiden Sätze von Vektoren wird von der original Datenmatrix abgezogen. Dies stellt den Fehler des Fits dar und die entsprechende Summe der Fehlerquadrate soll nun minimiert werden. Ein Levenberg-Marquart-Algorithmus wird eingesetzt, um dieses nichtlineare Problem iterativ zu lösen. Die Parameter der Gauß- und Exponentialfunktionen werden dabei optimiert. Die Lösung dieses Vorgangs liefert eine Darstellung der Messdaten als eine Reihe von parallel ablaufenden exponentiellen Zerfällen. Das reale Verhalten im Experiment kann aber durchaus anders sein. Wird ein anderer Reaktionsmechanismus angenommen, so können die entsprechenden Spektren und Zeitverläufe als Linearkombination der aus dem Fit erhaltenen DADS und Zeitverläufe dargestellt werden.

Bei einer weiteren Variante des globalen Fits, welche häufig in dieser Arbeit eingesetzt wurde, werden die Zeitverläufe nicht als Exponentialfunktionen berechnet. Es wird ein System von Differenzialgleichungen aufgestellt, das den Reaktionsmechanismus des Systems beschreibt. Dieses Gleichungssystem wird

analytisch oder numerisch nach dem Runge-Kutta-Verfahren gelöst. Mit einem vom Anwender vorgegebenen Satz von Parametern werden nun die Zeitverläufe berechnet. Das anschließende Vorgehen entspricht genau dem zuvor mit Exponentialfunktionen beschriebenen Fall.

Der Fit mit dem Runge-Kutta-Verfahren kann noch erweitert werden, indem man bestimmte Zeitverläufe oder Spektren von der Optimierung ausnimmt. Dies soll hier symbolisch an einem Beispiel verdeutlicht werden. Es wird eine Matrix (M) gefittet, die sich aus den Verläufen dreier Spezies zusammensetzt.

$$M = C \cdot S = \sum_{n=1}^3 c_{in} \cdot s_{nj} = c_{i1} \cdot s_{1j} + c_{i2} \cdot s_{2j} + c_{i3} \cdot s_{3j}$$

Dabei wird das Spektrum der ersten Spezies vorgegeben. Nun werden, wie zuvor beschrieben, drei Vektoren mit den Zeitverläufen der Spezies erzeugt (im folgenden $C(\text{Fit})$ bzw. $c(\text{Fit})_{in}$). Der Vektor, der dem vorgegebenen Spektrum ($s(\text{Fix})$) zugeordnet ist, wird nun mit diesem multipliziert und die erhaltene Matrix von der Datenmatrix abgezogen.

$$M - c(\text{Fit})_{i1} \cdot s(\text{Fix})_{1j}$$

Anschließend wird die verbleibende Datenmatrix $M(\text{rest})$ auf die übrigen beiden Zeitverläufe $C(\text{Fitrest})$ projiziert, wodurch sich die übrigen Spektren $S(\text{Fitrest})$ ergeben.

$$C(\text{Fitrest})^{-1} \cdot M(\text{rest}) = S(\text{rest})$$

Die Berechnung der Ableitung des Fehlers nach den Parametern und das übrige Levenberg-Marquart-Verfahren verlaufen nun wie zuvor auch. Dabei wird $S(\text{Fit})$ aus $S(\text{Fitrest})$ und $s(\text{Fix})_{1j}$ zusammengesetzt

*minimieren von $(M - C(\text{Fit}) * S(\text{Fit}))^2$*

Tests mit Simulierten Daten zeigen, dass der Fit auf die zur Simulation genutzten Parameter konvergiert, wenn eines der für die Simulation benutzen Spektren vorgegeben wird. Es ist auch direkt ersichtlich, dass wenn das vorgegebene Spektrum $s(\text{fix})_{ij}$ dem wirklich in der Probe vorliegenden Spektrum s_{ij} entspricht das Minimum der Fehlerquadrate dann erreicht wird wenn auch die übrigen Werte $c(\text{Fit})_{in}$ und $s(\text{Fit})_{nj}$ den entsprechenden Werten c_{in} und s_{nj} entsprechen.

1.2. Statische Absorption und Belichtung

Für Belichtungsexperimente im Sekunden- bis Stunden-Bereich wurden zwei Absorptionsspektrometer (Zeiss, Ocean Optics), sowie eine thermostatisierte Belichtungseinheit benutzt. Eines der Geräte wurde von Sebastian Bergwinkl im Zuge seiner Masterarbeit aufgebaut und spezifisch für die Durchführung von Belichtungsexperimenten konzipiert. Die Spektrometer bieten die Möglichkeit, längere Messserien automatisiert aufzuzeichnen. Weiterhin kann mit einer Belichtungseinheit eine Reihe von LEDs angesteuert werden. Die LEDs können orthogonal zum Strahlengang der Absorptionsmessung angebracht werden und werden mit einer Linse in die Probe abgebildet, so dass eine Fläche von 1 mal 1 cm relativ homogen ausgeleuchtet wird. Im Zuge dieser Arbeit werden nur LEDs mit einem Emissionsmaximum von 450nm verwendet.

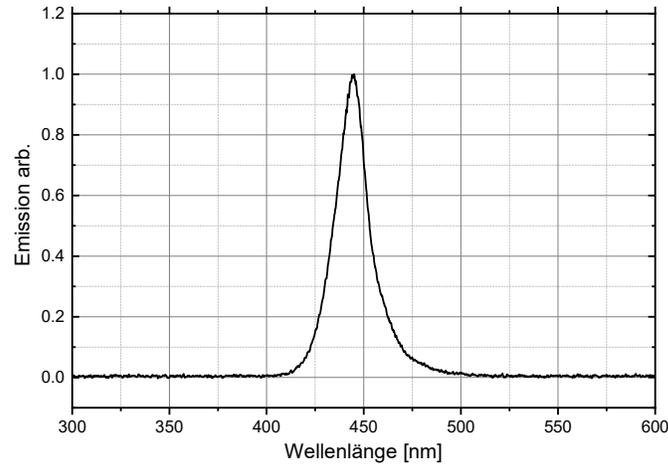


Abbildung 2: Die Abbildung zeigt das normierte Spektrum der LED, die für alle statischen Belichtungsexperimente in dieser Arbeit verwendet wurde.

Die Küvettenhalter können über einen Wasseranschluss thermostatisiert werden. Daneben wurde ein thermostatisierter Belichtungsblock genutzt, der mit 6 451 nm LEDs ausgestattet war. Dabei befindet sich über jeder LED eine Aufnahme für ein Rollrandglas.

1.3. Beam-Profilier

Während dieser Arbeit wurde ein Laser-Beam-Profilier konzipiert und gebaut. Dieser dient dazu, die Justage der benutzen Laser zu erleichtern und das Anregungsprofil für die Transiente Absorption zu charakterisieren. Außerdem sollte gezeigt werden, dass bei geringem Kostenaufwand ein Gerät konstruiert werden kann, das kommerziell erhältlichen Beam-Profilern in Teilbereichen gleichwertig oder überlegen ist. Die Gesamtkosten belaufen sich auf ca. 200€, während Beam-Profilier

üblicherweise Preise von 4000€ und mehr aufrufen. Dazu wurde eine Raspberry Pi Kamera modifiziert, ein Gehäuse sowie eine Verschiebeinheit konstruiert und eine Ansteuerprogramm geschrieben. Es ist bekannt, dass sich handelsübliche Webcams mit geringem Modifikationsaufwand als Beam-Profilier benutzen lassen, sofern die Rohdaten des Sensors ausgelesen werden können und sich die Wellenlänge des zu vermessenden Lasers im Infraroten befindet^[4]. Zwei Limitationen dieser Geräte sind die Auslesemethode des Sensors sowie der über dem Sensor angebrachte Farbfilter. Die Auslesemethode wird als Rolling Shutter bezeichnet und stellt das zeilenweise Auslesen des Sensors dar. Das Belichten des Sensors als auch das Auslesen wird zeilenweise durchgeführt. Je nach Belichtungszeit kann dabei ein aktiver Bereich entstehen, der über den Sensor wandert. Dieser Bereich wandert im Vergleich zum zu messenden Ereignis, dem Laserpuls sehr langsam. Der Laser trifft also auf einen nur teilweise aktiven Sensor, und es wird nur ein rechteckiger Ausschnitt des Gesamtbildes aufgenommen.

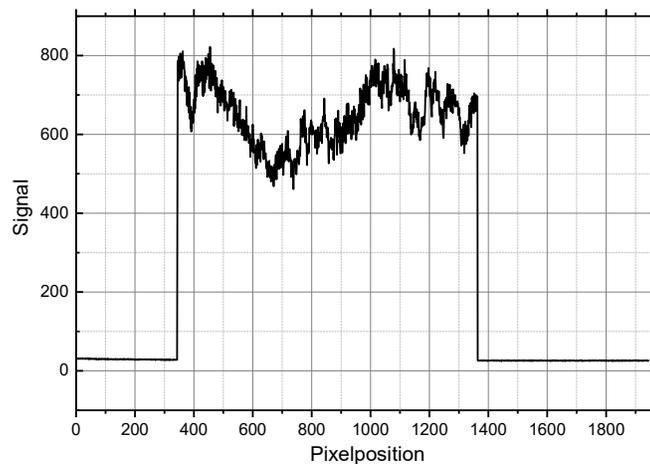


Abbildung 3: Die Abbildung zeigt den Effekt des Rolling Shutter auf die Aufnahme eines Laserpulses.

Aufgrund der zu kurz gewählten Belichtungszeit, ist nur ein Teil des Sensors aktiv.

Ein Teil der CCD-Beam-Profiler am Markt bietet einen „Global Shutter“, wobei der gesamte Sensor gleichzeitig belichtet wird und dieses Problem nicht auftritt. Im vorliegenden Fall ist es nur möglich, die Belichtungszeit soweit zu erhöhen, dass der gesamte Sensor gleichzeitig aktiv ist. Dies führt zu Nachteilen beim Hintergrundrauschen sowie der Bildfrequenz.

Das zweite Problem stellt das sogenannte Bayerpattern dar. Dabei handelt es sich um einen pixelweise auf den Sensor gelegten Farbfilter, bei dem jeweils 4 Pixel zu einer Einheit zusammengefasst sind. Zwei dieser Pixel erhalten dabei grünes Licht durch ihren Filter, die anderen beiden rotes und blaues. Der Filter besteht aus einem auf den Sensor aufgetragenen Polymerfilm. Dieser kann mechanisch oder chemisch entfernt werden.

Im vorliegenden Fall wurde der Sensor mit Sekundenkleber in seinem Gehäuse fixiert und der Filter mechanisch durch Kratzen mit einem Skalpell und anschließendem Polieren des Sensors mit DMSO entfernt. Das Gehäuse wurde in Fusion 360 entworfen und mit einem 3D-Drucker hergestellt. Das Gehäuse weist eine Halterung für den Sensor, eine Lochblende, sowie eine Halterung für einen Graufilter auf. Der Sockel ist in 3 Raumrichtungen über Stellschrauben verstellbar, wobei die Richtung senkrecht zur Sensoroberfläche mit einer μm Schraube genau eingestellt und abgelesen werden kann (10 μm Schritte). Ein metallbedampfter Graufilter mit 10 Abstufungen (OD 0.2 bis OD 4) dient zur Abschwächung des Laserlichts.

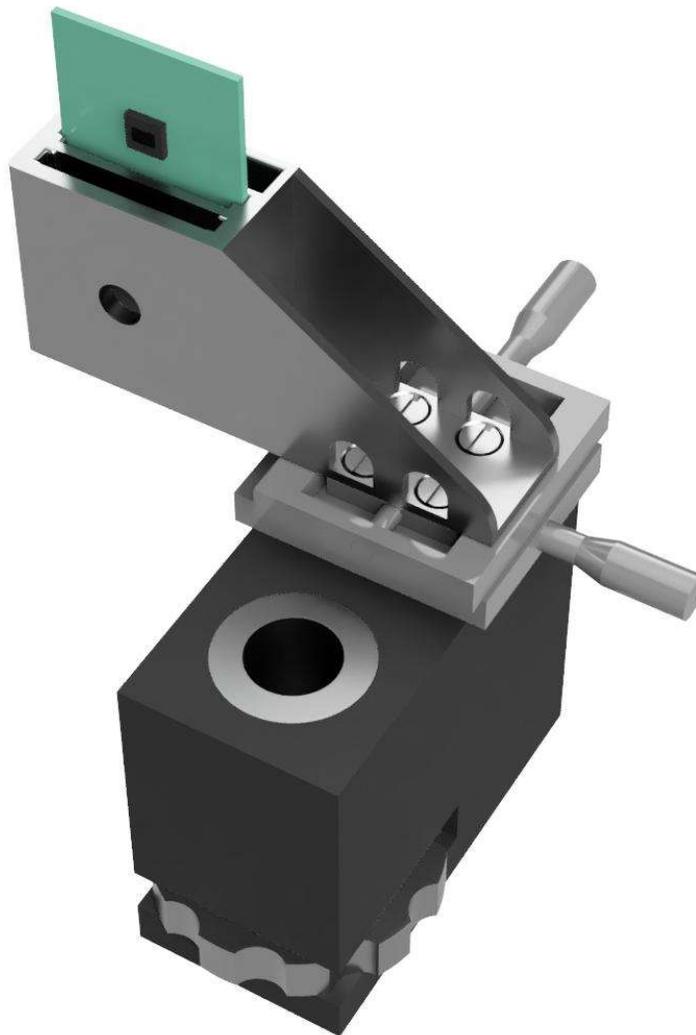


Abbildung 4: Darstellung des Kameragehäuses; der große Schlitz (hinten) nimmt das Kameramodul auf und der kleinere Schlitz, direkt nach der Eintrittsöffnung, kann einen variablen Graufilter aufnehmen.

Der Sensor wird über einen Raspberry Pi3 angesteuert und ausgelesen, wozu ein in Python geschriebenes Programm benutzt wird. Die Aufnahmen haben eine Tiefe von 10 bit und werden als 16 bit Tiff oder als CSV-Datei abgespeichert. Zur weiteren Auswertung wird das Programm ImageJ sowie das Plugin Open Beam Profiler benutzt. Das Verhalten des Sensors wurde an einem fs-Laser mit Hilfe eines

Powermeters bei verschiedenen Energien und Wellenlängen überprüft und ist linear (10-900 μW , bei 10 ms Belichtungszeit).

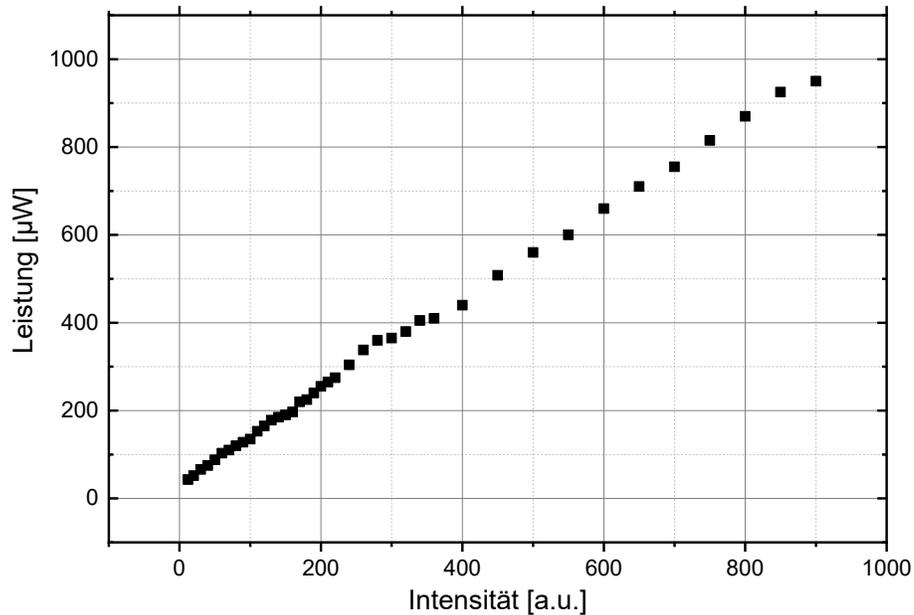


Abbildung 5: Links ist die Auftragung der mit dem Beam-Profilier gemessenen Intensität gegen die mit einem kalibrierten Powermeter gemessenen Intensität dargestellt. (Messungen von Fabian Brandl durchgeführt)

Die Größe der Sensor-Pixel kann dem Datenblatt entnommen werden und beträgt 1.4 μm bzw. 1.14 μm (V 2). Damit liegt sie ca. um einen Faktor von 3 über der Auflösung kommerziell erhältlicher Beam-Profilier. Die Sensorfläche beträgt 3 mal 3,8 mm und die Auflösung des Gesamtbildes ist 1980 mal 2560 Pixel. Weiterhin ermöglicht die μm Schraube am Sockel des Geräts eine Aufnahme von 3D-Daten mit einer Auflösung von 10 μm senkrecht zur Sensorfläche.

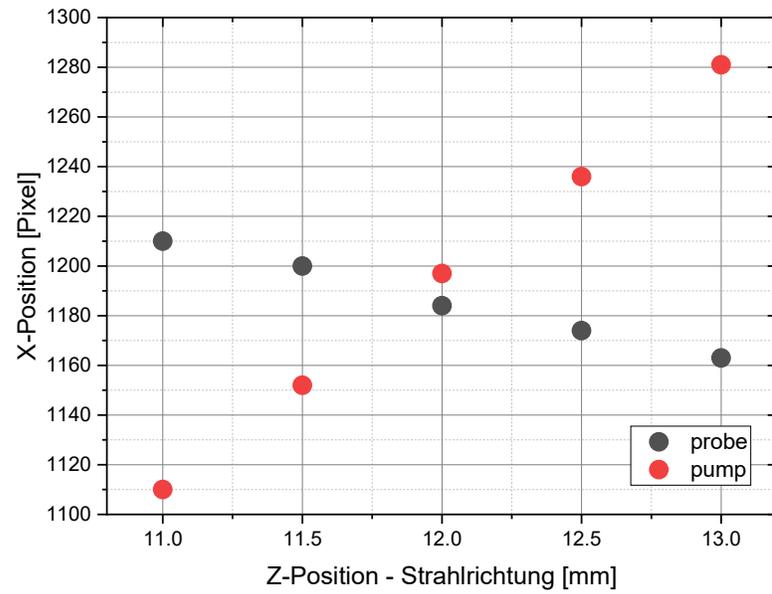


Abbildung 6: Überlagerung einer Reihe von Messungen, bei denen der Sensor senkrecht zur Sensorebene schrittweise verschoben wird. Damit wird der Überlappbereich zweier Laserstrahlen dargestellt. Abgebildet sind X- und Z-Richtung mit den jeweiligen Positionen der Laserpulse (ein Pixel entspricht $1,4 \mu\text{m}$). (Messungen von Fabian Brandl durchgeführt)

1.4. Spritzenpumpe

Zur simultanen Zugabe von Reaktanten zu einer Lösung wurde eine Spritzenpumpe konstruiert. Diese besteht aus seiner Halterung für 2 Spritzen (25 ml), einem Verschubtisch, der den Stempel betätigt, sowie 3 gekoppelten Schrittmotoren, die die Pumpen mit frei wählbarer Geschwindigkeit antreiben. So kann eine Zugabezeit von 15 s bis 30 min gewählt werden.

1.5. NMR, LC/GC-MS, GC-FID, CV

NMR

Die in der Arbeit angeführten NMR-Spektren wurden an einem 400 MHz NMR Gerät von Bruker (Avance III HD 400) aufgenommen und mit Topspin ausgewertet.

LC/GC-MS

LC- und GC- gekoppelte Massenspektren zur Kontrolle von verschiedenen Proben und Reaktionslösungen wurden von der zentralen Analytik der Universität Regensburg aufgenommen.

GC-FID und GC-WL

GC-Messungen mit Flammenionisations-Detektoren sowie Wärmeleitfähigkeits-Detektoren wurden an den Lehrstühlen von Prof. König sowie Prof. Wangelin aufgenommen und mit der Standardsoftware der Geräte ausgewertet.

CV-Spektren

CV-Spektren wurden von Regina Hoheisel am Lehrstuhl König aufgenommen und ausgewertet.

1.6. Materialien

Die benutzten Materialien werden in den jeweiligen Experimentalteilen aufgeführt.

1.7. Neuronales Netzwerk zur Trennung gemischter

Spektren

1.7.1. Prinzip

Die Zerlegung eines gemessenen Spektrums in die Spektren einzelner Spezies, die zum Gesamtspektrum beitragen, ist ein Problem, das in der Spektroskopie häufig auftritt. In dieser Arbeit ist dies unter anderem beim Versuch der Bestimmung von Triplett-Spektren anzutreffen. Dabei erhält man nach einem globalen Fit der Messdaten ein DADS, das eine Linearkombination von Grundzustandsspektrum und Triplett-Spektrum des untersuchten Moleküls ist. Das Grundzustandsspektrum ist bekannt, das Triplett-Spektrum hingegen nicht. Eine Möglichkeit, das Triplett-Spektrum abzuschätzen, ist es, so lange GS-Spektrum zum DADS zu addieren, bis alle charakteristischen Banden des Grundzustandes verschwinden und das resultierende Spektrum möglichst glatt ist. Dies geschieht unter der Annahme, dass es äußerst unwahrscheinlich ist, dass sich Triplett und GS-Spektrum in Peak-Position und -form übermäßig ähnlich sind.

In der Literatur lassen sich keine anderen Methoden finden, die zur Bewältigung dieses Problems dienlich sein könnten. Da aber das zuvor beschriebene manuelle Vorgehen bisweilen zu recht guten Ergebnissen führt, und Neuronale Netzwerke sich als ausgesprochen erfolgreich in der Beurteilung von Bilddaten (vgl. Hautkrebs^[5] und Ultraschall Bilder^[6]) gezeigt haben, ist zu hoffen, dass sich diese Erfolge hier wiederholen lassen. Abgesehen davon wurden auch schon Erfolge bei der Analyse von HPLC-Daten mit Neuronalen Netzwerken erzielt, oder sogar bei der Berechnung von molekularen Energien von mittelgroßen Verbindungen in Gleichgewichts-Zuständen^[7]. Aktuell wurde auch die Anwendung eines Convolutional Neural Network zur Bestimmung von Reaktionskinetiken aus transienten Absorptionsmessungen gezeigt^[8].

Feed Forward Neuronale Netzwerke erzeugen generell aus den N_i Werten eines Inputvektors eine frei gewählte Anzahl N_{i+1} von Linearkombinationen, die mit einem Offset versehen jeweils in eine nichtlineare Funktion eingehen. Diese nichtlineare Funktion nennt man Aktivierungsfunktion. Der Faktor, mit dem ein Wert des Inputvektors eingeht, nennt man dabei Gewicht. Dieser Prozess wird als Layer bezeichnet. Die Ausgabe eines Layers kann dabei als Input für ein weiteres Layer benutzt werden. Die Werte, die das letzte Layer liefert, sind der Output des Netzwerks. Jedes Layer ist also die nichtlineare Abbildung eines N_i dimensionalen Inputraums auf einen N_{i+1} dimensionalen Output-Raum. Die Dimension der Vektoren nennt man dabei auch die Breite des Netzwerks.

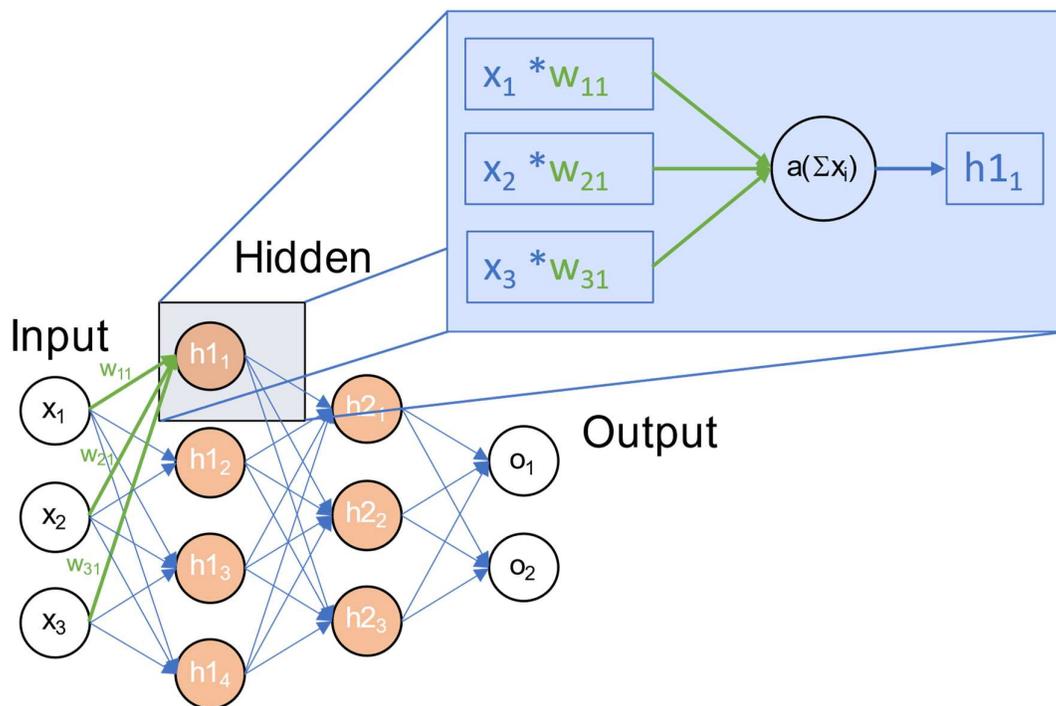


Abbildung 7: Die Abbildung zeigt eine typische Darstellung eines einzelnen Neurons und den schematischen Aufbau eines Neuronalen Netzwerks mit mehreren Ebenen.

Ein Netzwerk wird üblicherweise mit einem Gradientenverfahren trainiert, bei dem Datensätze vorgegeben werden, deren Output bekannt ist. Der Gradient ist dabei der Vektor aller partieller Ableitungen der Cost- oder Loss Function nach den einzelnen Gewichten und Offsets. Diese Cost- oder Loss Function kann dabei unterschiedlich definiert sein, wobei die Summe der Fehlerquadrate häufig benutzt wird. Dieser Gradient wird über alle oder einen bestimmten Teil (Batch) der zum Training genutzten Datensätze gemittelt. Das Verfahren, mit dem der Gradient berechnet wird, bezeichnet man als Backpropagation. Es wird durch die nachfolgenden Formeln dargestellt^[9].

$$\delta^L = \nabla_a \mathcal{C} \odot \sigma'(z^L)$$

$$\delta^l = ((w^{l+1})^T \delta^{l+1}) \odot \sigma'(z^l)$$

$$\frac{\partial \mathcal{C}}{\partial b_j^l} = \delta_j^l$$

$$\frac{\partial \mathcal{C}}{\partial w_{jk}^l} = a_k^{l-1} \delta_j^l$$

Bei \odot handelt es sich hier um das Hadamard-Produkt, also die elementweise Multiplikation zweier Vektoren oder Matrizen, die eine Matrix gleicher Dimension ergibt. L steht hier für die letzte Ebene des Netzwerks und l entsprechend für eine Ebene weiter Richtung des Inputs (also ein L-n). δ^l wird rekursiv angewendet bis man bei L angekommen ist. Der Index j in den beiden letzten Formeln jeweils für die Neuronen einer Ebene und wurde in den vorhergehenden Schritten nicht explizit

ausgeschrieben. Der Index k nummeriert Input-Werte a aus der vorhergehenden Ebene $(l-1)$. $\sigma'(z^l)$ steht für die Ableitung der Aktivierungsfunktion, $\nabla_a \mathcal{C}$ ist die Ableitung der Cost Function nach den Outputwerten a .

Nachdem der Gradient berechnet ist, werden die Gewichte des Netzwerks dem Gradienten entsprechend angepasst. Der gesamte Vorgang kann beliebig oft wiederholt werden (Epochen) um den Wert der Loss Function zu minimieren. Es gibt diverse Algorithmen, um diese Minimierung durchzuführen, auf die hier im Detail nicht eingegangen wird. Unabhängig vom gewählten Algorithmus kann jedoch nicht garantiert werden, dass das globale Minimum der Loss Function gefunden wird.

Unter bestimmten Voraussetzungen kann gezeigt werden, dass ein ausreichend breites Netzwerk jede Laplace integrierbare Funktion, die eine konvexe Teilmenge des Input-Raums in den Output-Raum abbildet, in beliebiger Näherung darstellen kann. Dies ist auch als das Universal Approximation Theorem bekannt.^{[10][11]}

Dies macht jedoch keine Aussage darüber ob, und wie die Gewichte für eine entsprechende Näherung gefunden werden. Da das Training eines Netzwerks immer nur mit einer endlichen Anzahl an Wertepaaren für Input- und Output-Raum durchgeführt wird, gibt es mit hoher Wahrscheinlichkeit mehrere Kombinationen von Gewichten, die ein lokales Minimum der Loss Function darstellen. Diese Lösungen müssen nicht der vom Nutzer vorgesehenen Systematik entsprechen. Ein ausreichend komplexes Netzwerk kann beliebige Merkmale der Trainingsbeispiele auswendig lernen und so Ergebnisse liefern, die nur für die Trainingsbeispiele gelten.

Es gibt mehrere Methoden um dies zu erkennen und zu verhindern. Zum einen werden die verfügbaren input-output-Wertepaare zufällig in zwei Gruppen aufgeteilt, in einen Trainings- und einen Testdatensatz. Zeigt sich nun, dass eine Verbesserung

der Loss Function nur bei den Trainingsdaten erzielt wird und nicht bei den Testdaten, so ist davon auszugehen, dass sogenanntes Over Fitting vorliegt und das Netzwerk Merkmale erlernt, die nicht zum eigentlichen Problem gehören.

Weight Decay^[12] und Dropout^[13] sind zwei weitere Methoden, die verhindern sollen, dass das Netzwerk zu feine Details in den Trainingsdaten erlernt. Weight Decay bezeichnet eine Erweiterung der Loss Function um einen Term, der dem Betrag der Gewichte oder deren Quadrat proportional ist. Dropout ist ein Verfahren, bei dem ein zufälliger Anteil der Gewichte bei jedem Trainingsbeispiel nicht berücksichtigt wird. Beide Verfahren lassen sich über sogenannte Hyperparameter optimieren. Diese sind bei der Weight Decay der Faktor, mit dem die Gewichte in die Loss Funktion eingehen und beim Dropout der Anteil der nicht berücksichtigten Gewichte. Für die Optimierung dieser Parameter gibt es keine festen Regeln. Üblicherweise wird hier nach Trial-and-Error vorgegangen. Es gibt aber auch systematische Ansätze^[14].

Außerdem werden die Gewichte nur nach Trainingsbeispielen optimiert, die Stichproben aus einer konvexen Menge des Input-Raums darstellen. Über den Vorhersagewert für Input Vektoren außerhalb dieser Menge lassen sich also kaum Aussagen treffen.^{[15][12]}

1.7.2. Architektur

Ist man an der Berechnung einer kontinuierlichen Variablen interessiert, wird häufig von Regression gesprochen. In diesem Fall sind der Wert oder die Werte des Output Vektors die gewünschte Ergebnisgröße, oder sie sind ihr proportional. Ein Beispiel wäre die Vorhersage der Wahrscheinlichkeit, an Diabetes zu erkranken, ausgehend

von einigen Prognosefaktoren. Das hier verwendete Netzwerk besteht aus vier Schichten. Das Input Layer ist ein Vektor der Länge 1000 und setzt sich aus einem gemischten Spektrum, bestehend aus einem Anteil von GS-Spektrum und Triplett-Spektrum, sowie dem GS-Spektrum als Referenz zusammen. Beide Spektren sind auf ein Maximum von 1 normiert. Das gemischte Spektrum kann dabei negative Werte annehmen, das GS-Spektrum muss positiv sein. Die darauffolgende Schicht hat eine Breite von 450 und nutzt die Relu Aktivierungsfunktion sowie ein Dropout von 0.3 und eine L2-Regularisierung von 0.005. Breiten deutlich unter 400 führen an dieser Stelle dazu, dass beim Training keine Verbesserung der Loss Function erzielt werden kann. Die folgenden Layer haben die Breite 250, 50 und 1. Bis auf das letzte Layer wird überall die gleiche Aktivierungsfunktion, Dropout-Wahrscheinlichkeit und der gleiche Faktor für die Weight Decay benutzt. Das letzte Layer benutzt eine Sigmoid Aktivierungsfunktion, außerdem wird weder Dropout noch Weight Decay benutzt. Der Outputwert hat also einen Wertebereich von 0 bis 1. Der Output soll damit den Anteil an Referenzspektrum im gemischten Spektrum angeben.

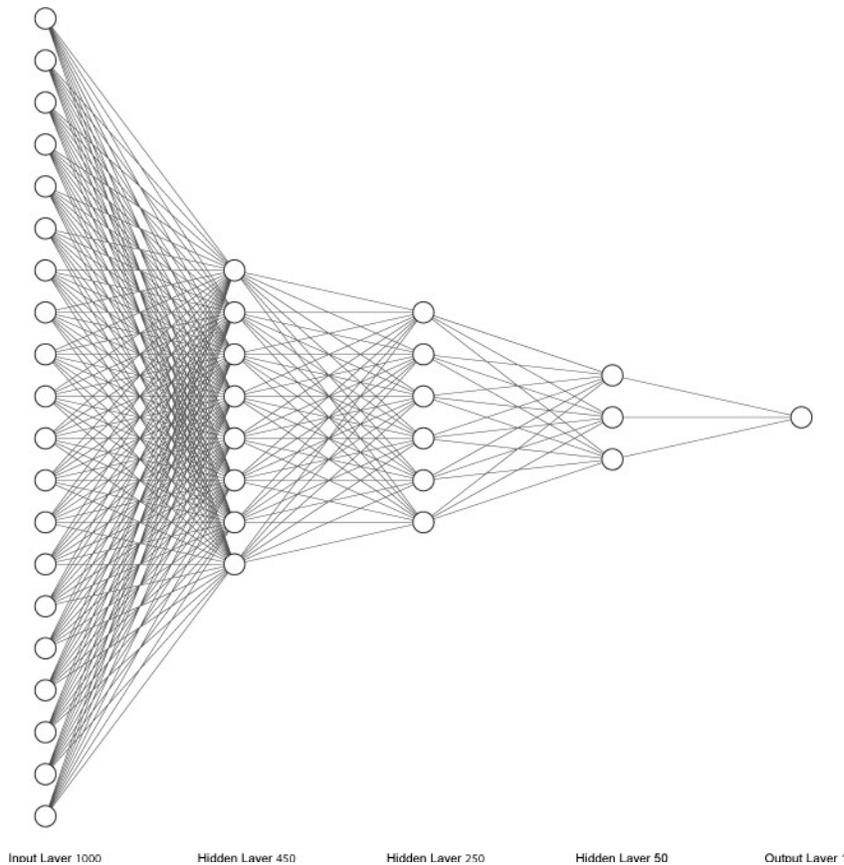


Abbildung 8: Das Bild zeigt eine schematische Darstellung des in dieser Arbeit trainierten neuronalen Netzwerks. Die einzelnen Neuronen repräsentieren hier nicht die reale Zahl der Neuronen (darunter angegeben), sondern stellen nur den sich verjüngenden Aufbau dar.

1.7.3. Unsicherheit

Die Unsicherheit, mit der ein Parameter angegeben werden kann, ist für naturwissenschaftliche Experimente von fundamentaler Bedeutung. Bei Neuronalen Netzwerken ist dies jedoch ein Schwachpunkt. Während die durchschnittliche Unsicherheit, die sich bei den Trainings und Testdaten ergibt, leicht berechnet werden kann, stellt die Bewertung der Unsicherheit bei ungelabelten Daten ein erhebliches Problem dar. Eine Lösung dieses Problems sind sogenannte bayesische

neuronale Netzwerke oder auch Deep Belief Networks, bei denen jedes Gewicht als Verteilungsfunktion von Gewichten angesehen wird. Das Training und die Berechnung solcher Netzwerke ist jedoch aufwendig und findet in der Praxis nur begrenzt Anwendung^[12]. Ein Verfahren, das die Ergebnisse eines bayesischen neuronalen Netzwerks jedoch annähert, wurde von Yariv Gal^[16] beschrieben und lässt sich ohne erheblichen Aufwand implementieren. Dabei wird das zuvor beschriebene Dropout-Verfahren angewendet, wenn das Netzwerk eine Vorhersage zu einem einzelnen Datensatz macht. Dies wird für denselben Datensatz n-mal wiederholt. Dabei erhält man eine Verteilung von Outputs des Netzwerks. Stellt man diese als Histogramm dar, so zeigt sich eine Gaußglocke, deren Maximum dem Vorhersagewert des Netzwerks ohne Dropout entspricht. Die Werte sind normalverteilt, und man kann entsprechend deren Varianz und Standardabweichung berechnen, womit man einen Wert für die Unsicherheit der Vorhersage des Netzwerks erhält. Dieser Vorhersagewert korreliert mit dem tatsächlichen Fehler, den das Netzwerk macht. Dies ist in *Abbildung 9* für einen Testdatensatz dargestellt, bei dem die richtigen Vorhersagewerte, also die Label, bekannt sind. Dabei sind in der rechten Abbildung Wertepaare für jeweils einen Datensatz dargestellt (Fehler der Vorhersage und die Standardabweichung jeweils als prozentuale Abweichung vom richtigen Wert). Die Datensätze sind nach dem tatsächlichen Fehler der Vorhersage geordnet. Der Fehler ist dabei die Differenz des vom Netzwerk vorhergesagten Wert für den jeweiligen Datensatz zum bekannten Label-Wert des Trainingsbeispiels. Es ist deutlich zu erkennen, dass für Datensätze, bei denen der Fehler groß ist, auch eine höhere Unsicherheit vorhergesagt wird.

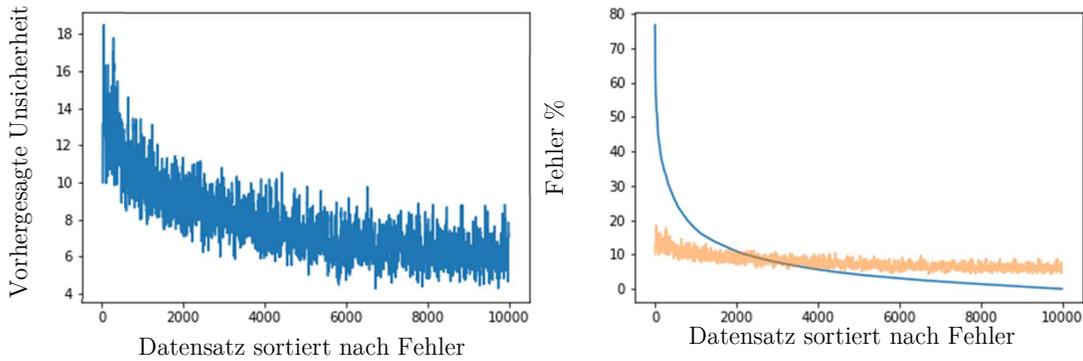


Abbildung 9: Vergleich der mit dem Dropout Verfahren vorhergesagten Unsicherheit mit dem tatsächlichen Fehler eines Testdatensatzes. Links wird die vorhergesagte Unsicherheit dargestellt, rechts ist zusätzlich der real bestimmte Fehler der mit dem Netzwerk generierten Werte abgebildet. Beide Größen sind in absteigender Ordnung nach diesem real bestimmten Fehler geordnet.

1.7.4. Erzeugung der Datensätze und Training des Netzwerks

Die Trainingsdaten werden unter der Annahme generiert, dass sich alle realen Absorptionsspektren näherungsweise als eine Summe von Gauß-Funktionen mit addiertem Rauschen darstellen lassen. Für jeden Datensatz werden zwei Spektren erzeugt. Dabei besteht jedes Spektrum aus 3 bis 7 Gauß-Funktionen. Die Anzahl wird für jedes Spektrum zufällig gewählt. Die Amplitude, sowie die Breite jeder Gauß-Funktion wird zufällig normalverteilt um einen bestimmten Wert gewählt. Der Mittelwert sowie die Breite der Normalverteilung kann dem Programm vorgegeben werden. Die Position der Gauß-Funktionen wird zufällig aus dem vorgegebenen Wellenlängenbereich gewählt, der Bereich wird dabei um je 20% nach oben und unten erweitert, um Peaks, die etwas außerhalb des betrachteten Spektralbereichs liegen, zu berücksichtigen.

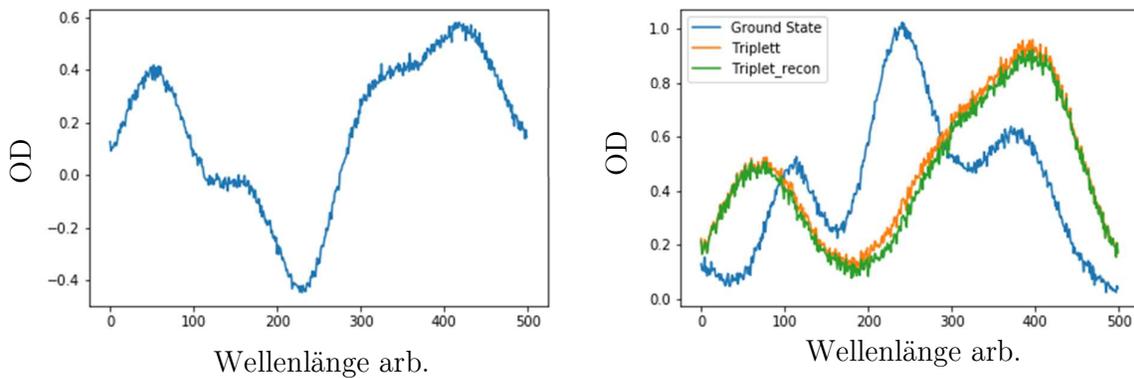


Abbildung 10: Links wird ein gemischtes Spektrum, das mit dem Datengenerator erzeugt wurde, dargestellt, rechts sind die beiden Einzelspektren abgebildet (Ground State und Triplet) sowie die Vorhersage, die das Netzwerk für das ihm unbekannte Spektrum macht. Das Neuronale Netzwerk erhält dabei als Input nur das linke Spektrum und das rechts mit „Ground State“ bezeichnete Spektrum. Die Wellenlängenachse ist dabei einfach durchnummeriert, da die „realen“ Werte für das Netzwerk keine Bedeutung haben.

Auf beide Spektren wird weißes Rauschen addiert, dessen Amplitude für jedes Spektrum, zufällig normalverteilt um einen vorgegebenen Wert, gewählt wird. Abschließend werden beide Spektren auf einer Höhe von 1 normiert und eine zufällige Linearkombination beider Spektren erzeugt. Dabei liegt der Anteil jedes Spektrums in einem Bereich von 0.1 bis 1. Eines der Spektren wird als bekanntes Spektrum designiert. Der Vektor aus gemischtem Spektrum, normierten bekannten Spektrum, sowie dem Anteil an bekanntem Spektrum wird abgespeichert. Der Anteil an bekanntem Spektrum ist das Label des Datensatzes und damit der Wert, den das Netzwerk vorhersagen soll, wenn die beiden Spektren gegeben sind.

Das in dieser Arbeit verwendete Netzwerk wurde mit 700000 Datensätzen trainiert. Davon wurden 600000 für das Training und 100000 für das Testen des Netzwerks verwendet. Die Spektren der Datensätze bestehen aus 3 bis 7 Gauß-Funktionen mit einer mittleren Halbwertsbreite von 40 nm. Das Netzwerk wurde in Python3 mit der Keras-API und dem TensorFlow-gpu Backend programmiert und trainiert. Das

Training erfolgte mit einer Nvidia GTX 980Ti Grafikkarte. Der mittlere Fehler des Netzwerks bei Vorhersagen für die Testdaten ist 8,7% und das Dropout Verfahren liefert einen Mittelwert für den Standardfehler von 7.7%. Um Vorhersagen für reale Messdaten zu machen, müssen diese auf 500 Datenpunkte interpoliert und auf 1 normiert werden. Ein Datensatz muss als Vektor geladen werden dessen erste 500 Werte das gemischte Spektrum sind, die zweiten 500 ein Einzelspektrum.

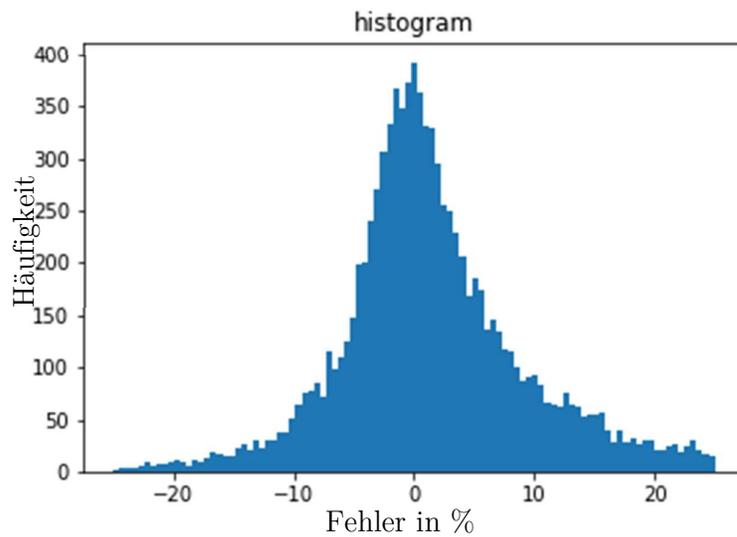


Abbildung 11: Darstellung des prozentualen Fehlers aller Testdaten als Histogramm. Der Standardfehler beträgt 8,7%.

2. Theorie

2.1. Verzögerte Fluoreszenz und Upconversion

Unter dem Begriff verzögerte Fluoreszenz sind zwei verschiedene Prozesse bekannt, bei denen ein angeregter Singulett-Zustand aus dem Triplett bevölkert wird. Dies geschieht entweder durch Inter System Crossing (ISC) von thermisch angeregten Molekülen im Triplett oder durch eine Art von Disproportionierung zweier Moleküle im Triplett-Zustand. Ersterer Prozess wird als thermisch Aktivierte Verzögerte Fluoreszenz (TADF) oder auch E-Type verzögerte Fluoreszenz bezeichnet^[17], während der zweite als Triplett-Triplett-Annihilation (TTA) oder auch P-Type verzögerte Fluoreszenz bekannt ist^{[18][19]}. E-Type leitet sich dabei von Eosin ab und P-Type von Phenanthren. Dabei handelt es sich um die beiden Moleküle, bei denen der jeweilige Prozess zuerst nachgewiesen wurde. Auch wenn P-Type vermutlich häufiger mit Pyren assoziiert wird.

2.1.1. Thermisch Aktivierte Verzögerte Fluoreszenz (TADF)

Eine der Voraussetzung für das Auftreten von TADF ist ein geringer energetischer Abstand zwischen den T1- und S1-Zuständen. Unter den richtigen Voraussetzungen können dabei thermisch angeregte Moleküle im Triplett per Inter System Crossing in den S1 Zustand übergehen. Daher stellt sich ein Gleichgewicht zwischen T1 und

S₁ ein. Die beobachtet Lebensdauer der verzögerten Fluoreszenz entspricht hier der Lebensdauer des Triplet-Zustandes.

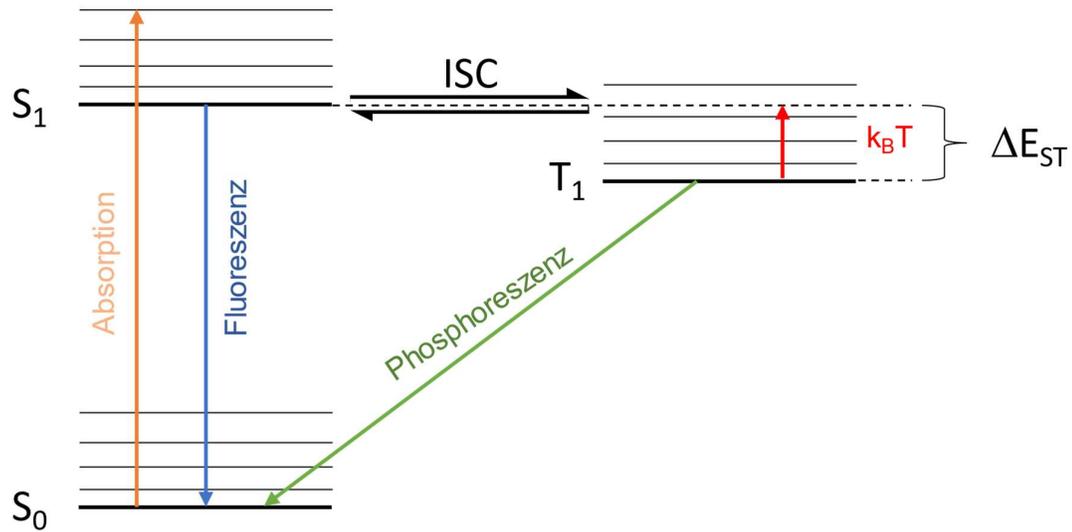


Abbildung 12: Das Jablonski-Diagramm stellt den Prozess der Thermisch Aktivierten Verzögerten Fluoreszenz dar. Moleküle im T₁ können nach thermischer Anregung durch Inter System Crossing zurück in den S₁-Zustand gelangen. Voraussetzung dafür ist, dass der energetische Abstand ΔE_{ST} zwischen S₁ und T₁ nicht zu groß ist.

Ein mögliches Anwendungsgebiet für diesen Mechanismus sind OLED-Emitter-Materialien. In LEDs werden angeregte Moleküle durch Ladungsrekombination erzeugt. Dabei entstehen statistisch verteilte Singulett- und Triplet-Moleküle im Verhältnis 1 zu 3. Dies ist ein Problem, da die Rate, mit der Moleküle einen Anregungs-Emissionszyklus durchlaufen können, von der Lebensdauer des angeregten Zustandes abhängt. Weiterhin hängt die Lichtausbeute von der Quantenausbeute der Fluoreszenz oder Phosphoreszenz ab. Üblicherweise sind sowohl die Lebensdauern

von Triplett-Zuständen lang als auch deren Phosphoreszenz-Quantenausbeuten niedrig. TADF ist eine mögliche Option, um dieses Problem abzumildern.

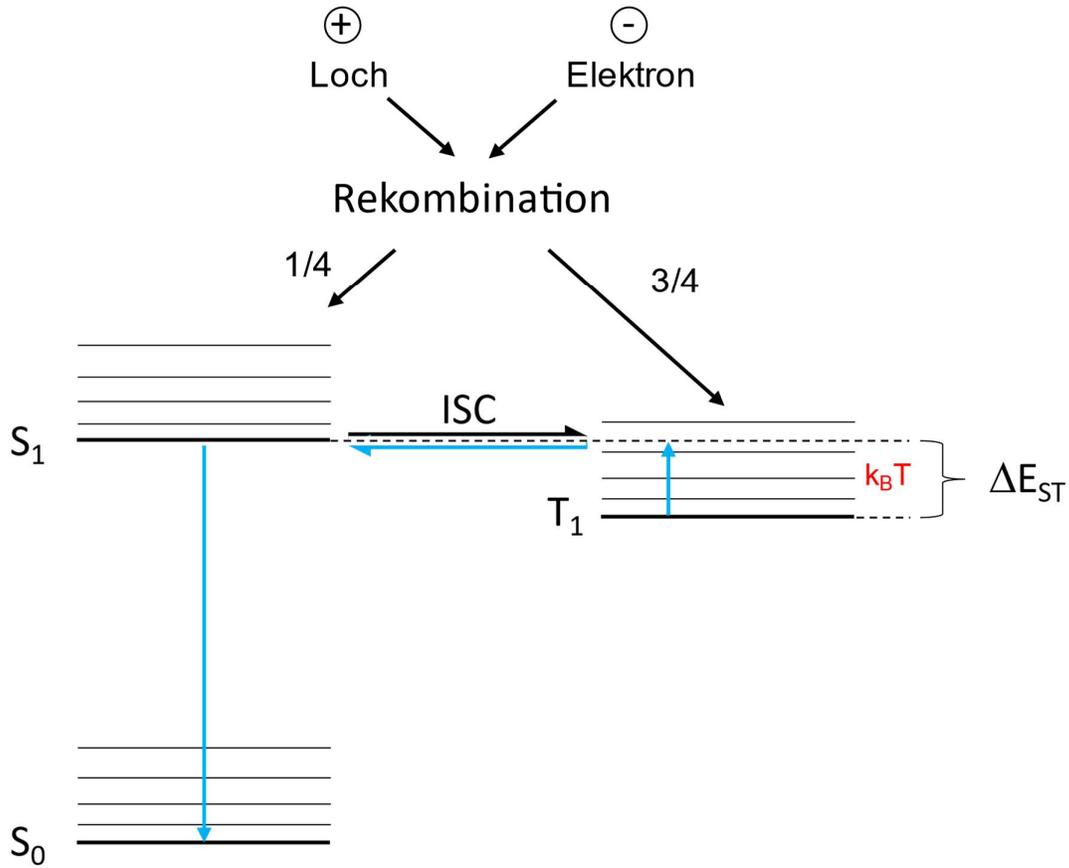


Abbildung 13: Es wird hier schematisch dargestellt, wie das "Singlet Harvesting" bei LED-Emittern abläuft. Durch die Rekombination der durch elektrische Spannung erzeugten Loch-Elektronen-Paare werden angeregte Emittermoleküle erzeugt, diese entstehen im Verhältnis 1 zu 3 im Singulett- und Triplett-Zustand. Durch TADF gehen die Moleküle im Triplett in den Singulett über und emittieren schließlich Licht.

2.1.2. Triplet-Triplet-Annihilation (TTA)

Triplet-Triplet-Annihilation ist ein Prozess, bei dem durch Energietransfer zwischen zwei Molekülen im Triplet-Zustand zwei neue Zustände erzeugt werden^[20]. Eines der Moleküle befindet sich danach im Grundzustand, das andere entweder in einem angeregten Singulett- Triplet- oder Quintett-Zustand. Der Mechanismus kann dabei durch einen Dexter-Energie-Transfer beschrieben werden.

Treffen die beiden Moleküle aufeinander, kann der dabei kurzzeitig entstehende Komplex entweder Singulett, Triplet oder Quintett-Multiplizität aufweisen. Die relative Häufigkeit, mit der die entsprechenden Komplexe entstehen, ist 1 zu 3 zu 5. Dabei sind die Quintett-Zustände üblicherweise energetisch nicht erreichbar, wodurch dieser Reaktionspfad ausfällt^[21]. In den übrigen Fällen entstehen also neben dem Molekül im Grundzustand entweder ein Molekül im Triplet oder in einem angeregten Singulett-Zustand. Die maximal mögliche Ausbeute an angeregten Singulett-Molekülen ist in der Literatur umstritten. Teilweise wird sie mit 11%, 25%, 50% oder sogar 100% angegeben^{[22][23][24][25][26]}. Dies hängt zum einen von der benutzten Definition ab und davon, welche Mechanismen man berücksichtigt. Definiert man eine Ausbeute von 100% so, dass für zwei absorbierte Photonen eines emittiert wird, so ist der minimale Wert 11,11% (1/9). Berücksichtigt man weiterhin, dass es üblicherweise energetisch nicht zur Entstehung von Quintett-Zuständen kommen kann und solche Begegnungen daher folgenlos bleiben, beträgt die mögliche Ausbeute bereits 25% (1/4). Nimmt man weiterhin an, dass in jedem Zusammenstoß, in dem ein Molekül in einem Triplet-Zustand entsteht, 50% der ursprünglichen Population erhalten bleiben und dies bei jedem Durchlauf wieder der Fall ist, so erhöht sich die maximale Ausbeute weiterhin auf 40%. Berücksichtigt man letztendlich noch, dass, wenn ein Molekül in einem höheren Triplet-Zustand entsteht, diese durch ISC in eine angeregten Singulett-Zustand gelangen kann, so ist eine Ausbeute von 100%

möglich. Es wurde bereits von Cheng *et al.* demonstriert, dass Ausbeuten deutlich über 40% möglich sind^[22].

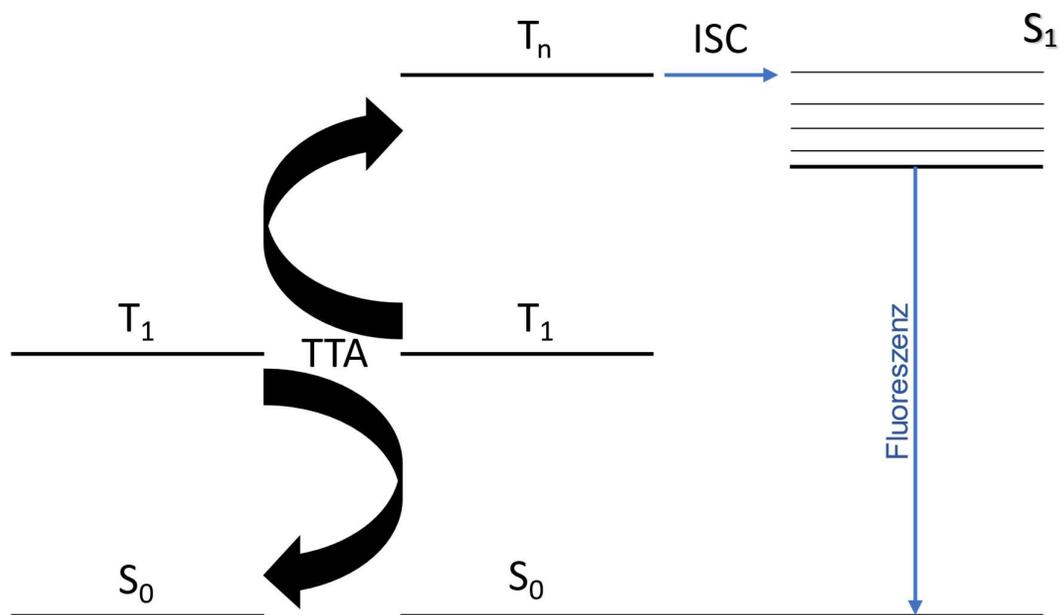


Abbildung 14: Veranschaulichung des Prozesses, der zu Quantenausbeuten über 40% bei TTA führen kann. Ein durch TTA erzeugtes Molekül in T_n gelangt durch ISC in den S_1 Zustand und emittiert Licht.

2.1.3. Sensitized TTA und Upconversion

Unter Sensitized TTA versteht man Systeme, in denen die Population an Molekülen, die an einer TTA beteiligt sind, durch einen Triplett-Triplett-Energietransfer erzeugt werden. Folgendes Schema veranschaulicht dies. ^[27]

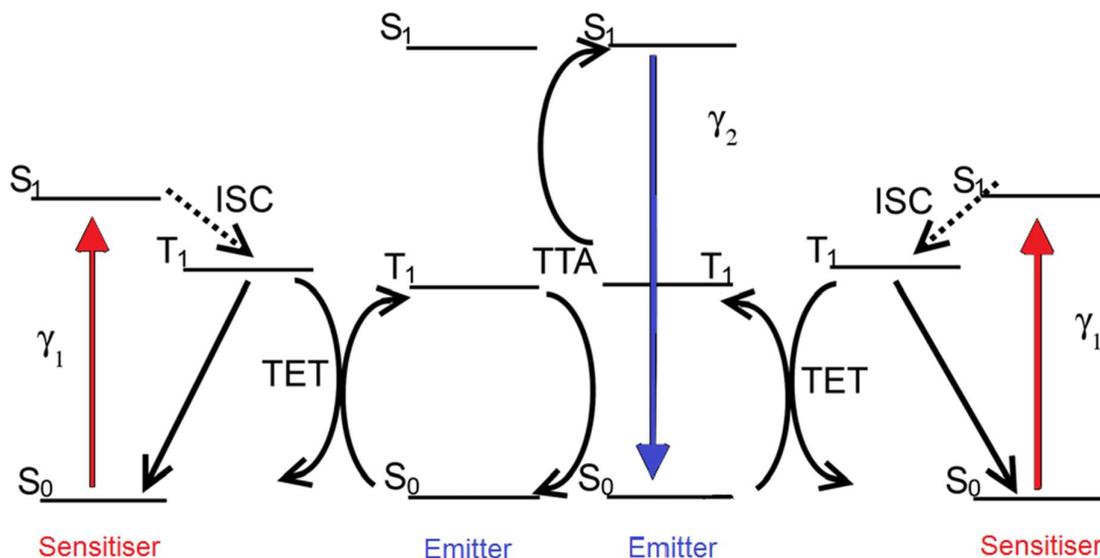


Abbildung 15: Das abgebildete Schema demonstriert den Prozess der Sensitvierten Triplett-Triplett-Annihilation. Zwei angeregte Sensitizer-Moleküle gehen durch ISC in den T_1 über und übertragen ihre Energie auf zwei Emitter-Moleküle, die in einem Annihilations-Prozess miteinander wechselwirken. Dabei entstehen ein Molekül in S_1 und eines im Grundzustand. Alternativ kann auch ein Molekül in einem höher angeregten Triplett-Zustand und eines im Grundzustand entstehen.

In der Abbildung 15 ist zu erkennen, dass das von diesem System emittierte Licht kürzerwellig sein kann als das absorbierte. Dies ist dann der Fall, wenn der energetische Abstand zwischen S_1 und T_1 beim Sensitizer größer ist als beim Emitter. Dies bezeichnet man als Upconversion. Die Gesamteffizienz eines solchen Systems hängt von der Effizienz aller Teilschritte ab.

$$\Phi_{UC} = \Phi_{ISC} \Phi_{TET} \Phi_{TTA} \Phi_F$$

3. Wasserstoffaustausch zwischen Phenol und seinem

Phenoxy-Radikal

3.1. Einleitung

Phenoxy-Radikale spielen eine wichtige Rolle in der Atmosphären-^[28], Polymer- und Biochemie. Gerade in letzterer sind Wasserstoffaustauschreaktionen oder Hydrogen Atom Transfer (HAT) von zentraler Bedeutung. Ein beliebtes Beispiel hierfür ist die Aktivität von α -Tocopherol als Radikalfänger^{[29][30][31][32]}. Der entscheidende Schritt dabei ist der Wasserstoffaustausch zwischen einem Radikal und α -Tocopherol, bei dem das stabile α -Tocopherol-Radikal gebildet wird. Dadurch werden Radikal-Kettenreaktionen unterbunden. α -Tocopherol ist dabei nur eine biochemisch relevante Verbindung, die sich das Strukturmotiv des Phenols mit einer Vielzahl anderer Verbindungen teilt. Ein anderes, prominentes Beispiel wäre Tyrosin, welches ebenfalls an diversen Wasserstofftransferreaktionen beteiligt ist, so zum Beispiel im Photosystem II, Ribinucleotide Reductase, DAN-Photolyase und vielen anderen^[33]. In Hinblick auf gerade diese Transferreaktion heben sich Phenole von anderen Verbindungen, die ebenfalls eine Hydroxy-Gruppe tragen, ab. Eine der Publikationen, die den Anstoß für diese Arbeit lieferten, trägt den Titel „The Surprisingly High Reactivity of Phenoxy Radicals“^[34]. Der Grund für diese Titel ist die um den Faktor 100-300 höhere Ratenkonstante für Wasserstoffaustauschreaktionen mit Phenolen gegenüber anderen Verbindungen mit OH-Gruppen, die eine vergleichbare OH-Bindungsstärke aufweisen^[35]. Dies ist aber nicht die einzige Auffälligkeit, welche Phenol und Phenoxy-Radikale bei Wasserstoffaustauschreaktionen zeigen, gerade in Hinblick auf die Temperatur- und Lösungsmittelabhängigkeit zeigen sich interessante Effekte^{[36][37]}. Das einfachste Modellsystem für derartige Wasserstoffaustauschreaktionen ist der Selbstaustausch eines Wasserstoffatoms

zwischen Phenol und einem Phenoxy-Radikal. Für dieses System wurden diverse theoretische Berechnungen durchgeführt, die mitunter zu verschiedenen Übergangszuständen führen und damit auch verschiedene Aktivierungsenergien und Ratenkonstanten vorhersagen^{[38][39][40][41][42][43]}. Es existieren bisher aber keine experimentellen Ergebnisse zu diesen beiden Parametern. Die Bestimmung dieser Werte wäre ein sehr nützlicher Referenzpunkt für theoretische Modelle. Ein weiterer Aspekt, der für die Bestimmung dieser Konstanten spricht, ist die Nützlichkeit der Ratenkonstanten für den Selbstaustausch zur Vorhersage gemischter Wasserstoffaustauschreaktionen mithilfe der Marcus Cross Relation^{[44][45]}, die für viele „Proton-Coupled Electron Transfer“-Reaktionen (PCET) überraschend gute Vorhersagen trifft.

Das Hauptziel dieses Teils der Arbeit ist es, die Ratenkonstante sowie die Aktivierungsenergie für den Selbstaustausch zwischen Phenol und Phenoxy-Radikal in Lösung zu bestimmen. Die wichtigste eingesetzte Methode ist dabei die Transiente Absorption in einem μs -Zeitbereich im sichtbaren und UV-Licht. Da mit dieser Methode keine Änderungen von reinen Phenol-Phenoxy-Gemischen gemessen werden können, wird primär der Pseudoselbstaustausch zwischen Phenol und deuterierten oder methylierten Phenolspezies betrachtet. Insbesondere der Pseudoselbstaustausch zwischen deuteriertem und nicht deuteriertem Phenol sollte eine gute Näherung für die eigentliche Selbstaustauschrate liefern, wenn die Geschwindigkeit des Pseudoselbstaustausches in den beiden möglichen Richtungen gleich ist. Grob gliedert sich das Vorgehen in zwei Teile, wobei im ersten mit Phenoxy-Radikalen gearbeitet wird, die mithilfe von Di-*tert*-butylperoxid erzeugt werden. Dieser Teil liefert vor allem allgemeine Erkenntnisse zum Verhalten der verschiedenen Spezies von Phenoxy-Radikalen und deren Spektren. Im zweiten Teil werden die Phenoxy-Radikale aus Di-phenyloxalat (DPO) als Vorläuferspezies durch Photolyse erzeugt. In Kombination mit den Ergebnissen des ersten Teils und einer genaueren

Untersuchung des Photolyseprozesses von DPO werden die gesuchten Konstanten ermittelt. Die so gewonnenen Werte können schließlich mit den wenigen verfügbaren Experimentaldaten verglichen werden. Außerdem kann ein kurzer Vergleich mit einigen der bisher publizierten theoretischen Modellen durchgeführt werden.

3.2. Experimentalteil

Alle TA-, UV-Vis-, und NMR-Messungen, sowie alle hier aufgeführten Synthesen und Probenvorbereitungen wurden von Uwe Faltermeier durchgeführt. Die dazu verwendeten Geräte und Aufbauten werden im Methodenteil erläutert. GC-FID-Messungen wurden am Lehrstuhl König vom zuständigen Personal ausgeführt, GC-MS- und HPLC-MS-Messungen wurden von der zentralen Analytik der Universität Regensburg durchgeführt.

Allgemein:

Phenole und Di-phenyloxalat (DPO) wurden vor Benutzung durch Sublimation bei Raumtemperatur (Phenol) oder 100°C (DPO) und 10^{-5} mbar aufgereinigt. Acetonitril (ACN) und Dichlormethan (DCM) (UV-Vis-Grade Sigma Aldrich) wurden über aktiviertem Molekularsieb getrocknet und vor Gebrauch gefiltert. Andere Lösungsmittel wurden wie erhalten verwendet. Das Probenvolumen für alle TA-Messungen betrug 3 ml in 10 mm Quarzküvetten. Die Küvetten wurden mit einem Teflonstopfen (nicht entgaste Lösungen) oder einem Teflonventil (FPT entgaste Lösungen) verschlossen.

Messungen mit Di-*tert*-butylperoxid:

Alle Messungen mit Di-*tert*-butylperoxid wurden in Acetonitril durchgeführt (Peroxid/Acetonitril, 2:1 Vol.), bei transienten Messungen wurden die Proben bei 355 nm angeregt (3. Harmonische Nd:Yag).

Für TA-Messungen zur Bestimmung der Radikalspektren und Lebensdauern wurden Proben jeweils 1.4 mol/L von Phenol, 4-Methylphenol, 2,4-Dimethylphenol, 2,4,6-Trimethylphenol oder d5-Phenol eingesetzt. Weiterhin wurde eine Lösung mit 0.7 mol/L d5-Phenol und 0.7 mol/L Phenol vermessen.

Zur Bestimmung von Wasserstofftransferraten von Phenol zu *tert*-butoxy-Radikalen wurden jeweils 4 Konzentrationen eingesetzt: Phenol (12,5; 25; 50; 100 mmol/L), d5-Phenol (10; 20; 40; 80 mmol/L) 4-Methylphenol (12,5; 23,3; 50; 100 mmol/L), 3,4-Dimethylphenol(5; 10; 20; 40 mmol/L), 2,4,6-Trimethylphenol(4,66; 6,13; 12,5; 25 mmol/L)

Zur Bestimmung von Wasserstoffaustauschreaktionen und den Lebensdauern der Phenole wurde jeweils ein 1 mol/L Phenol eingesetzt und Konzentrationen von jeweils 5, 10, 20, 40 und 80 mmol an 4 Methylphenol, 2,4-Dimethylphenol, 2,4,6-Trimethylphenol oder d5-Phenol eingestellt.

Messungen mit DPO:

Messungen zur Bestimmung der Spektren, Lebensdauern und Austauschratenkonstanten wurden in DCM gemessen, und zwar nach Anregung bei 308 nm (Excimerlaser) oder 312 nm (Farbstofflaser frequenzverdoppelt). Die DPO wurde in einer Konzentration von 4 mmol/L (308 nm Anregung) bzw. 5/8 mmol/L (312 nm Anregung) eingesetzt. Die DPO Konzentrationen wurden an einem UV-Vis-Spektrometer entsprechend der optischen Dichte eingestellt, indem das DPO schrittweise zu einer DCM Lösung mit gewünschter Phenolkonzentration zugegeben wurde. Phenollösungen in DCM wurden durch Einwaage von Phenol hergestellt. Für

Messungen, die nur dazu dienen, die Lebensdauer eines Radikals zu bestimmen oder dessen Spektrum, wurden 500 Messzyklen aufgenommen. Zum Beobachten von Austauschreaktionen wurden mindestens 2000 Messzyklen aufgenommen, dabei wurde die Probe nach je 500 Messzyklen gewechselt. Dadurch bleibt die Abnahme der Absorbanz der Proben unter 5%. Für jeden gemessenen Konzentrationsreihe wurden ebenfalls zwei Referenzmessungen aufgenommen, in denen nur eine DPO-Spezies vorlag.

- Temperaturmessreihe bei -5, 5, 20 und 35°C mit DPO (8 mmol/L) und Phenol (0 oder 150 mmol/L), Anregungswellenlänge 312 nm
- Konzentrationsreihe DPO (8 mmol/L) mit Phenol (0, 25, 50, 75, 100, 150 mmol/L bei 20°C), Anregungswellenlänge 312 nm
- Konzentrationsreihe d10DPO (5 mmol/L) mit Phenol (0, 50, 100, 150, 200, 250 mmol/L) zusätzlich eine Messung mit DPO ohne weitere Zusätze. Anregungswellenlänge 312 nm
- Temperaturreihe d10DPO (4 mmol/L) mit Phenol (0 mmol/L bei 22°C, 12,5 mmol/L bei 30°C; 12,5 mmol/L bei 20°C; 25 mmol/L bei 10°C; 50 mmol/L bei 0°C) zusätzlich DPO (4 mmol/L bei 22°C) ohne Zusätze. Anregungswellenlänge 308 nm.
- Temperaturreihe d10DPO (8 mmol/L) mit Phenol (0 mmol/L bei 22°C, 40 mmol/L bei -7°C, 40 mmol/L bei 5°C, 40 mmol/L bei 10°C, 60 mmol/L bei 15°C, 60 mmol/L bei 25°C, 30 mmol/L bei 35°C) Zusätzlich DPO (8 mmol/L) mit d5Phenol ((0 mmol/L bei 22°C, 40 mmol/L bei 10°C), Anregungswellenlänge 312 nm
- Temperaturreihe DPO (8 mmol/L) mit d5Phenol (0 mmol/L bei 20°C, 40 mmol/L bei -5°C, 40 mmol/L bei 35°C) zusätzlich d5DPO (8 mmol/L) ohne Zusätze bei 20°C, Anregungswellenlänge 312 nm

- Messungen mit verschiedenen Phenolen bei 20°C mit DPO (8 mmol/L) mit 4-Methylphenol (20 mmol/L), 2,4-Dimethylphenol (10 mmol/L), 2,4,6-Trimethylphenol (5 mmol/L) Anregungswellenlänge 312 nm
- Messungen in anderen Lösungsmitteln DPO (8 mmol/L) in THF, DEE, Benzol, Toluol, Acetonitril, Methanol bei 22°C. Anregungswellenlänge 312 nm
- Testreihe Anregungsintensität DPO (4 mmol/L) mit 6,5 3,3 1,6 und 0.8 mJ pro Anregungspuls angeregt. Anregungswellenlänge 308 nm. Die Anregungsintensität all dieser Messungen kann nur bedingt verglichen werden, da teilweise der Linsenabstand, der den Excimerlaser in die Probe fokussiert, leicht verändert wurde, die Abweichungen sollten jedoch unter 10% liegen. Die Anregungsintensitäten Messungen mit dem Excimerlaser und dem Farbstofflaser sind ebenfalls nicht direkt vergleichbar, da dieser mit einer anderen Optik in die Probe abgebildet wurde und grundsätzlich ein gaußsches Strahlprofil aufweist im Gegensatz zum Profil des Excimerlasers.

Es wurde auch versucht, die Probe durch Umpumpen während der Messung auszutauschen. Dazu wurden Testmessungen aufgenommen (Anregung 312 nm). Dies dient zum Vergleich mit den übrigen Messungen und führte zu inkonsistenten Ergebnissen was Lebensdauer und Anregung betrifft.

- Umgepumpte Messungen DPO (5 mmol) 25 ml Probenvolumen mit Peristaltikpumpe und Durchflussküvette

Synthese von DPO

DPO wurde nach der Methode von Lahti et al. synthetisiert, die für die methylierten oder deuterierten Phenylgruppen entsprechend angepasst wurde. Die Synthese erfolgt

unter N_2 Atmosphäre in ausgeheizten Glasgeräten. Allgemein wird 1 eq. Oxalylchlorid in Diethylether gelöst (ca. 0,7 mol/L) und unter Rühren auf $0^\circ C$ abgekühlt. Dann erfolgt das Zutropfen einer Lösung von Phenol 2,48 eq. und Pyridine 1,95 eq gelöst in Diethylether (ca. 1,7 mol/L bezogen auf die Phenolkonzentration). Die Temperatur der Lösung wird auf unter $20^\circ C$ gehalten und nach Abschluss der Zugabe für eine Stunde gerührt. Es entsteht ein weißer Niederschlag, der sich schwer rühren lässt. Nach Abschluss der Reaktion wird das Lösungsmittel über einem Glasfaltertiegel abgesaugt, die Lösung mit 30 ml (bei 21 mmol Oxalylchlorid) 10% H_2SO_4 , 30 ml gesättigter Na_2CO_3 Lösung und anschließend dreimal mit 50 ml H_2O gewaschen. Anschließend wird der Feststoff mit DCM gelöst, über $MgSO_4$ getrocknet, abfiltriert und abrotiert. Der Feststoff kann umkristallisiert werden aus 95% Ethanol oder 20 zu 1 Petrolether/Ethylether Mischungen. Anschließend werden die Kristalle zerstoßen und vakuumgetrocknet.

Es wurden DPO-Verbindungen mit Phenol, d5Phenol, 4-Methylphenol, 3,4-Dimethylphenol, 2,4,6-Trimethylphenol und 2,6-Di-tert-butylphenol hergestellt.

Synthese von Triphenylphosphit

2,75 g Phosphortrichlorid in 10 ml Hexan und 2,6 g Phenol in 10 ml Hexan wurden in zwei separaten Spritzen über 60 Minuten hinweg zu 10 ml Hexan getropft, dabei wurde die Reaktionslösung refluxiert. Für das Zutropfen wurde die zuvor beschriebene Spritzenpumpe eingesetzt. Nach der Zugabe wurde die Lösung weitere 30 Minuten refluxiert und schließlich auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Produkt wurde durch fraktionierte Destillation unter Vakuum bei ca. $100^\circ C$ isoliert und ein NMR-Spektrum aufgenommen. ^[46]

Messungen mit Nitrobenzol, Nitrosobenzol, Phenol:

Lösungen der drei Substanzen wurden in ACN und DCM auf eine optische Dichte von 0.5 bei der Anregungswellenlänge eingestellt. Nitrobenzol und Nitrosobenzol wurden bei 355 nm angeregt, Phenol bei 266.

3.3. Diskussion

3.3.1. Allgemeines Vorgehen und Methodenauswahl

Da die Edukte und Produkte bei der Phenoxy-Phenol Wasserstoffaustausch Reaktion nur die Rollen tauschen, würden sich in IR oder UV-Vis Messungen keine Veränderung zeigen. Die direkte Beobachtung des Wasserstoff Selbstaustausches zwischen Phenol und dem Phenoxy-Radikal erscheint theoretisch nur mit NMR- oder ESR-Spektroskopie möglich. Die Linienbreite eines NMR oder ESR-Peaks hängt von der Lebensdauer des zugehörigen Zustands ab. Während die Selbstaustauschreaktion keinen Einfluss auf die makroskopische Lebensdauer des Radikals hat, verkürzt sie dennoch die Verweildauer der einzelnen Moleküle im Radikalzustand. Die Linienbreite des gemessenen Signals ist invers proportional zu dieser verkürzten Lebensdauer ($w_{1/2} = \frac{1}{\pi \cdot \tau}$). Dies wurde bereits 1960 genutzt. Dabei wurde die Selbstaustausch-Reaktion von Tri-*tert*-butylphenol mit seinem Radikal untersucht und sowohl die Ratenkonstante ($400 \text{ s}^{-1} \text{ L}^{-1} \text{ mol}$) als auch die Aktivierungsenergie ($1.0 \text{ --} +0.5 \text{ kcal mol}^{-1}$) für diesen Austausch bestimmt^[47]. Entscheidend dabei ist, dass das Tri-*tert*-butylphenoxy-Radikal für mehrere Stunden stabil ist und daher in hohen Konzentrationen statisch erzeugt werden kann. Das Radikal kann sogar aus konzentrierten Lösungen auskristallisiert werden^[48]. H-NMR-Messungen erfordern im allgemeinen Konzentrationen im Bereich von mindestens 10^{-3} mol/L und haben Messdauern von mehreren Minuten. In der Publikation von Ingold *et al.* werden Konzentrationen im Bereich von 10^{-6} mol/L erreicht, was zu Lebensdauern von wenigen μs führt^[34]. Da Phenoxy-Radikale bimolekular abreakieren und die Lebensdauer damit vom Quadrat der Konzentration an Radikalen abhängt, würde eine Erhöhung der Konzentration um den Faktor 1000 die Lebensdauer ebenfalls um den Faktor 1000 verringern. Aber auch ohne diesen Faktor wäre die Linienbreite des Phenoxy-Radikals bereits enorm (mehrere 100 ppm) und praktisch nicht auszuwerten.

Für ESR-Messungen gelten die gleichen Überlegungen, wenn auch die Anforderungen in Hinblick auf die Konzentration und Lebensdauer deutlich geringer sind. Die Sensitivität liegt hier um einen Faktor von rund 1000 höher und auch die Frequenz der Mikrowellen liegt im Bereich von 3 bis 1000 GHz. Moderne ESR-Geräte sind durchaus zu zeitaufgelösten Messungen im μs -Bereich fähig, somit sollten diese Messungen zumindest theoretisch möglich sein^[49]. Dennoch ist die Praktikabilität solcher Messungen nicht einfach zu beurteilen, und die Expertise und Ausrüstung am Lehrstuhl, an dem diese Arbeit durchgeführt wurde, liegt in anderen Bereichen. Zu diesem Zeitpunkt konnten keine Methoden gefunden werden, mit der langfristig deutlich höhere Konzentrationen an Phenoxy-Radikalen erzeugt werden können. Daher wurde hier auf transiente Absorptionsmessungen zurückgegriffen.

Während der direkte Austausch von Phenol und Phenoxy-Radikalen nicht über ihre Transiente Absorption verfolgt werden kann, ist zu erwarten, dass leicht modifizierte Phenol-Spezies ein verändertes Absorptionsspektrum für ihr jeweiliges Radikal zeigen. Zumindest die Vibrationsstruktur sollte sich deutlich unterscheiden^[50]. Nimmt man nun weiterhin an, dass mit abnehmendem Unterschied zwischen Phenol und einer anderen Spezies, wie etwa deuteriertem oder methyliertem Phenol, ebenfalls der Unterschied in der Ratenkonstante für den Austausch abnimmt, und im Fall des deuterierten Phenols praktisch identisch mit dem nicht deuterierten Phenol ist, so ergibt sich eine Möglichkeit, den Austausch über seine transiente Absorption zu untersuchen. Die Ratenkonstante für den Selbstaustausch könnte dann mit den Werten für das deuterierte Phenol approximiert werden, oder aus einer Reihe von Phenolen mit abnehmendem Methylierungsgrad extrapoliert werden.

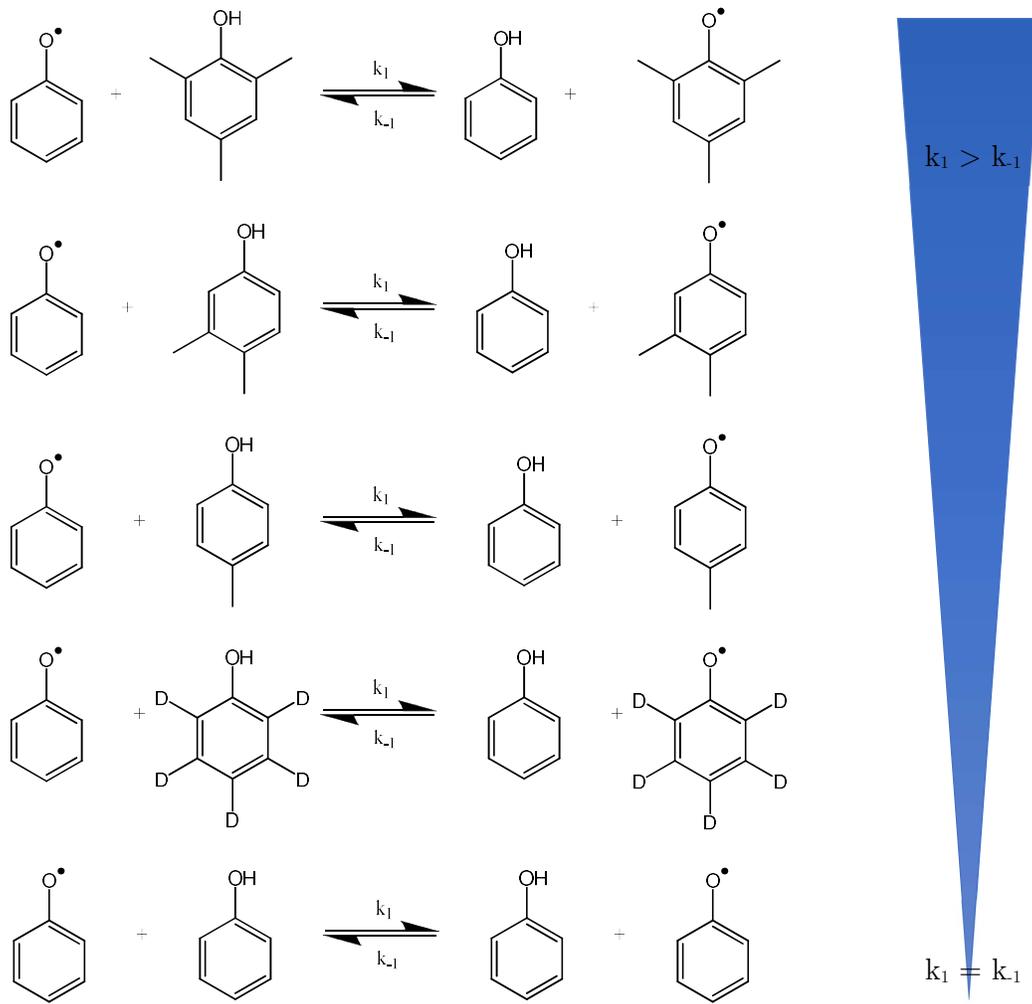


Abbildung 16: Erwartete Entwicklung der Ratenkonstanten des Hin- und Rücktransfers von Wasserstoffatomen in gemischten Systemen, wobei eine der Komponenten Phenol und die andere ein deuteriertes oder ein-, zwei- oder dreifach methyliertes Phenol ist. Es wird erwartet, dass mit abnehmendem Unterschied der beiden Spezies der Unterschied zwischen den Ratenkonstanten abnimmt. Im Falle des deuterierten Phenols sollten beide Ratenkonstanten näherungsweise identisch sein.

Die Plausibilität der Annahme, dass der Austausch zwischen Phenoxy-Radikal und am Benzolring deuteriertem Phenol praktisch identisch zu der Ratenkonstante des Selbstaustausches ist, kann durch Betrachtung des Pseudoselbstaustausches in den beiden möglichen Richtungen, geprüft werden. Ist der Austausch zwischen dem d5-Phenoxy-Radikal und Phenol so schnell, wie der zwischen Phenoxy-Radikal und d5-Phenol, so sollte sich dieser auch nicht vom Selbstaustausch unterscheiden. *Abbildung 16* stellt das Vorgehen bildlich dar. Die Nutzung eines Pseudoselbstaustausches zur Approximation des Selbstaustausches ist dabei in der Literatur häufiger zu finden^[45]. Um dies umzusetzen muss eine Methode gefunden werden, Phenoxy-Radikale zu erzeugen und anschließend deren Reaktion mit zugesetzten Phenolen zu verfolgen. Dazu werden schrittweise alle relevanten Daten gesammelt, beginnend mit den Spektren der verschiedenen Radikale, deren Reaktionswegen mit sich selbst und anderen Komponenten in der Lösung.

3.3.2. Indirekte Erzeugung von Phenoxy-Radikalen

3.3.2.1. Spektren diverser Phenoxy-Radikale

Die von Ingold *et al.* publizierten Methode zur Erzeugung von diversen Aryloxy-Radikalen basiert auf der photolytischen Spaltung von Di-*tert*-butylperoxid mit einem Laserpuls von 355 nm. Die dabei erzeugten *tert*-butoxy-Radikale abstrahieren daraufhin Wasserstoff von in hoher Konzentration vorliegenden Phenolen^[34].

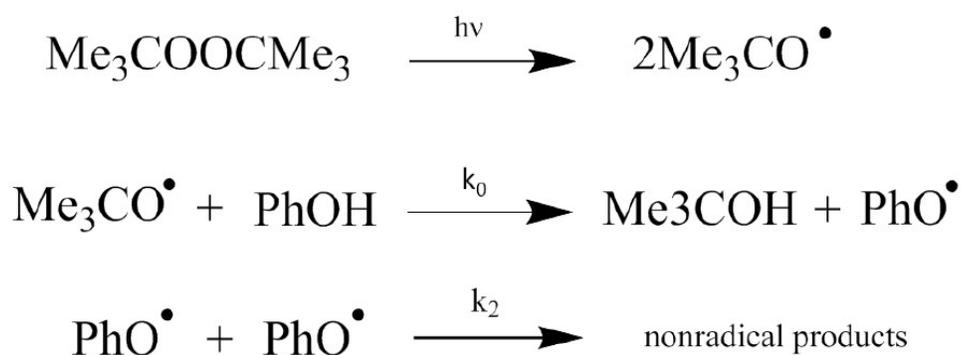


Abbildung 17: Darstellung des von Ingold benutzten Reaktionswegs. Zuerst wird das Peroxid homolytisch gespalten, wobei zwei Radikale entstehen. Diese abstrahieren daraufhin Wasserstoff von Phenol, und ein Phenoxy-Radikal entsteht. Die Phenoxy-Radikale zerfallen daraufhin hauptsächlich durch Reaktion mit anderen Phenoxy-Radikalen unter Bildung von verschiedenen „Dimeren“.

Ersetzt man dabei Phenol durch methyliertes oder deuteriertes Phenol, so lassen sich andere von Ingold nicht untersuchte, aber für diese Arbeit relevante Radikale in relativ hoher Konzentration erzeugen. Die folgende Abbildung zeigt die jeweiligen Radikal-Spektren verschiedener Phenol-Derivate im Vergleich zum Spektrum des Phenoxy-Radikals selbst.

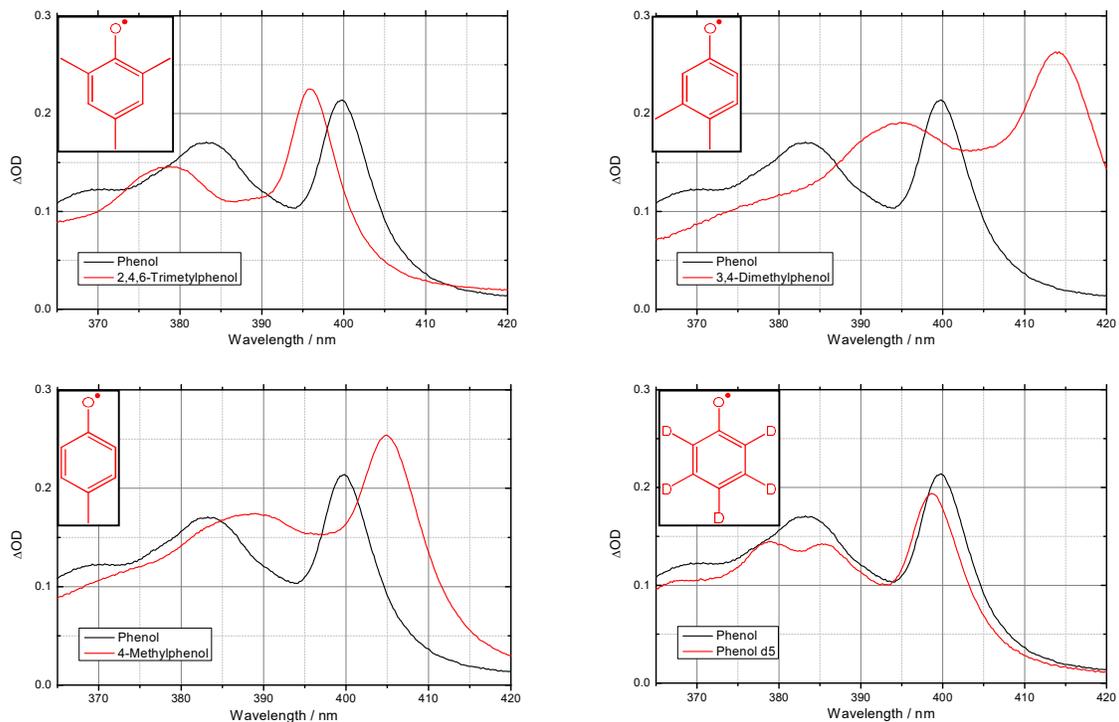


Abbildung 18: Darstellung der durch Zugabe von verschiedenen Phenolspezies zu Lösungen von tert-butoxyperoxid in Acetonitril und anschließender Photolyse bei 355 nm erzeugten Radikale. Der schwarze Graph zeigt immer das Spektrum des Phenoxy-Radikals, die roten Graphen zeigen das Spektrum des in der linken oberen Ecke abgebildeten Radikals. Dabei handelt es sich von links oben nach rechts unten um: 2,4,6-trimethylphenol, 3,4-dimethylphenol, 3-methylphenol und Phenol-d5. Die Graphen sind durch Mittelung der ersten 2 μ s nach Anregung bei einer TA-Messung entstanden.

Die Extinktionskoeffizienten der Phenoxy-Radikale sind nicht genau bekannt. Aus Gasphasenmessungen kann man die Absorbanz aber zumindest mit $3000 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ bei 400 nm abschätzen^{[51][52]}. Dies deckt sich auch mit theoretischen Berechnungen des Spektrums^[53]. Wenn man die Zahl der absorbierten Photonen schätzt und annimmt, dass alle angeregten Peroxid-Moleküle auch zerfallen und jedes der dabei

erzeugten Radikale wiederum ein Wasserstoffatom von Phenol abstrahiert, kommt man ebenfalls zu ähnlichen Werten. Abgesehen davon kann man aber klare Aussagen über die relative Absorbanz der einzelnen Radikale machen. Die Lebensdauer der aus dem Peroxid erzeugten Radikale kann durch ihre Transiente Absorption bestimmt werden und beträgt mehrere μs . Mit den von Ingold und auch hier verwendeten Konzentration von Phenol ist die Wasserstoffabstraktion im Vergleich dazu instantan. Es ist kein weiterer Anstieg des Radikalspektrums nach dem Anregungspuls zu erkennen. Dies wird im folgenden Abschnitt noch genauer behandelt, jedoch ist bereits hier die Annahme gerechtfertigt, dass effektiv alle direkt aus dem Peroxid erzeugten Radikale auch ein Wasserstoffatom von einem Phenol Molekül übernehmen. Hält man daher die Intensität des Anregungslichts konstant und variiert, bei ansonsten exakt gleichem Aufbau, die zugegebene Phenol-Spezies, so ist zu erwarten, dass in jedem Versuch die gleiche Anzahl an Phenoxy-Radikalen erzeugt wird. Daher sind die erhaltenen Spektren relativ zueinander richtig skaliert. Es wird sich später zeigen, dass dies für alle hier gemachten Untersuchungen ausreichend ist.

Die so erhaltenen Spektren sind auf einen relativ kleinen Spektralbereich (365-430 nm) beschränkt, weisen aber deutliche Unterschiede auf. Die Unterschiede sollten es ermöglichen, Veränderungen im Konzentrationsverhältnis der verschiedenen Phenoxy-Radikale bei TA-Messungen zu verfolgen. Dies wird im Fall von Phenol und Phenol-d₅ am Schwierigsten sein, da hier erwartungsgemäß die geringsten Unterschiede festzustellen sind. Der Versatz des kurzweiligsten Peaks beträgt hier weniger als 1 nm, und die erste Schwingungsbande wird beim deuterierten Phenol durch zwei kleinere Banden ersetzt.

Auch wenn es im Zuge dieser Arbeit nicht umgesetzt wurde, so besteht eine theoretische Möglichkeit die Extinktionskoeffizienten zu bestimmen. Wie bereits

angemerkt, ist anzunehmen, dass die hier erhaltenen Spektren zueinander richtig skaliert sind. Dies gilt auch für Varianten von Phenol-Spezies wie 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenol. Das Phenoxy-Radikal von 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenol ist jedoch ausgesprochen langlebig und kann, nachdem es durch Oxidation des Phenols chemisch erzeugt wurde, bei -70°C aus einer Lösung auskristallisiert werden. Die so erhaltenen Kristalle sind für mehrere Tage stabil, können folglich gewogen, gelöst und vermessen werden^{[48][11]}. Damit sind die Extinktionskoeffizienten des 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenoxy-Radikals bekannt und die Extinktionskoeffizienten der übrigen Phenole können relativ dazu berechnet werden.

3.3.2.2. Kinetik der Wasserstoffabstraktion von verschiedenen Phenolen

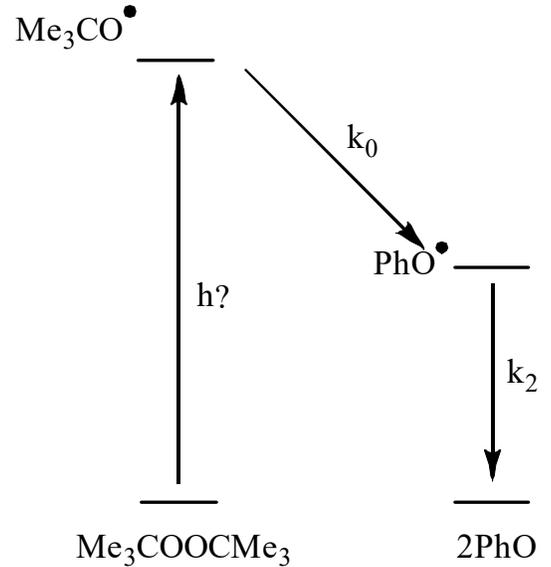
In der Arbeit von Ingold wird unter anderem die Ratenkonstante für die Übertragung von Wasserstoff von Phenol auf das *tert*-butoxy-Radikal angegeben. Analog werden in dieser Arbeit die Raten für den Wasserstofftransfer von methylierten und deuterierten Phenolen bestimmt. Durch TA-Messungen kann der Anstieg der Phenoxy-Radikale sowie die Abnahme des *tert*-butoxy-Radikals verfolgt werden. Mit einem lokalen Fit an die steigende Bande des Phenoxy-Radikals, oder einem globalen Fit mit folgendem Differenzialgleichungssystem lässt sich die Ratenkonstante für diesen Wasserstofftransfer bestimmen.

$$\frac{d[Me_3CO^\bullet](t)}{dt} = I_{RF} - k_0 * [Me_3CO^\bullet](t)$$

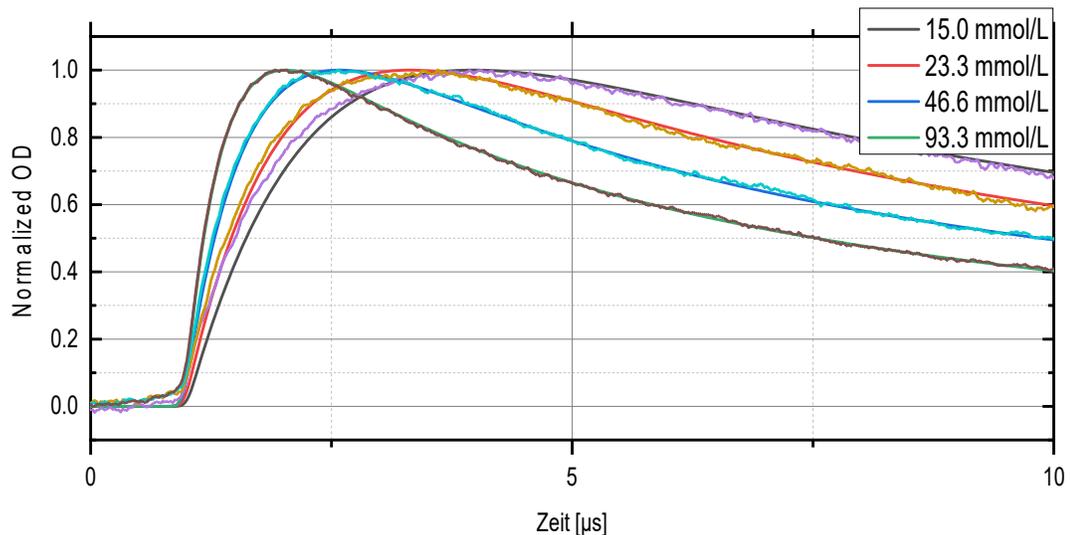
$$\frac{d[PhO^\bullet](t)}{dt} = k_0 * [Me_3CO^\bullet](t) - k_2 * [PhO^\bullet](t)^2$$

$$I_{RF}(t) = \frac{f}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{t-t_0}{\sigma}\right)^2\right)$$

Abbildung 19: Die Abbildung zeigt das Modell (rechts) für Erzeugung und Zerfall des Phenoxy-Radikals mit dem DGS (links), das für den globalen Fit verwendet wurde.



Dieses Gleichungssystem entspricht dem ebenfalls abgebildeten Reaktionsschema. Damit kann die Ratenkonstante k_0 in Abhängigkeit der Phenolkonzentration in der Probe bestimmt werden. Dabei wird angenommen, dass es sich bei der Wasserstoffübertrag um eine Reaktion pseudo erster Ordnung handelt, da die Konzentration an Phenol im Bereich von 10^{-2} mol/L liegt und die des *tert*-butoxy-Radikals im Bereich von 10^{-6} mol/L.



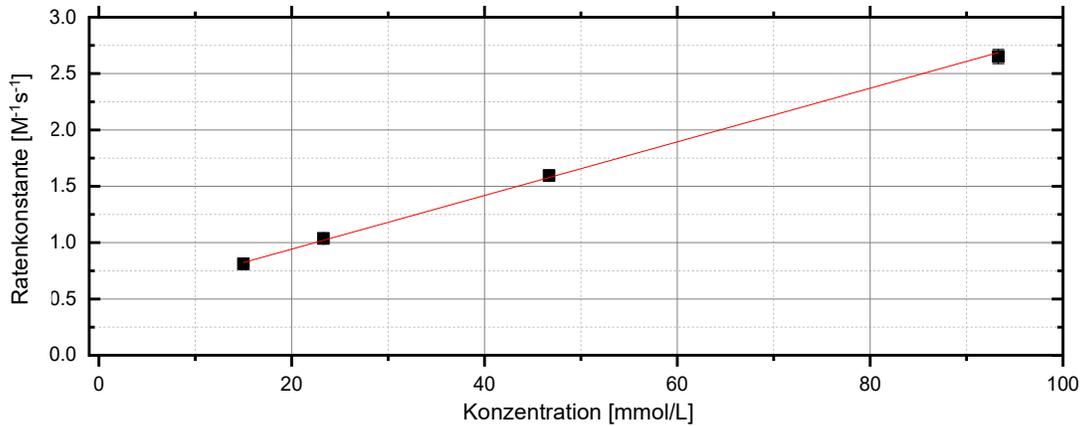


Abbildung 20: Vorherige Seite: Schnitte durch die Messungen (gemittelt über alle Wellenlängen). Die Legende gibt die Konzentration an zugesetztem Phenol an. Hier: Auftragung der gefitteten Ratenkonstanten.

	λ_{\max} [nm]	$k_2 \cdot 10^5$ [$\text{PhO}\cdot$] ₀ [s ⁻¹]	$k_0 \cdot 10^7$ [$\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$]
Phenol	399.8	1,96	2,39±0,03
Phenol d5	398.5	1,98	2,00±0,5
Phenol + Phenol d5	399.5	1,99	-
4-Methylphenol	404.9	1,43	5,17±0,16
2,4-Dimethylphenol	400	-	-
3,4-Dimethylphenol	413.9	1,33	4,76±0,09
2,4,6-Trimethylphenol	396	0,77	19,4±0,6

Tabelle 1: Die Tabelle gibt eine Übersicht der Werte für Absorptionsmaximum, Ratenkonstante des Zerfalls, sowie die Ratenkonstante für den Wasserstofftransfer vom jeweiligen Phenol auf das tert-butoxy-Radikal. Der Fehler für k_0 ergibt sich aus dem jeweiligen Stern Volmer Plot der einzelnen Fitwerte (siehe Abbildung 20). Die Fehler für k_2 aus den jeweiligen Globalen Fits liegen 3 Größenordnungen unter den jeweiligen Werten und werden hier nicht angegeben. Einen größeren

Einfluss hat die Anregungsintensität, die durchaus um einige Prozentpunkte schwanken kann insgesamt sollte der Fehler aber unter 5% liegen.

Tabelle 1 liefert einen Überblick der untersuchten Phenol-Spezies. Die Werte stellen das Ergebnis eines Stern-Volmer Plots zu verschiedenen Phenolkonzentrationen von ca. 10 bis 100 mmol/L dar. In der Tabelle sind auch bereits Daten für den Zerfall der Phenoxy-Radikale angegeben, die im nächsten Abschnitt besprochen werden.

Es zeigt sich, dass deuteriertes Phenol und Phenol sich hinsichtlich der Wasserstoffübertragung an das *tert*-butoxy-Radikal nahezu identisch verhalten $2.39\text{E}+07$ und ca. $2.00\text{E}+07 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, wobei der Wert für deuteriertes Phenol nur aus einer einzelnen Messung mit sehr hoher Phenolkonzentration stammt und damit nicht sehr zuverlässig ist. Die methylierten Phenole hingegen zeigen tendenziell eine mit dem Methylierungsgrad ansteigende Geschwindigkeitskonstante für den Wasserstofftransfer. Leider wurde der Wert für 2,4-Dimethylphenol nicht bestimmt und der für 3,4-Dimethylphenol fällt etwas aus der Reihe, was dem veränderten Substitutionsmuster geschuldet sein dürfte. Die Stärke der OH-Bindung nimmt ebenfalls mit steigendem Methylierungsgrad ab^[35]. Daher entspricht dieses Ergebnis auch den Erwartungen^[54]. Diese Ratenkonstanten wurden bereits für verschiedene Lösungsmittel und Phenol-Derivate gemessen und sind mit den hier gemessenen vergleichbar. Interessant ist dabei, dass die Reaktion im allgemeinen in nicht polaren Lösungsmitteln erheblich schneller abläuft (Ratenkonstante in Benzol für Phenol z.B. ist $3.3 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$)^[55] die relativen Beziehungen zwischen den verschiedenen Phenolen bleiben aber auch in solchen Lösungsmitteln erhalten.

Damit zeigt sich auch, dass die Wasserstoffabstraktion von den zugesetzten Phenolen in hoher Konzentration weit schneller ist als die sonstigen Reaktionen des *tert*-butoxy-Radikals. Effektiv werden also alle erzeugten *tert*-butoxy-Radikale zu

Phenoxy-Radikalen. Da die Menge an erzeugten *tert*-butoxy-Radikalen aber bei gleicher Konzentration des Peroxids, sowie gleicher Anregungsintensität gleich sein müssen, muss auch die Konzentration der anschließend erzeugten Phenoxy-Radikale gleich sein. Damit ist die Annahme aus dem vorhergehenden Abschnitt bestätigt. Die Spektren der verschiedenen Phenoxy-Radikale sind also zueinander richtig skaliert.

3.3.2.3. Zerfall der Phenoxy-Radikale

Wie bereits in *Tabelle 1* zu sehen, wird auch das Abreagieren der Phenoxy-Radikale mit dem zuvor beschriebenen Modell gefittet und somit bestimmt. Die Reaktionen von Phenoxy-Radikalen untereinander wurden bereits ausgiebig untersucht, und in der Literatur sind eine Reihe von möglichen Radikal-Radikal-Produkten bekannt, zu denen die Phenoxy-Radikale abreagieren ^{[56][57]}. All diesen Reaktionen ist gemein, dass es sich um die Verbindung zweier Phenoxy-Radikale zu nicht radikalischen Produkten handelt. Damit lassen sich diese Reaktionen als eine Summe von Reaktionen zweiter Ordnung beschreiben, die, wenn man nur das Verschwinden des Radikals betrachtet, auch als eine einzige Reaktion zweiter Ordnung mit der Summe aller beteiligten Ratenkonstanten dargestellt werden kann. Diese Zusammenfassung ist auch hier gerechtfertigt, da sich in den TA-Messungen keines der entstandenen Produkte nachverfolgen lässt.

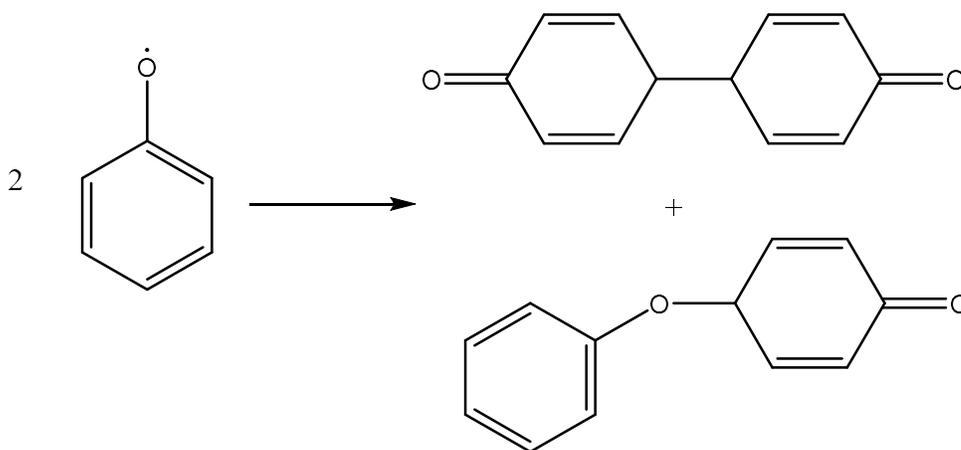


Abbildung 21: Zwei der möglichen Produkte der Phenoxy-Radikal-Dimerisation. Die beiden Strukturen stehen stellvertretend für alle möglichen CC- und O-Verbrückten Verbindungen^{[56][57]}.

Im Gegensatz zu den Untersuchungen im Abschnitt 3.3.2.2 wurde hier die Konzentration an Phenol so hoch gewählt, dass der erste Wasserstofftransfer zeitlich nicht aufgelöst wird. Damit kann das zuvor gewählte Modell vereinfacht werden indem man annimmt, die Phenoxy-Radikale würden direkt durch den Laserpuls erzeugt.

$$\frac{d[PhO^{\cdot}](t)}{dt} = I_{RF}(t) - k_2 * [PhO^{\cdot}]^2$$

$$I_{RF}(t) = \frac{f}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{t-t_0}{\sigma}\right)^2\right)$$

Bei den Messungen zeigt sich, dass die Anwesenheit von Sauerstoff das Abreagieren der Radikale nicht beeinflusst. Um dies genau zu überprüfen, wird die Differenz zweier Messungen, die sich nur in Hinblick auf die Anwesenheit von Sauerstoff unterscheiden, gebildet. Dabei ergibt sich eine Matrix, die nur aus uniformem Rauschen besteht und somit zeigt, dass kein Unterschied zwischen den beiden Messungen besteht. Dies entspricht auch den Beobachtungen, die in der Gasphase gemacht wurden. Hier zeigt sich ebenfalls keine Reaktion des Phenoxy-Radikals mit molekularem Sauerstoff^[58] ^[59]. Daher wird bei allen übrigen Messungen darauf verzichtet die Proben zu entgasen. Fittet man nun die Messungen der verschiedenen Phenole mit dem angegebenen Modell, zeigt sich eine Verringerung der Ratenkonstante mit steigender Anzahl von Methylgruppen. Ersetzt man die

Methylgruppen durch *tert*-butylgruppen, so verlangsamt sich die Reaktion weiter. Aus der Literatur ist bekannt, dass Tri-*tert*-butyl-Phenoxy-Radikale Lebensdauern im Bereich von Stunden aufweisen können^{[60] [61]}. Im Gegensatz dazu unterscheidet sich deuteriertes Phenol hier praktisch nicht von gewöhnlichem Phenol (Tabelle 1 $1.96\text{E}+05 \text{ s}^{-1}$ zu $1.98\text{E}+05 \text{ s}^{-1}$). Dies gilt auch für Lösungen, bei denen eine Mischung aus deuteriertem und nicht deuteriertem Phenol vorliegt ($1.96\text{E}+05 \text{ s}^{-1}$). Es kann also angenommen werden, dass auch gemischte Reaktionen der beiden Radikalspezies mit der gleichen Ratenkonstante ablaufen wie die Einzelaktionen. Es ist also anzunehmen, dass sich eine Lösung in der sowohl deuterierte als auch nicht deuterierte Phenoxy-Radikale vorliegen, nicht von einer reinen Lösung eines Phenoxy-Radikals unterscheidet, unter der Voraussetzung, dass man nur die Gesamtkonzentration an Radikalen betrachtet. Die Ranganalyse von Messungen bestätigt dies, dabei ist der Rang der Messdatenmatrix 1. Dies gilt unabhängig vom Konzentrationsverhältnis der beiden Radikalspezies. Das sollte es ermöglichen, bei komplexeren Modellen entsprechende Vereinfachungen vorzunehmen. Betrachtet man den Wellenlängenbereich unter 360 nm, so zeigt sich eine schwache, auslaufende Bande, die mit derselben Kinetik ansteigt, die auch den Zerfall des Phenoxy-Radikals beschreibt. Dabei muss es sich um die Reaktionsprodukte zweier Phenoxy-Radikale handeln. Bei Wellenlängen über 360 spielt diese aber keine Rolle und wird im Übrigen nicht berücksichtigt, da die kürzeste aufgenommene Wellenlänge bei allen weiteren Messungen 365 nm ist.

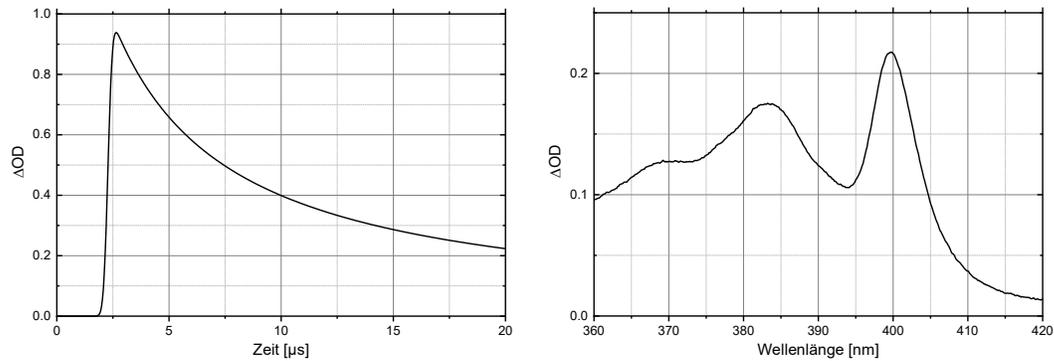


Abbildung 22: Zeitverlauf (Links) und DADS (rechts) für den Fit einer Peroxid-Lösung, die 1.4 mol/L Phenol enthält.

3.3.2.4. Austausch zwischen methylierten Phenolen und Phenol

Der nächste Schritt besteht darin, die Interaktion verschiedener Phenolspezies zu untersuchen. Dazu werden Proben betrachtet, in denen Phenol und methyliertes Phenol in verschiedenen Mischungsverhältnissen vorliegen. Mit den zuvor bestimmten Ratenkonstanten für den Wasserstoffaustausch zwischen den *tert*-butoxy-Radikalen und Phenol können die anfangs erzeugten Mengen der jeweiligen Phenoxy-Radikale abgeschätzt werden. Das primäre Testsystem stellt hier eine Mischung aus Phenol und Trimethylphenol dar.

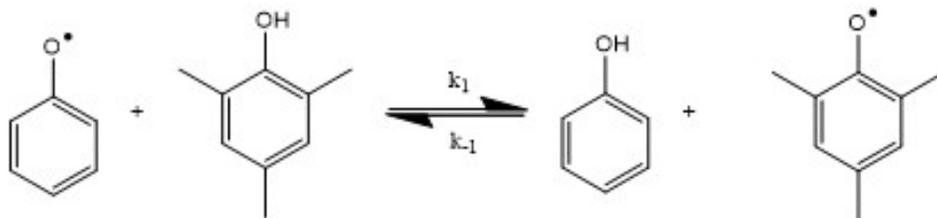


Abbildung 23: Austausch von Wasserstoff zwischen den Radikalen von Phenol und Trimethylphenol.

Analog zu der zuvor beobachteten Beschleunigung der Austauschreaktion zwischen dem *tert*-butoxy-Radikal und den verschiedenen Phenolen mit zunehmendem Methylierungsgrad würde man auch hier die schnellste Austauschreaktion in Richtung des Trimethylphenoxy-Radikals erwarten. Außerdem sollte sich das Gleichgewicht zwischen den beiden Radikalspezies deutlich zu Gunsten des Trimethylphenoxy-Radikals verschieben. Die Konzentrationen von 2,4,6-Trimethylphenol und Phenol sind in diesem Experiment so gewählt, dass zunächst durch eine hohe Konzentration an Phenol (1,4 mol/L) und eine geringere an 2,4,6-Trimethylphenol (0,1 mol/L) eine vergleichbare Konzentration an beiden Radikalen entsteht. Anschließend ist zu erwarten, dass sich entsprechend dem Verhältnis der Ratenkonstanten k_1 und k_{-1} (wie in *Tabelle 1* gezeigt) ebenfalls ein neues Verhältnis der Radikalkonzentrationen einstellt. Da die relativen Spektren der beiden Radikale aus den vorhergehenden Messungen bekannt sind, bieten sich zwei Methoden zur Auswertung der TA-Messungen. Zum einen kann wie zuvor ein Reaktionsmodell an die Daten gefittet werden. Hier wird wieder angenommen, dass die Erzeugung der Phenoxy-Radikale praktisch instantan ist, wodurch der erste nach der Anregung erfolgende Schritt hier vernachlässigt werden kann.

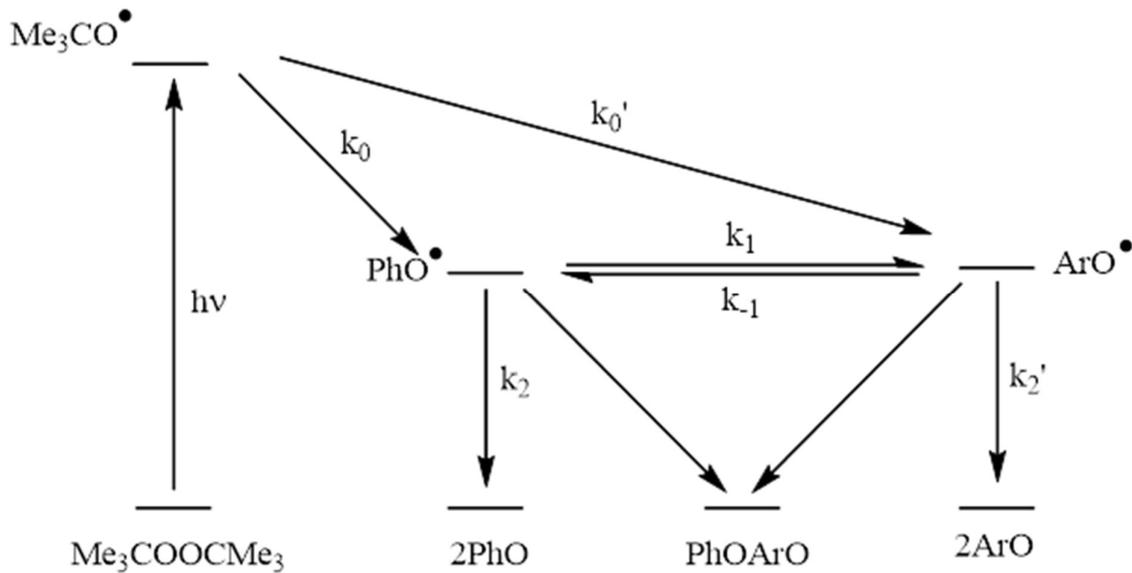


Abbildung 24: Darstellung einer Reaktion bei der zwei verschiedene Phenolspezies erzeugt werden, die anschließend ineinander übergehen können. Die Ratenkonstanten k_1 und k_{-1} sind dabei abhängig von der jeweils vorliegenden Konzentration an PhOH oder ArOH.

$$\frac{d[\text{PhO}^\bullet]}{dt} = a * I_{RF}(t) - k_2 * [\text{PhO}^\bullet]^2 - k_{2m} * [\text{PhO}^\bullet] * [\text{ArO}^\bullet] - k_1 * [\text{PhO}^\bullet] * [\text{ArOH}] + k_{-1} * [\text{ArO}^\bullet] * [\text{PhOH}]$$

$$\frac{d[\text{ArO}^\bullet]}{dt} = b * I_{RF}(t) - k_{2'} * [\text{ArO}^\bullet]^2 - k_{2m} * [\text{PhO}^\bullet] * [\text{ArO}^\bullet] - k_{-1} * [\text{ArO}^\bullet] * [\text{PhOH}] + k_1 * [\text{PhO}^\bullet] * [\text{ArOH}]$$

Abbildung 25: DGS das dem zuvor gezeigten Modell entspricht. Dabei wurde jedoch der initiale Transfer von Wasserstoff auf das Me3CO-Radikal von PhOH und ArOH als praktisch instantan angenommen. Daher geht der Transfer in Form der Faktoren a und b ein, die das Produkt von k_0 und PhOH sowie k_0' und ArOH darstellen.

Zum anderen kann die Datenmatrix auf die beiden Spektren projiziert werden, wodurch man die Zeitverläufe der zugehörigen Konzentrationen erhält. Beide

Methoden liefern vergleichbare Ergebnisse. Beide Methoden erfordern, dass keine anderen beobachtbaren Spezies neben den beiden Phenoxy-Radikalen entstehen. Bestimmung des Rangs der Messdatenmatrix per SVD, durch Betrachtung des Fehlers bei komponentenweiser Rekonstruktion, bestätigen dies. Die Datenmatrix ist von Rang 2 und kann damit nur zwei zeitlich unabhängige Spezies enthalten. Die Residuen, die bei der Projektion der Datenmatrix auf die beiden bekannten Radikalspektren verbleiben, zeigen ebenfalls nur uniformes Rauschen und bestätigen damit, dass wirklich nur die beiden Spezies zur TA-Messung beitragen.

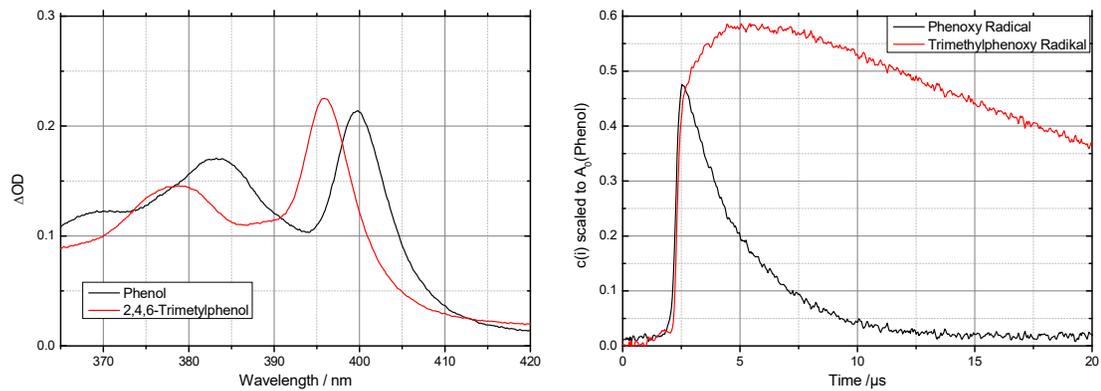


Abbildung 26: Spektren und Zeitverläufe die aus der Zerlegung der Datenmatrix nach den Spektren entstehen.

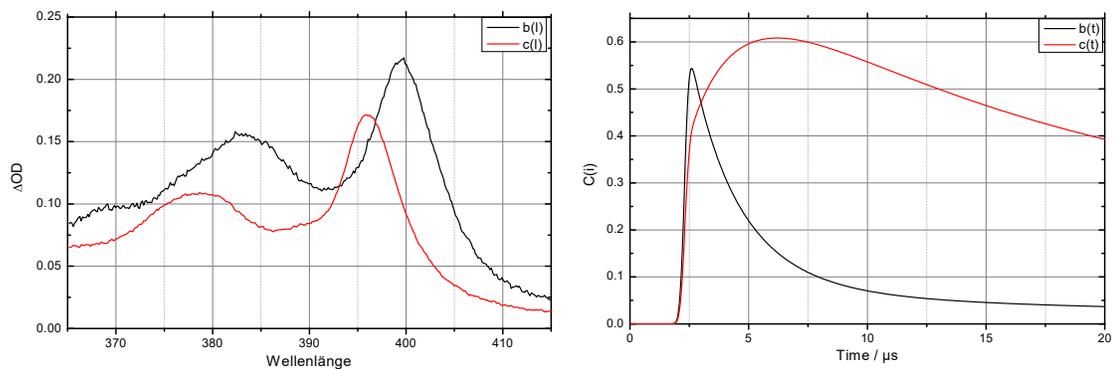


Abbildung 27: Spektren und Zeitverläufe die aus dem globalen Fit erhalten wurden.

Die Ratenkonstanten, die beim Fit erhalten werden, sind $3,4 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ für k_1 und $2 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ für k_{-1} . Das Gleichgewicht des Austausches liegt damit deutlich auf Seiten des Trimethylphenoxy-Radikals, trotz des großen Konzentrationsunterschieds zwischen den beiden Spezies. Gegen Ende des Messzeitfensters ist praktisch nur das Spektrum des Trimethylphenoxy-Radikals zu erkennen. Dies zeigt auch, dass sich das relative Verhalten der beiden Phenolspezies mit dem *tert*-butoxy-Radikal nicht direkt auf den Austausch zwischen den beiden Phenol-Spezies und ihren Radikalen übertragen lässt. Damit demonstriert die Messung, dass mit der Methode von Ingold auch spektral und strukturell recht ähnliche Phenolspezies auf ihre Austauschreaktionen hin untersucht werden können. Zumindest dann, wenn die Ratenkonstanten sich so deutlich unterscheiden, wie es hier der Fall ist. Während die Analyse der Messdaten mit Trimethylphenol erfolgreich ist, zeigen sich bei identischen Messungen mit andern Phenolen Probleme. Betrachtet man Messungen bei denen Phenol mit Tri-, Di-, Methylphenol und deuteriertem Phenol vorgelegt wurde, in Hinblick auf den Rang der Datenmatrix (SVD), so zeigt sich, dass bei Phenol und Trimethylphenol der Rang noch klar als 2 zu bestimmen ist. Bei Dimethylphenol und Methylphenol hingegen ist nicht klar zuzuordnen, ob der Rang der Datenmatrix eher 1 oder 2 ist. Deuteriertes Phenol in Verbindung mit Phenol schließlich liefert eine Datenmatrix von Rang 1. Ein Fit an die Datenmatrix ist letztendlich nur, wie oben demonstriert, bei Trimethylphenol möglich.

3.3.2.5. Grenzen der Methode

Den guten Ergebnissen im letzten Abschnitt bei Trimethylphenol zum Trotz weist die hier bisher angewandte Methode erhebliche Mängel auf, wenn der Unterschied zwischen den untersuchten Phenol-Spezies abnimmt. In gewisser Weise stellt das unterschiedliche Verhalten von Aryloxy- und Alkyloxy-Radikalen hier einen Glücksfall dar. Betrachtet man das Verhältnis, in dem die Phenoxy-Radikale bei einer Mischung zweier Phenol-Spezies entsteht, so erhält man zum Zeitpunkt t_0 :

$$\frac{c(PhO\cdot)}{c(ArO\cdot)} = \frac{k_0 * c(PhOH)}{k_{0'} * c(ArOH)}$$

Nimmt man nun an, dass der Zerfall der Radikale langsam ist im Vergleich zur Einstellung eines Gleichgewichts zwischen den beiden Radikalkonzentrationen, so ist das Verhältnis der beiden Radikale im Gleichgewicht:

$$\frac{c(PhO\cdot)}{c(ArO\cdot)} = \frac{k_{-1} * c(PhOH)}{k_1 * c(ArOH)}$$

Außerdem kann noch angenommen werden, dass die Zahl der erzeugten Radikale gering ist im Vergleich zu den eingesetzten Phenolkonzentrationen und diese sich somit nicht wesentlich verändern. Es ist direkt zu erkennen, dass, falls das Verhältnis der Ratenkonstanten $k_0/k_{0'}$ gleich dem von k_{-1}/k_1 ist, die Radikale unabhängig von den eingesetzten Phenolkonzentrationen im Gleichgewicht erzeugt werden und somit keine weitere Änderung zu verfolgen ist. Sind sich die untersuchten Phenole nun zunehmend ähnlicher, so werden die Radikale näherungsweise im Gleichgewichtszustand erzeugt und die Messungen sind nicht mehr auszuwerten. Dieses Problem betrifft alle Methoden, bei denen die Phenoxy-Radikale indirekt durch Wasserstofftransfer auf eine andere Substanz erzeugt werden. Außerdem betrifft es auch die direkte Photolyse der Phenole. Speziell die Untersuchung von

deutertem Phenol und Phenol erscheint daher mit dieser Methode unpraktikabel. Es muss daher eine Methode gefunden werden, mit der Phenoxy-Radikale unabhängig von der Phenolkonzentration in der Probelösung erzeugt werden können. Die offensichtliche Lösung dafür ist die Photolyse von angemessenen Vorläufer-Verbindungen.

3.4. Erzeugung der Radikale aus Vorläufer-

Verbindungen

3.4.1. Kriterien und Bewertung alternativer

Radikalquellen

Für die Untersuchung durch TA-Messungen müssen die Vorläufer-Substanzen mehrere Bedingungen erfüllen. Die für 2,4,6-Trimethylphenol und Phenol bestimmten Ratenkonstanten und Lebensdauern setzten bestimmte Grenzen für die nötigen Phenolkonzentrationen. Da die zu erwartenden Ratenkonstanten geringer sind als die von 2,4,6-Trimethylphenol ($3,4 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) kann auch die Konzentration anderer Phenole, die man als Austauschpartner zusetzt, nicht signifikant geringer als 100 mmol/L sein. Bei diesen Konzentrationen an Phenol ist die Lösung unter 300 nm praktisch lichtundurchlässig. Eine Vorläufer-Substanz könnte in diesem Wellenlängenbereich nicht angeregt werden. Außerdem kommt es bei entsprechend Anregungswellenlängen von deutlich unter 308 nm zur unerwünschten Photolyse von Phenol und deutertem oder methyliertem Phenol. Die Vorläufer-Verbindung muss also bei 308 nm oder längeren Wellenlängen absorbieren. Außerdem darf die Vorläufer-Verbindung keine zu hohe Absorbanz im Bereich von 400 nm aufweisen, damit die Transiente Absorption der Phenoxy-Radikale beobachtet werden kann.

Neben den spektralen Anforderungen sollte die Verbindung neben den Phenoxy-Radikalen keine weiteren reaktiven Radikale oder im Bereich um 400 nm absorbierenden Produkte erzeugen. Ersteres ist notwendig, um die indirekte Erzeugung von Phenoxy-Radikalen zu vermeiden, zweiteres, um die Beobachtung der Austauschreaktionen nicht zu erschweren.

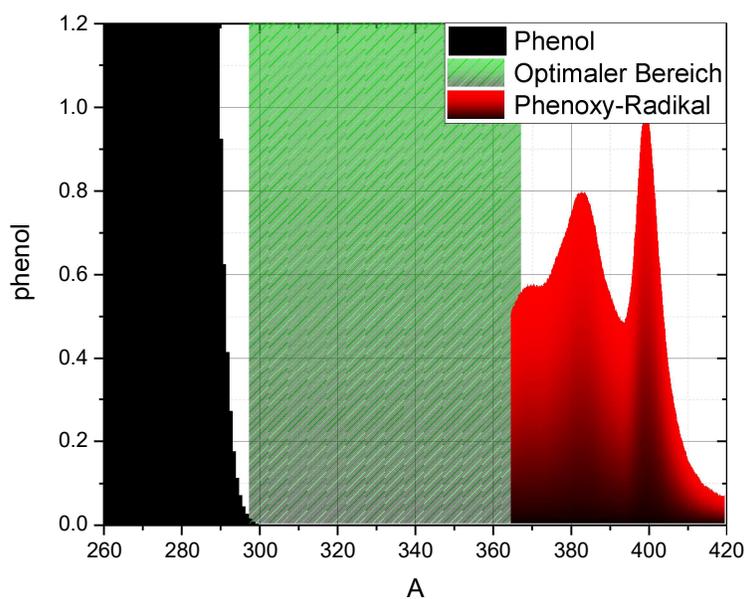


Abbildung 28: Darstellung der kritischen spektralen Bereiche. Bis 308 nm absorbiert Phenol. Der Bereich von 365 bis 420 nm enthält die charakteristischen Banden der Phenoxy-Radikale. Der verbleibende Bereich von 308 nm bis 365 nm stellt den optimalen Anregungsbereich für einen Vorläufer dar.

Außerdem sollte der Vorläufer auch in deuterierten und metylierten Formen verfügbar oder leicht zu synthetisieren sein. Diphenylperoxid, als offensichtlicher Kandidat einer Vorläufer-Substanz, konnte bisher nicht hergestellt werden. Es wird angenommen, dass es sich dabei um eine grundlegend instabile Verbindung handelt^[62]. Es gibt eine Reihe von Verfahren, die in der Gasphasenspektroskopie als

Phenoxy-Radikalquellen eingesetzt werden. Die meisten davon eignen sich aber grundsätzlich nicht, wie z.B. Anisol, das zu einem Methyl-, und einem Phenoxy-Radikal zerfällt. *Tabelle 2* gibt einen Überblick der Substanzen, die hier in Betracht zu ziehen sind und nimmt die Ergebnisse der dazu gehörigen Untersuchung vorweg.

Substanz	Erzeugt Phenoxy-Radikal in Lösung	Spektral geeignet	Stabil
Diphenyloxalat	Ja	Ja	Ja
Triphenylphosphit	Ja	Ja	Ja
Diphenylcarbonat ^[53]	Nein	Ja	Ja
Nitrosobenzol ^[53]	Nein	Ja	Ja
Nitrophenol	Nein	Ja	Ja
Anisole	Nein	Ja	Nein
Phenylester	Nein	Nein	Ja
Diphenyl ether	Nein	Nein	Ja

Tabelle 2: Kandidaten für einen Phenoxy-Radikal-Vorläufer mit ihren relevanten Eigenschaften und ihrer Eignung für die hier beschriebene Untersuchung.

Nitrosobenzol wurde untersucht, weil bei früheren Experimenten am Lehrstuhl in einer Matrixisoliationsapparatur vermutlich aus Nitrosobenzol erzeugte Phenoxy-Radikale detektiert wurden. Außerdem wird es auch in der Literatur als Quelle von Phenoxy-Radikalen verwendet^[53]. Bei Anregung zeigt sich mit Nitrosobenzol eine Bande bei 430 nm und eine bei 405 nm. Beide Banden verschwinden innerhalb 1 μ s. Die Lebensdauer und Wellenlängen stimmen nicht mit denen des Phenoxy-Radikals überein. Die einzige Substanz, die in dieser vorläufigen Betrachtung vielversprechend abschneidet, ist DPO. Neben DPO ist Triphenylphosphit noch interessant, da es relativ einfach zu synthetisieren und zusätzlich auch kommerziell erhältlich ist. Die Ausbeute an Phenoxy-Radikalen ist im Vergleich zu DPO jedoch sehr gering. Unter diesen Umständen ist DPO die aussichtsreichste Verbindung und wird hier als einzige Radikalquelle weiterverwendet und untersucht.

3.4.2. Eigenschaften von DPO

Diphenyloxalat als Quelle von Phenoxy-Radikalen wurde von Lahti et. al untersucht^{[63][64]}. Die dazu publizierten Eigenschaften entsprechen den Anforderungen dieser Arbeit. Die auslaufende Schulter des Absorptionspeaks bei ca. 280 nm lässt eine Anregung bis hin zu 355 nm bei hohen Konzentrationen (>100 mmol/L) zu, aber auch bei Konzentrationen von 10 mmol/L ist eine Anregung bei 308 nm problemlos möglich. Bei Wellenlängen über 355 nm absorbiert DPO nicht. DPO zeigt bei diesen Konzentrationen in DCM oder ACN keine Neigung zur Dimerisierung. Weiterhin ist es gut in Toluol, Benzol, Acetonitril, Dichlormethan, Dimethylformamid, Tetrahydrofuran und Methanol löslich. In Acetonitril ist es in Lösung stabil, in Dichlormethan hingegen zeigt sich eine Reduktion der Absorbanz von ca. 1% pro Stunde in abgedunkelten Lösungen. Sofern die Messzeiten kurz genug sind, stellt dies kein Problem dar.

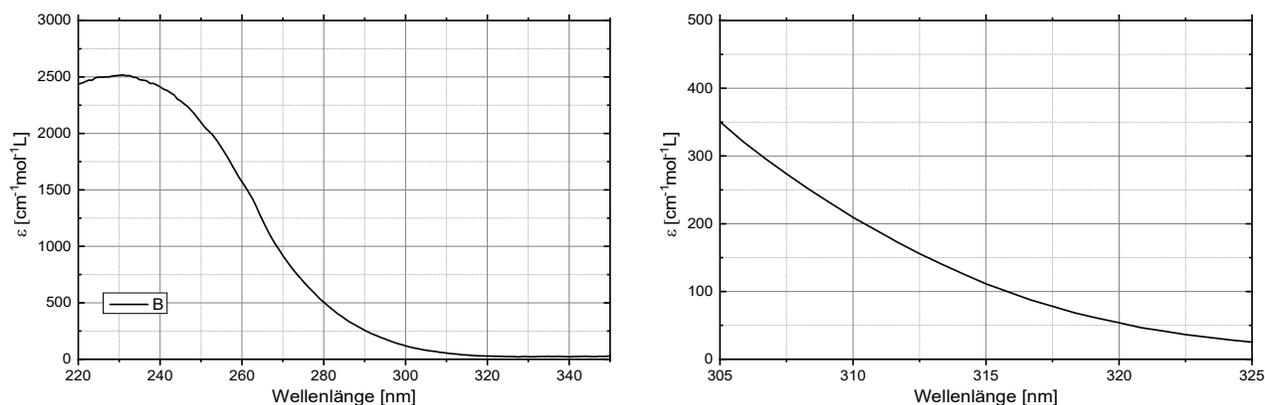
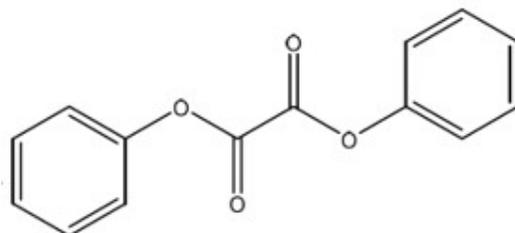


Abbildung 29: Strukturformel von DPO und das zugehörige Absorptionsspektrum.

Laut der Publikation von Lahti sind die einzigen Endprodukte der Photolyse von DPO Kohlenstoffmonoxid (CO) und die diversen Abbauprodukte von Phenoxy-Radikalen. Die einzigen transienten Spektren, die entstehen, sind dem Phenoxy-Radikal zuzuordnen.^[64] Die Synthese von DPO erfolgt bei Lahti aus Dichloroxalat und Phenol. Es zeigt sich, dass der Syntheseweg leicht auf alle hier untersuchten Phenol-Derivate angewendet werden kann, indem Phenol durch das entsprechend substituierte Phenol ersetzt wird. Dies gilt sogar für sterisch gehinderte Varianten mit *tert*-butyl-Gruppen am Ring.

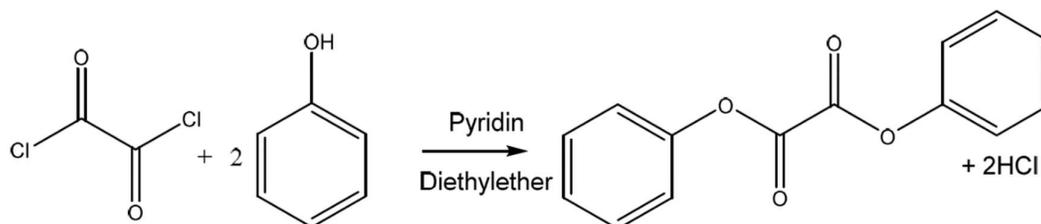


Abbildung 30: Synthese von verschiedenen DPO Verbindungen, das Phenol kann hier durch *d5*Phenol, 4-Methylphenol, 3,4-Dimethylphenol, 2,4,6-Trimethylphenol und 2,6-Di-*tert*-butylphenol ersetzt werden, um die entsprechenden Verbindungen zu erhalten.

DPO kann nach der Synthese durch Umkristallisieren^[64] oder Sublimation weiter aufgereinigt werden. Chromatographie auf Silikagel bietet sich jedoch nicht an, da sich DPO bereits auf der Säule zersetzt, bevor es eluiert werden kann. Dabei bleibt ein gelblicher Rückstand, der nicht mehr von der Säule zu entfernen ist. DPO zeigt in den meisten Lösungsmitteln nach Anregung die Bildung von Phenoxy-Radikalen. In DCM erhält man die besten Ergebnisse, bezüglich Intensität und spektraler Ähnlichkeit zu den indirekt erzeugten Radikalen. ACN, Benzol und THF zeigen, wenn sie als Lösungsmittel eingesetzt werden, eine das Radikalspektrum überlagernde breite Bande. Im weiteren Verlauf der Untersuchung wird sich zeigen, dass diese

breite langlebige Bande von der Anregungsintensität abhängig ist. Sie tritt auch in DCM auf, jedoch bei gleicher Anregungsintensität in deutlich geringerem Maß als in den anderen Lösungsmitteln. Protische Lösungsmittel eignen sich laut Lahti et al. allgemein nicht und bei einem Versuch in MeOH zeigte sich auch keine Transiente Absorption des Radikals.

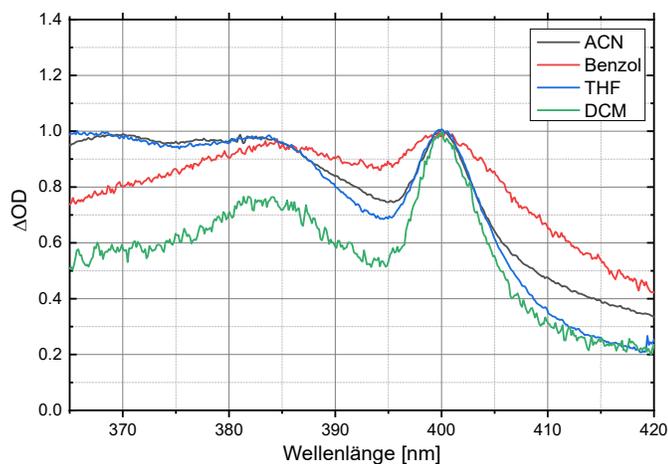


Abbildung 31: Vergleich der Spektren die in verschiedenen Lösungsmitteln durch die Photolyse von DPO erhalten wurden.

Mit den Literaturdaten und den ersten Messungen und Synthesen zeigt sich DPO als vielversprechende Vorläufer-Verbindung für die Untersuchung des Selbstaustausches.

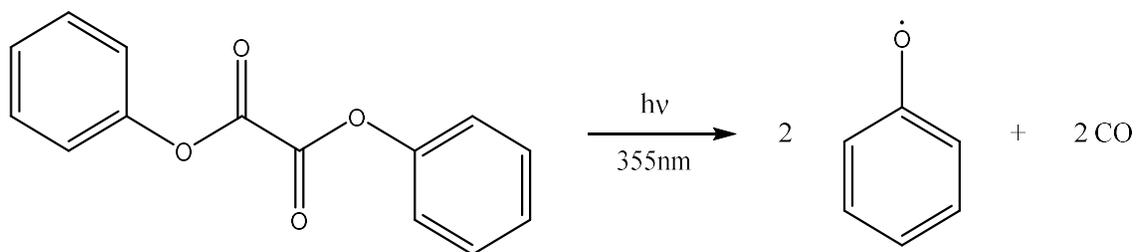
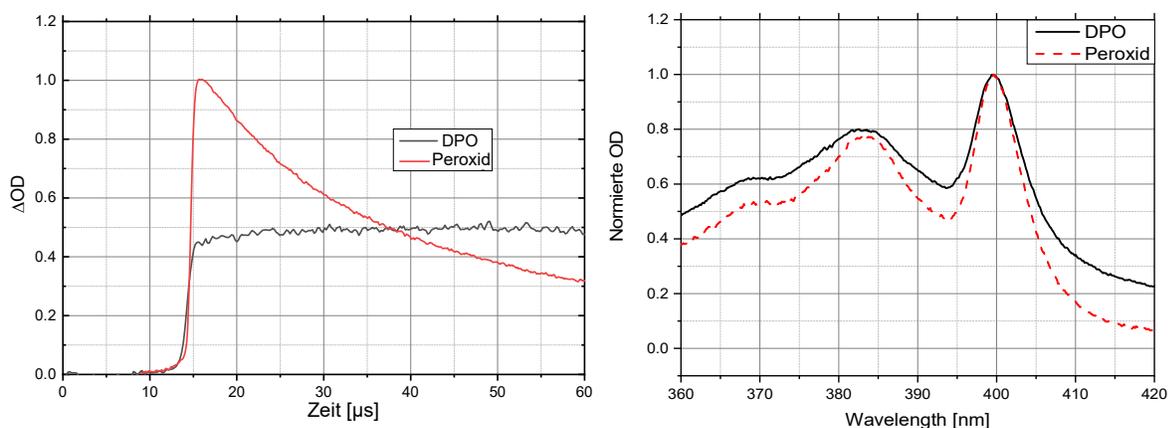


Abbildung 32: Von Lahti et al. vorgeschlagener Zerfallsweg von DPO^[64].

3.4.3. Charakterisierung des Zerfalls von DPO

Bei näherer Betrachtung der TA-Messungen zeigt sich, dass das spektrale und zeitliche Verhalten von Messungen mit DPO und Mischungen aus Di-*tert*-butylperoxid und Phenol nicht identisch ist. Da in der Literatur über die Untersuchungen von Lahti et. al hinaus nichts zum Photolyseprozess von DPO zu finden ist, wird der Zerfall von DPO nach Belichtung hier näher untersucht. Damit sollten sich später etwaige Einflüsse auf den Wasserstoffaustausch zwischen Phenolen ausschließen oder zumindest nachvollziehen lassen.



*Abbildung 33: Vergleich von Spektren (rechts) und Zeitverläufen (links) aus Messungen die mit DPO und Di-*tert*-butylperoxid und Phenol erzeugt wurden. Die Spektren sind normiert und die Zeitverläufe skaliert, um vergleichbar zu sein.*

Es gibt zwei offensichtliche Merkmale, in denen sich die TA-Messungen unterscheiden. Das erste ist die breite unstrukturierte Bande, die sich über den gesamten Messbereich von 350 bis 420 nm erstreckt. Das Maximum liegt bei ca. 380 nm. Diese ist nur bei Messungen mit DPO zu beobachten. Zeitlich ist diese Bande deutlich langlebiger als die des Phenoxy-Radikals, sie nimmt auch nach 100 μs nicht wesentlich ab. Es handelt sich dabei jedoch nicht um ein stabiles Endprodukt, da die

Bande in statischen Absorptionsmessungen von belichteten Proben nicht auftaucht. Die relative Höhe der unbekanntes Bande im Vergleich zur Absorbanz des Phenoxy-Radikals ist abhängig von der Intensität des Laserpulses.

Das zweite Merkmal ist ein weiterer Anstieg der Absorbanz des Phenoxy-Radikals nach dem initialen Laserpuls. Dadurch ergibt sich in manchen Messungen ein zeitliches Maximum der Absorbanz mehrere μs nach dem Laserpuls. Dieses zeitliche Verhalten ändert sich geringfügig mit der Temperatur der Probe sowie durch Anwesenheit von Phenol in der Lösung. Bei höheren Anregungsintensitäten ist dies zunehmend weniger zu beobachten, da hier der bimolekulare Zerfall dominiert (*Abbildung 36*). Die Beobachtungen implizieren eine intensitätsabhängige Nebenreaktion, sowie einen komplexeren Zerfallsweg des DPO, der zu direkten Interaktionen mit Phenol in der Lösung führen könnte. Bei den abgebildeten (*Abbildung 33*) Zeitverläufen ist zu beachten, dass die Kurve für das mit dem Peroxid erzeugte Radikal einer wesentlich höheren Radikalkonzentration und damit auch einem wesentlich schnelleren bimolekularen Zerfall zuzuordnen ist. Eine Verlangsamung dieses Zerfalls bei niedriger Radikalkonzentration würde jedoch nicht zur einem weiteren Anstieg nach dem Anregungspuls führen, sofern keine Nebenreaktionen ablaufen.

Die beiden Merkmale könnten jedoch auch durch Verunreinigungen der Messlösung verursacht werden. GC-MS, LC-MS und NMR-Messungen des hier synthetisierten DPO zeigen jedoch keine Verunreinigungen und bestätigen die Identität der Verbindung. Auch wiederholtes Sublimieren, Umkristallisieren und eine neue Synthese des DPO ändern nichts am transienten Verhalten der Proben, sofern die sonstigen Bedingungen konstant gehalten werden. Es ist auszuschließen, dass eine Verunreinigung des DPO für die hier gemachten Beobachtungen verantwortlich ist.

Es ist ebenfalls unerheblich, ob das eingesetzte DCM von spektroskopischer Qualität oder analytischer Qualität war, und ob es vor Gebrauch destilliert oder die Proben vor der Messung mit Stickstoff oder FPT entgast wurden. Derartige Einflüsse können also ebenfalls ausgeschlossen werden. Die Wahl eines anderen Lösungsmittels zeigt jedoch einen deutlichen Einfluss auf das transiente Verhalten. In Acetonitril und THF zeigt sich bei gleicher Anregungsintensität ein deutlich höherer Anteil der breiten unbekanntem Bande, wenn auch bei etwas anderen Wellenlängen (siehe *Abbildung 31*). Da Acetonitril auch bei der indirekten Erzeugung der Radikale mit *tert*-butylperoxid verwendet wird, ist auszuschließen, dass die unbekanntem Bande dem Verhalten des Phenoxy-Radikals in Acetonitril entspringt.

Die Prüfung des Versuchsaufbaus liefert ebenfalls einige Erkenntnisse, die nicht in direktem Zusammenhang mit der untersuchten Reaktion stehen. So zeigt sich, dass beim Umpumpen der Probe mit einer Peristaltikpumpe durch Diffusion aus den Silikonschläuchen zum einen eine erhebliche Menge des Lösungsmittels verloren geht (ca. 30% in 30 min) und außerdem vermutlich Weichmacher aus den Kunststoffteilen gelöst werden, wodurch sich eine leichte Veränderung des Spektrums ergibt, was die Reproduzierbarkeit der Messungen erheblich einschränkt. Im weiteren Verlauf wird daher auf den Einsatz einer Pumpe verzichtet und in einzelnen Küvetten gearbeitet. Es zeigt sich außerdem, dass starkes Streulicht im Bereich von unter 350 nm, auch wenn dieses nicht im gewählten Messbereich des Spektrographen liegt, zu einem temporalen Artefakt führt (*Abbildung 34*). Dies äußert sich in einer kleinen „Delle“ kurz nach dem Anregungspuls. Ein möglicher Erklärungsansatz ist, dass diese Wellenlängenbereiche dennoch auf die Photokathode der Streak-Kamera abgebildet werden, auch wenn sie letztendlich nicht auf dem betrachteten Teil der MCP oder des Phosphorschirms abgebildet werden, und zu einer kurzzeitigen Übersteuerung oder einer Entladung der Elektroden führen. Dieses Artefakt kann leicht beseitigt

werden, indem ein Kantenfilter zwischen Probe und Spektrographen angebracht wird, der Licht, das kürzerwellig als 350 nm ist, blockiert.

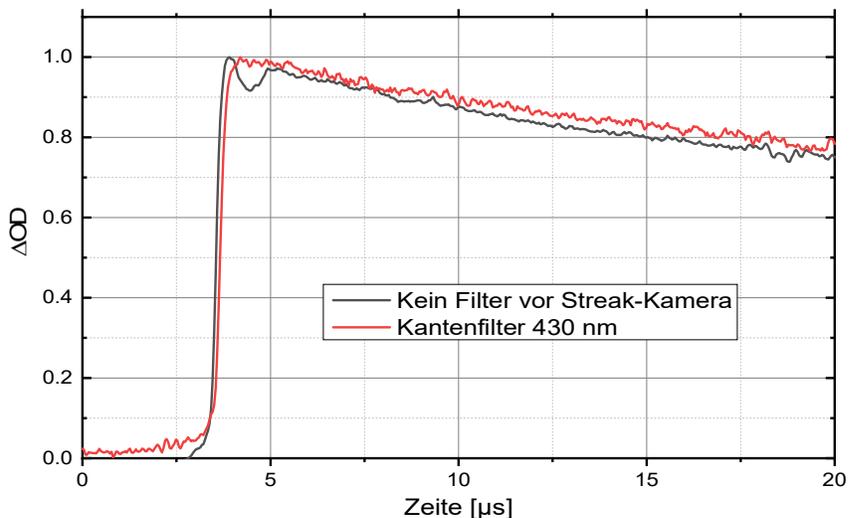


Abbildung 34: Zeitliches Artefakt durch Streulicht bei 308 nm und im Vergleich dazu eine Messung bei der das Streulicht durch einen Kantenfilter vor der Streak-Kamera abgefangen wurde.

Damit sind alle externen Faktoren ausgeschlossen und das Verhalten muss auf den Zerfall von DPO selbst und die Reaktionen der Zwischenprodukte dieses Zerfalls mit Phenol zurückzuführen sein. Es ist daher nötig, diesen Zerfallsprozess genauer zu untersuchen und seine Intensitäts-, Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit zu betrachten.

Im Folgenden werden teilweise Modelle mit einer großen Zahl an Parametern verwendet. All diese Parameter durch den Fit an einer einzelnen Messung zu bestimmen, die nur eine oder zwei Spezies beinhaltet, scheint weder sinnvoll noch praktisch machbar. Das praktische Vorgehen besteht daher darin, schrittweise Parameter zu bestimmen, die unter bestimmten Bedingungen einzeln nachzuverfolgen sind. Der erste Schritt ist hierbei, die Ratenkonstante des bimolekularen Abreagierens des Phenoxy-Radikals zu bestimmen. Diese Reaktion ist

abhängig von der Anfangskonzentration an Radikalen und findet, entsprechend skaliert, als fixer Parameter Eingang in alle weiteren Modelle, die an die Messdaten gefittet werden. Die nächsten Parameter sind die Ratenkonstanten für den Zerfall einer Zwischenstufe im Zerfallsprozess des DPO, und schließlich die Ratenkonstante für den Transfer eines Wasserstoffatoms von Phenol auf diese Zwischenstufe. Dabei werden in jedem Schritt des Verfahrens die zuvor bestimmten Parameter als Konstanten eingesetzt. Dies ist jedoch eine etwas idealisierte Darstellung des Verfahrens. Während der Anfertigung dieser Arbeit wurden all diese Abweichungen vom erwarteten Verhalten erst nach und nach festgestellt. Dies führte dazu, dass die Bestimmung aller Parameter des DPO-Zerfalls in mehreren Iterationen durchlaufen wurde bis es schließlich zu dem hier dargestellten Prozess kam. Ein Beispiel dafür ist die breite Bande, die dem Spektrum des Phenoxy-Radikals überlagert ist. Anfangs war diese bei moderaten Anregungsintensitäten nicht offensichtlich zu erkennen und leichte Abweichungen der Spektren hätten auch dem geänderten Lösungsmittel geschuldet sein können. Die Messungen mit DPO wurden primär in DMC durchgeführt, die mit *tert*-butylperoxid jedoch in Mischungen des Peroxids in ACN. Erst durch den Wechsel der Anregungsquelle (Farbstofflaser zu Excimerlaser) wurde das Problem offensichtlich, da hier mit deutlich höheren Intensitäten angeregt werden konnte. Ebenso zeigte sich der Effekte der Zugabe von Phenol erst bei gemischten Messungen mit DPO und deuteriertem Phenol und auch nur, weil nun mit niedriger Anregungsenergie gearbeitet wurde. Dies führte ursprünglich zu einer massiven Fehlinterpretation der ersten Messungen mit DPO und d5 Phenol, da durch das Zwischenprodukt des DPO-Zerfalls Wasserstoff vom d5 Phenol abstrahiert und so ein Phenoxy-Radikal erzeugt wird. Dieser Prozess ist jedoch fast um eine Größenordnung schneller als der eigentlich untersuchte Selbstaustausch. Auch die Ratenkonstante für die Dimerisierung der Phenoxy-Radikale ist nicht korrekt zu ermitteln, wenn der zweistufige Zerfall des DPO nicht berücksichtigt wird. Der

eigentliche Erkenntnisgewinn verlief also bei weitem nicht so linear wie er nun im Folgenden dargestellt wird.

3.4.3.1. Intensitätsabhängigkeit

Die ersten Messungen, mit einer Anregungswellenlänge von 266 nm und einer Pulsenergie von unter 2 mJ zeigen eine lineare Abhängigkeit der Intensität der Transienten Absorption bei 400 nm, also der initialen Konzentration des Phenoxy-Radikals, von der Pulsenergie. Ebenfalls ist die breite Bande, die sich in Messungen mit höheren Intensitäten zeigt, nur bedingt zu erkennen. Mit steigender Intensität jedoch nimmt der Anteil der breiten unbekanntes Bande zu. Vergleicht man Messungen mit 1mJ und 2.5mJ ist bereits ein deutlicher Unterschied zu erkennen. Bei 6mJ ist der Anteil der unbekanntes Komponente bereits dominant. Die Komponentenanalyse durch SVD-Rekonstruktion liefert für die Messung mit 1 mJ eine und für die Messungen mit höherer Intensität zwei Komponenten.

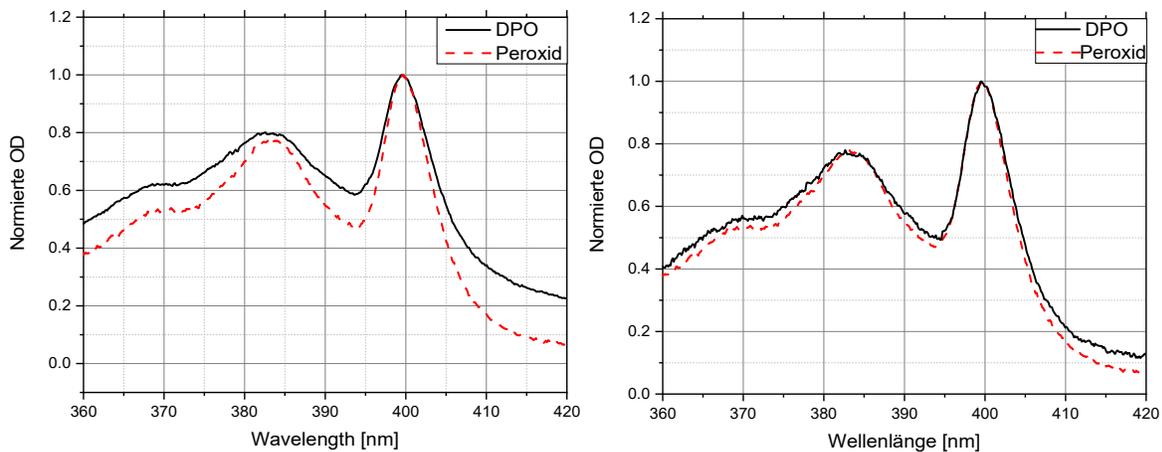


Abbildung 35: Vergleich zweier Messungen (Spektrum nach Anregung) in denen DPO mit einer Pulsenergie von 2,5 mJ (links) und 0.8 mJ (rechts) angeregt wurde. Als Referenz ist in Abbildungen das Spektrum, das man mit der indirekten Methode erhält, abgebildet.

Diese Messungen zeigen bereits, dass, während die Menge an erzeugtem Phenoxy-Radikal linear mit der Intensität zunimmt, die Konzentration der unbekanntes Spezies nicht linear von der Anregungsintensität abhängt. Außerdem scheint es akzeptabel, die unbekanntes Spezies zu vernachlässigen, sofern die Anregungsenergie unter 1 mJ bei dem hier genutzten Aufbau liegt.

3.4.3.2. Zwischenstufen des Zerfalls

Während also das spektrale Verhalten bei niedriger Anregungsintensität nahezu mit den zuvor bei Di-*tert*-butylperoxid und Phenol beobachteten Spektren übereinstimmt, weicht das zeitliche Verhalten noch deutlich ab. Die Messungen zeigen nach dem initialen Anstieg, der bei der verfügbaren Zeitauflösung praktisch instantan mit dem Laserpuls erfolgt, einen weiteren langsamen Anstieg der Absorbanz des Phenoxy-Radikals. Dabei zeigen sich keine weiteren spektralen Veränderungen, und der Rang der Messdatenmatrix ist 1. Es trägt also trotz des unerwarteten zeitlichen Verhaltens nur Phenoxy-Radikal zur Transienten Absorption bei. Somit muss nach dem initialen, zeitlich nicht aufgelösten Anstieg der Radikalkonzentration noch weiteres Radikal entstehen. Die Annahme, dass der Zerfall des DPO nach Anregung schnell und in einem Schritt erfolgt, wie von Lahti angenommen, kann also nicht richtig sein. Man sollte aber anmerken, dass erst bei niedrigen Anregungsintensitäten ein auffälliger initialer Anstieg erkennbar ist, während bei höheren Energien der bimolekulare Zerfall des Phenoxy-Radikals dominant ist. Es muss ein komplexer mehrstufiger Zerfallsprozess angenommen werden.

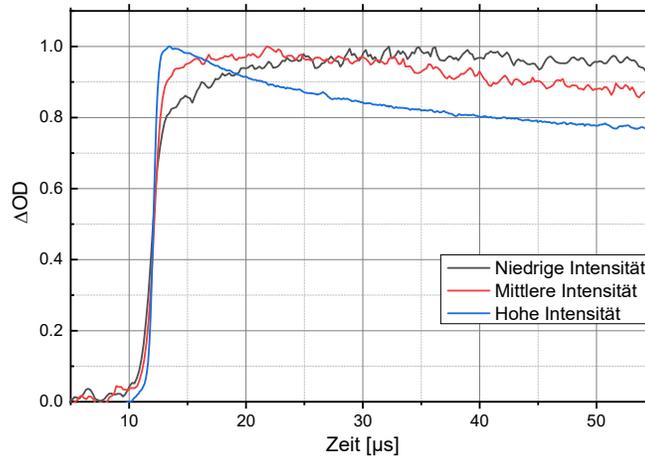


Abbildung 36: Zeitverlauf der Absorbanz des Phenoxy-Radikals, alle Kurven sind normiert. Bei niedriger Anregungsintensität ist zu erkennen, dass auf den anfänglich, schnellen Anstieg ein langsamerer Prozess folgt, bis sich schließlich ein Maximum ausbildet, nachdem das Abreagieren des Radikals dominiert. Zum Vergleich sind zwei Messungen mit höherer Anregungsintensität abgebildet

Da der anfängliche Anstieg praktisch instantan erfolgt, kann angenommen werden, dass der erste beobachtete Schritt des Zerfalls die Abspaltung eines Phenoxy-Radikals ist. Nach diesem Schritt verbleibt neben dem Phenoxy-Radikal ein weiteres Radikal, welches direkt, oder nach weiteren Reaktionsschritten ein zweites Phenoxy-Radikal abspaltet. *Abbildung 37* illustriert die möglichen Schritte. Die Ratenkonstante für den ersten Schritt muss dabei größer als 10^8 s^{-1} sein, da der initiale Anstieg in allen Messungen zeitlich nicht aufgelöst ist. Anhand des beobachteten zusätzlichen Anstiegs, der in einem Zeitrahmen von mehreren μs erfolgt, muss die Summe der beiden anderen Ratenkonstanten für den Zerfall des Zwischenprodukts kleiner als 10^6 s^{-1} sein. k_1 steht in diesem Reaktionsschema für die Rekombination der beiden initial erzeugten Radikale und ist nur als stellvertretend für einen möglichen Verlustpfad zu sehen, der sich in der weiteren Auswertung als notwendig erweist.

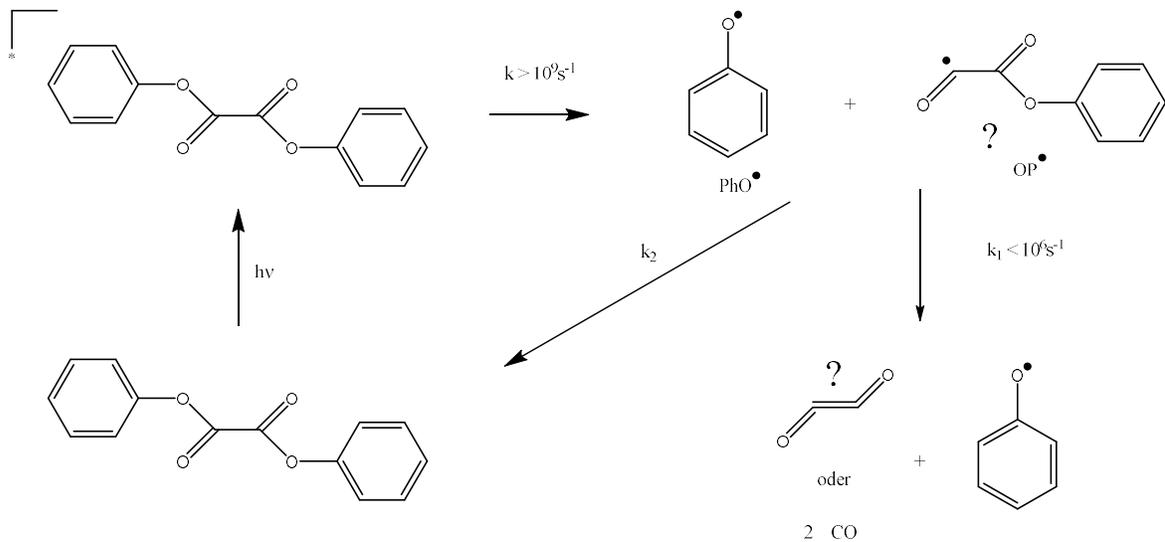


Abbildung 37: Zerfallswege des DPO in Abwesenheit anderer Reaktionspartner. Die unbekannte Komponente OP^\bullet , die im ersten Schritt des Zerfalls entsteht (mit ? markiert), kann entweder unimolekular weiter zu CO und einem Phenoxy-Radikal PhO^\bullet zerfallen, oder anderweitig verschwinden, möglicherweise durch Rekombination mit dem Phenoxy-Radikal.

Der exakte Mechanismus, nach dem die vermutete Radikalzwischenstufe zu CO und einem Phenoxy-Radikal zerfällt, spielt letztendlich keine Rolle für die hier durchgeführte Untersuchung, sofern die hier mit k_1 und k_2 benannten Ratenkonstanten ermittelt werden können. Eine denkbare Zwischenstufe wäre das Ethene-1,2-dion (OCCO), das bisher nicht experimentell nachgewiesen werden konnte, theoretischen Berechnungen nach aber existieren sollte^[65]. Dafür wird eine Absorbanz im sichtbaren Bereich erwartet. Leider lassen sich auch hierzu keine Erkenntnisse gewinnen, da keine neuen spektralen Signaturen auftauchen. Dies kann aber auch an einer zu geringen transienten Konzentration liegen, wenn das Molekül zu schnell in zwei CO -Moleküle zerfällt. Bei einer vermuteten Lebensdauer von 0,5 ns ist das auch recht wahrscheinlich^[65].

Der in *Abbildung 37* dargestellte Reaktionsweg stellt nur eine Möglichkeit dar, die bisherigen Beobachtungen zu erklären. Klar ist nur, dass es eine Zwischenstufe im

Zerfall des DPO geben muss, die in der Lage ist, weiter in ein Phenoxy-Radikal zu zerfallen. Es stellt sich die Frage, ob die Photolyse von DPO immer über diese Zwischenstufe verläuft oder ob es konkurrierende Prozesse gibt. Sollte es nur einen Zerfallsweg geben, müsste für jedes anfänglich abgespaltene Phenoxy-Radikal auch ein „Zwischenstufen-Radikal“ entstehen. Dies wird hier vorerst als gegeben angenommen und im nächsten Abschnitt nachgewiesen. Hier sollen zunächst nur die Ratenkonstanten k_1 und k_2 bestimmt werden (*Abbildung 37*). Der einfachste denkbare Prozess wäre, dass die Zwischenstufe unimolekular in ein Phenoxy-Radikal und einen nicht radikalischen Rest zerfällt. Die zu k_1 gehörige Reaktion spielt also keine Rolle.

$$\frac{dPhO'(t)}{dt} = I_{RF} - k_n * PhO(t)^2 + k_1 * OP(t)$$

$$\frac{dOP(t)}{dt} = I_{RF} - k_1 * OP(t)$$

Mit einem derartigen Modell lässt sich jedoch die Messung, deren gemittelter Zeitverlauf in *Abbildung 36* als „Niedrige Intensität“ bezeichnet wird, nicht fitten. Der zusätzliche Anstieg ist in jedem Fall zu ausgeprägt. Es muss also einen Verlustpfad für die Zwischenstufe geben, oder nicht alle DPO-Moleküle, die zerfallen, beschreiten den Weg über diese Zwischenstufe. Die zweite Option werden wir im nächsten Abschnitt ausschließen können, daher bleibt nur die Möglichkeit eines Verlustpfads. Denkbare Optionen für einen solchen Verlustpfad wären die Reaktion mit Sauerstoff, eine Reaktion der Zwischenprodukte untereinander und eine Rekombination des Zwischenprodukts mit dem Phenoxy-Radikal. All diese Möglichkeiten könnten natürlich gleichzeitig auftreten. Nachfolgende DGS beschreiben die genannten Optionen. Es könnten unimolekulare (bzw. Reaktion pseudo erster Ordnung mit Sauerstoff oder dem Lösungsmittel) oder bimolekulare Zerfallswege auftreten oder eine Kombination von beiden. In den folgenden

Gleichungssystemen werden diese Möglichkeiten dargestellt. Der Verlustpfad wird dabei immer mit der Ratenkonstante k_2 beschrieben, entsprechend mit jeweils anderer Bedeutung.

$$\frac{dPhO(t)}{dt} = I_{RF} - k_n * PhO(t)^2 + k_1 * OP(t)$$

$$\frac{dOP(t)}{dt} = I_{RF} - k_1 * OP(t) - k_2 * OP(t) * [O_2]$$

$$\frac{dPhO(t)}{dt} = I_{RF} - k_n * PhO(t)^2 + k_1 * OP(t)$$

$$\frac{dOP(t)}{dt} = I_{RF} - k_1 * OP(t) - k_2 * OP(t)^2$$

$$\frac{dPhO(t)}{dt} = I_{RF} - k_n * PhO(t)^2 + k_1 * OP(t) - k_2 * OP(t) * PhO(t)$$

$$\frac{dOP(t)}{dt} = I_{RF} - k_1 * OP(t) - k_2 * OP(t) * PhO(t)$$

Abbildung 38: System von Differenzialgleichungen, die dem Modell aus Abbildung 37 entsprechen. Unimolekularer Verlustpfad (Reaktion mit Sauerstoff) (schwarz), bimolekular Pfad (Dimerisierung des Zwischenprodukts) (rot) und bimolekularer Pfad (Rekombination)(grün).

Die Ratenkonstanten k_2 , die man bei Fits der Modelle an eine Messung mit niedriger Anregungsintensität erhält, unterscheidet sich dabei um weniger als den Faktor 2 voneinander. Eine direkte Auswahl des Mechanismus ist hier nicht möglich. Dennoch lässt sich der zweite Mechanismus recht schnell ausschließen. Die Messungen mit höherer Anregungsintensität sind hier nützlich. Diese Messungen haben eine näherungsweise um den Faktor 6 höhere Anfangskonzentration. Simuliert man dies mit den hier bestimmten Ratenkonstanten für Modell 2, so ergibt sich ein zeitlicher

Verlauf für das Phenoxy-Radikal mit einem deutlich schnelleren Abfall als der real gemessene. Letztendlich zeigt sich aber, dass, sobald die hier relevanten Mengen an Phenol zugesetzt werden, der Transfer von Wasserstoff von Phenol auf die Zwischenstufe der bei weitem schnellst Prozess ist, und mit beiden Modellen praktisch identische Ergebnisse erzielt werden. Daher wird hier das einfachste System gewählt (schwarz). Mit dem gewählten System wird nun die Temperaturabhängigkeit der Ratenkonstanten bestimmt, da später auch die Temperaturabhängigkeit des Phenol-Phenoxy-Selbstaustausches untersucht wird. Führt man die Reaktion bei verschiedenen Temperaturen durch, ergibt sich ein langsamer Anstieg der Ratenkonstante k_2 mit steigender Temperatur, wie in *Abbildung 39* dargestellt ist. k_1 dagegen ist nahezu temperaturunabhängig. k_1 liegt bei 20°C bei $1,3 \cdot 10^4 \pm 1,4 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ und k_2 bei $3,0 \cdot 10^4 \pm 1,4 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$.

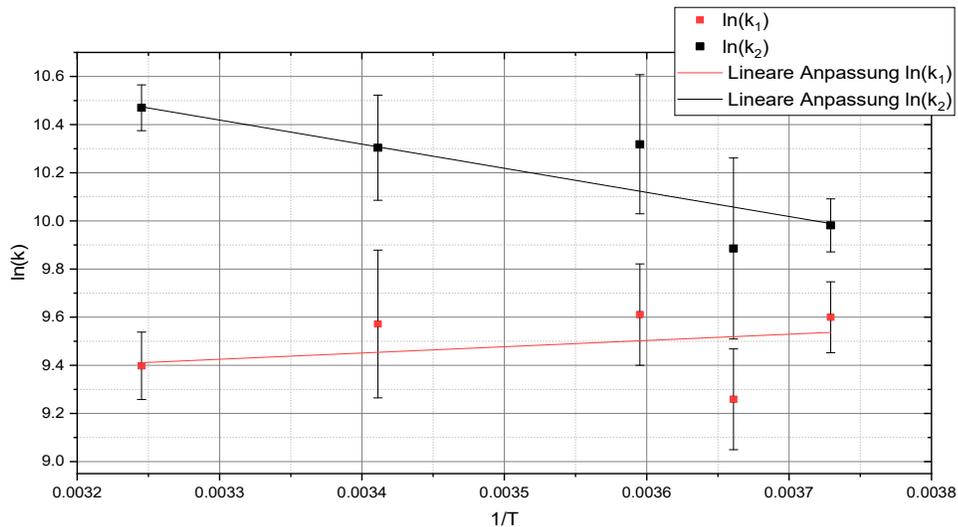


Abbildung 39: Der Graph zeigt das Temperaturverhalten der Ratenkonstanten k_1 und k_2 , wobei der nicht produktive Zerfall der Zwischenstufe (schwarz) mit steigender Temperatur schneller abläuft, während der Zerfall zu einem Phenoxy-Radikal (rot) unabhängig von der Temperatur ist. k_2 zeigt ebenfalls keine starke Temperaturabhängigkeit

3.4.3.3. Transfer-Reaktionen des Zwischenprodukts

Nimmt man an, dass es ein Zwischenprodukt im Zerfallsprozess des DPO, wie in Abbildung 37 dargestellt, gibt, so stellt sich die Frage, ob dieses Zwischenprodukts die Austauschreaktion, die eigentlich beobachtet werden soll, beeinflusst. Ein radikalisches Zwischenprodukt könnte von anderen Verbindungen Wasserstoff aufnehmen, wobei das entsprechende Radikal des Reaktionspartners erzeugt würde. Ein solcher Reaktionspartner wäre ein Phenol, das der Probelösung zugesetzt wird, um den Austausch von Wasserstoff zwischen diesem und den aus DPO erzeugten Phenoxy-Radikalen zu beobachten.

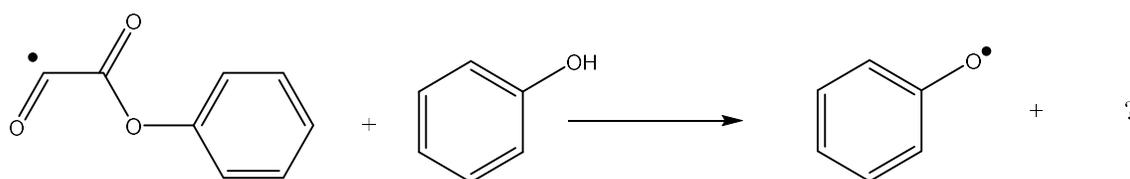


Abbildung 40: Das Reaktionsschema zeigt einen möglichen Prozess, der das unbekannte Zwischenprodukt des DPO-Zerfalls und ein zugesetztes Phenol beinhaltet. Dabei abstrahiert das Zwischenprodukt Wasserstoff von Phenol und führt zur Bildung eines weiteren Phenoxy-Radikals, sowie einem nicht radikalischen Produkt der Zwischenstufe.

Der einfachste Fall, der hierbei betrachtet werden kann, ist die Zugabe von nicht modifiziertem Phenol zu DPO. Sollte das Zwischenprodukt in der Lage sein, Wasserstoff von Phenol zu abstrahieren, würde sich dies deutlich im Zeitverlauf der TA-Messung zeigen. Dabei ist ein schnellerer Anstieg des Radikalspektrums sowie eine insgesamt höhere Ausbeute an Phenoxy-Radikalen zu erwarten. Die höhere Ausbeute begründet sich in der Konkurrenz mit möglichen Verlustpfaden, in die das Zwischenprodukt eingehen könnte, wie im vorherigen Abschnitt beschrieben.

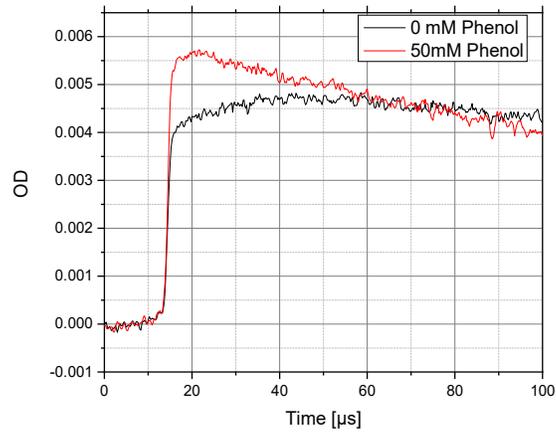


Abbildung 41: Vergleich der Absorbanz bei 400 nm zweier TA-Messungen, wobei bei einer Messung 50 mmol/L Phenol zugesetzt wurde

Messungen, denen zwischen 50 und 150 mmol/L Phenol zugesetzt wurde, zeigen einen zunehmend schnelleren Anstieg der Phenoxy-Radikal-Absorbanz. Dabei zeigen sich keinerlei Veränderungen des Spektrums. Außerdem ist der Rang der Messdatenmatrix in allen Fällen per SVD-Analyse 1. Fittet man die Messungen mit einem Modell, das auch die in *Abbildung 40* dargestellte Reaktion berücksichtigt, so ergibt sich eine Ratenkonstante für eben diese Reaktion ($5,59 \mu\text{s}^{-1}\text{mol}^{-1}\text{L}$), die linear von der Konzentration an zugesetztem Phenol abhängt.

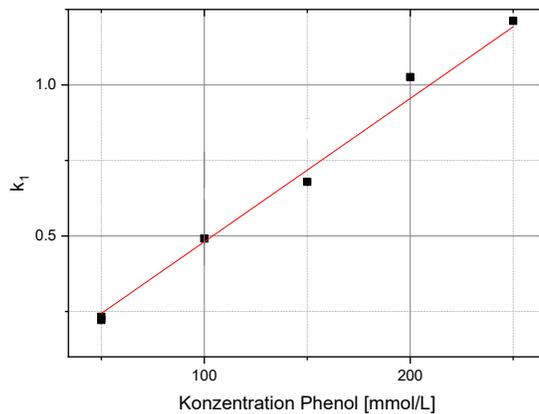


Abbildung 42: Abhängigkeit der Ratenkonstante k_1 von der Konzentration an zugesetztem Phenol. k_1 ist in diesem Fall die Summe aus dem zuvor bestimmten k_1 in Abwesenheit von Phenol und einer Ratenkonstante für den Wasserstofftransfer. Der Wasserstofftransfer wird dabei aufgrund der hohen Konzentration an Phenol als Reaktion pseudo erster Ordnung aufgefasst.

Außerdem zeigt sich, dass bei hoher Konzentration an Phenol die Absorbanz direkt nach dem Anregungspuls auf das doppelte ansteigt, im Vergleich zu einer Messung, bei der kein Phenol zugesetzt wurde. Dies bestätigt die im vorhergehenden Kapitel vorweggenommene Annahme, dass es sich um einen konsekutiven Zerfall des angeregten DPO handeln muss, wobei zuerst ein Phenoxy-Radikal abgespalten wird. Entsprechend ist auch die Möglichkeit eines konkurrierenden Zerfallswegs auszuschließen. Wie im vorhergehenden Abschnitt ist es auch hier nötig, die Temperaturabhängigkeit der Reaktion zu untersuchen. Eine Überlagerung zweier Messungen mit d5DPO und 40 mM Phenol bei -5 und 35 °C ergibt identische Zeitverläufe, daher wird im Weiteren angenommen, dass diese Ratenkonstante im hier untersuchten Temperaturbereich gleichbleibend ist. Es werden die bei 20 °C ermittelten Werte ($4.75 \cdot 10^6 \pm 2,1 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}\text{mol}^{-1}$) für alle Messungen benutzt.

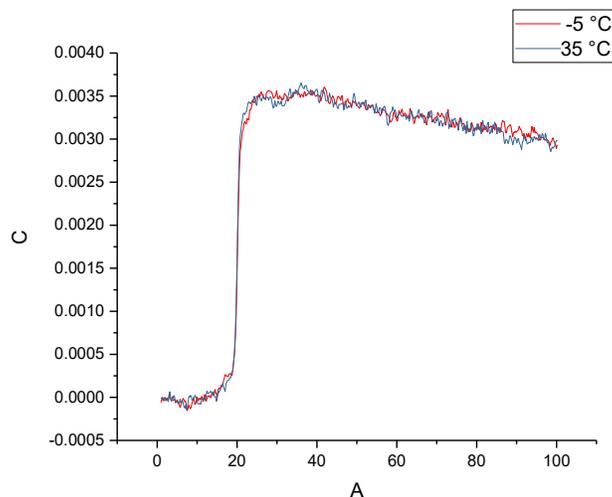


Abbildung 43: Vergleich zweier Zeitverläufe gemittelt von 388 bis 397 nm aus TA Messungen mit ca. 4 mM DPO in Gegenwart von je 40 mM Phenol bei -5 °C sowie 35°C.

Die Messungen in denen deuteriertes DPO und Phenol benutzt wird, können hier herangezogen werden, wenn man nur den gemittelten Bereich von 388 bis 397 nm betrachtet, da in diesem Bereich das Integral der Absorptionsspektren beider Radikale identisch ist, und alle bisherigen Messungen nahelegen, dass sich sowohl deuteriertes als auch nicht deuteriertes Phenol praktisch identisch verhalten.

3.4.3.4. Temperaturabhängigkeit des Phenoxy-Radikal-Abbaus

Für die vollständige Beschreibung des Systems muss nun noch die Temperaturabhängigkeit der bimolekularen Reaktionen der Phenoxy-Radikale untereinander berücksichtigt werden. Aus den zuvor gemachten Beobachtungen lassen sich Reaktionsbedingungen formulieren, aus denen sich diese Daten einfach

ermitteln lassen. Setzt man neben DPO bei niedrigen Anregungsintensitäten (0.8 mJ) eine hohe Konzentration an Phenol zu (150 mmol/L), so sollten alle Moleküle der Radikalzwischenstufe des DPO-Zerfalls schnell ein Wasserstoffatom von Phenol abstrahieren. Nun sollten nur noch Phenoxy-Radikale in Lösung sein, die primär durch Dimerisierungsreaktionen abreagieren, und sich so gut durch ein einfaches Reaktionsmodell zweiter Ordnung beschreiben lassen. Diese Experimente liefern bei -5, 5 und 20 °C praktisch identische Lebensdauern, wie in *Abbildung 44* zu sehen ist. Die Residuen der Fits zeigen praktisch uniformes Rauschen, es sind also keine weiteren Prozesse nötig, um die Daten zu beschreiben.

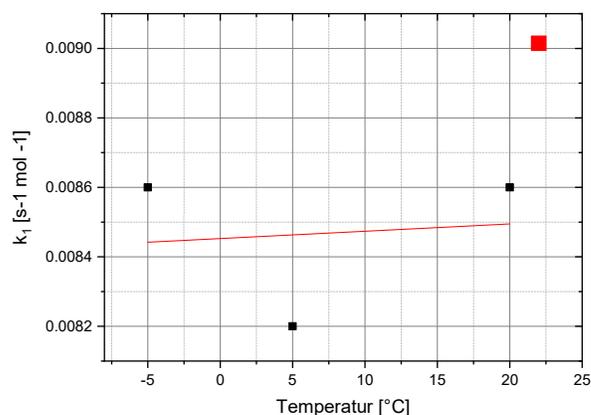


Abbildung 44: Abhängigkeit der Ratenkonstante der Phenoxy-Radikal-Dimerisierung von der Temperatur. Die Schwarzen Punkte stammen von Messungen bei denen das Phenoxy-Radikal mit DPO in Gegenwart von 150 mM Phenol erzeugt wurde. In Rot eingezeichnet ist die Ratenkonstante für Phenoxy-Radikale, die nach der Methode von Ingold erzeugt wurden. Dieser Datenpunkt wurde mit der relativen Anfangskonzentration skaliert, um mit den DPO Messungen vergleichbar zu sein. Damit zeigt sich, dass unabhängig von der Anfangskonzentration die gleiche Ratenkonstante erhalten wird. Dies bestätigt die Annahme, dass Phenoxy-Radikale rein durch bimolekulare Reaktionen untereinander abreagieren.

Mit diesen Daten lässt sich auch ein Vergleich zu den Messungen mit *tert*-butylperoxid anstellen. Man würde erwarten, dass das Verhältnis der Anfangskonzentrationen beider Messungen auch dem Verhältnis der bimolekularen Ratenkonstanten in beiden Messungen entspricht. Anzumerken ist hier, dass die Anfangskonzentrationen bei den Messungen mit *tert*-butylperoxid erheblich höher liegen als bei denen mit DPO. Das Verhältnis der Anfangskonzentrationen, ermittelt aus dem Verhältnis der DADS zueinander, beträgt 0.046 (TBP/DPO) und das Verhältnis der Ratenkonstanten beträgt 0.047 (TBP/DPO). Bedenkt man die unterschiedlichen Lösungsmittel in beiden Messungen (ACN/TBP) und (DCM), und den erheblichen Unterschied der Anfangsintensitäten, so ist dies eine erstaunlich gute Übereinstimmung.

3.4.4. Vollständiges Reaktionsmodell

Die Bestimmung aller nötigen Spektren, Ratenkonstanten und Reaktionswege macht es nun möglich, den Austausch zwischen d5-Phenoxy-Radikalen und Phenol nachzuverfolgen. Dazu werden alle Reaktionswege zu einem Modell zusammengefügt, das den gesamten, durch den Anregungspuls initiierten, Mechanismus darstellt. Dieses Modell wird auch in Form eines DGS dargestellt, welches im Zuge des globalen Fits numerisch gelöst wird. Im Folgenden wird dieses Modell mit den gewählten Reaktionsbedingungen und den bisher vorgestellten Messungen gerechtfertigt.

$$\frac{dPhO(t)}{dt} = I_{RF} + k_3 * OP(t) - k_2 * PhO(t)^2 - k_2 * PhO(t) * ArO(t) - k_{1+} * PhO(t) * ArOH(t)$$

$$\frac{dArO(t)}{dt} = k'_3 * OP(t) * d5PhOH(t) + k_{1+} * PhO(t) * ArOH(t) - k_2 * ArO(t)^2 - k_2 * PhO(t) * ArO(t)$$

$$\frac{dOP(t)}{dt} = I_{RF} - k_3^x * OP(t) - k_3 * OP(t) - k_3' * OP(t) * d5PhOH(t) - k_4 * OP(t)$$

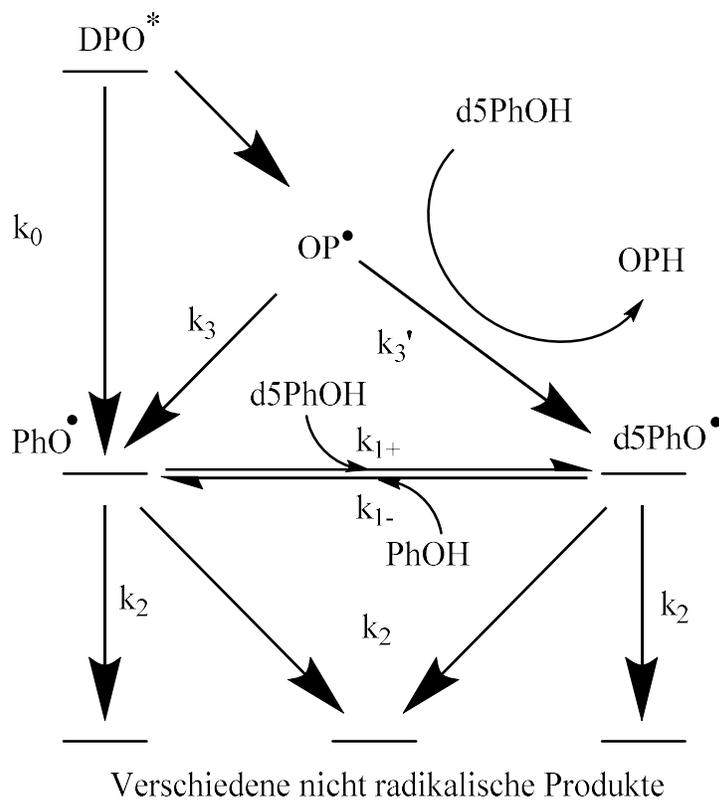


Abbildung 45: Reaktionsmodell einer Lösung die DPO und deuteriertes Phenol (d5PhOH) enthält. DPO steht hier für elektronisch angeregtes DPO. Das Modell verfolgt die chemischen Folgereaktionen, die sich nach dieser Anregung ergeben. Rein photophysikalische Prozesse wie Fluoreszenz, Intersystem Crossing oder Internal Conversion werden hier nicht berücksichtigt. Der Verlustpfad von OP wird nicht dargestellt. Über dem Reaktionsschema ist das zugehörige DGS dargestellt. k_i wird nicht berücksichtigt, da PhOH in allen Messungen 0 ist. Für das DGS gilt $ArO = d5PhO$.

Bei den hier verwendeten Messfenstern von 20 bis 100 μ s ist der erste Anstieg der Radikalbande praktisch instantan und andere photophysikalische Prozesse werden nicht aufgelöst. Soweit es für den globalen Fit relevant ist, wird vom Laser direkt der Zustand des Phenoxy-Radikal und die Zwischenstufe des DPO-Zerfalls OP^{\cdot} populiert. OP^{\cdot} kann nun entweder von einem d5Phenol Wasserstoff aufnehmen, um das entsprechende d5Phenoxy-Radikal $d5PhO^{\cdot}$ zu erzeugen, oder unter Abspaltung von 2 Molekülen CO ebenfalls in ein Phenoxy-Radikal PhO^{\cdot} zerfallen. Beiden Prozessen werden die zuvor separat bestimmten Ratenkonstanten k_3 (unimolekular) und k_3^{\cdot} (bimolekular) zugeordnet. Weiterhin kann das Zwischenprodukt OP^{\cdot} in einem nicht produktiven Prozess abreagieren. Dabei handelt es sich vermutlich um die Reaktion mit einem Phenoxy-Radikal, wobei wieder DPO gebildet wird. Dieser Reaktion wird die Ratenkonstante k_3^x zugeordnet, die in der Abbildung nicht gezeigt wird. Damit ist der Zerfallsprozess des DPO hinreichend beschrieben.

Der Wasserstoffaustausch zwischen einem Phenoxy-Radikal PhO^{\cdot} und einem Phenol $d5PhOH$ wird mit der Ratenkonstante k_{1+} beschrieben, die Reaktion in Gegenrichtung entsprechend mit k_{1-} . Dabei ist zu bedenken, dass die Gegenreaktion von der Konzentration des zum Phenoxy-Radikal korrespondierenden Phenol $PhOH$ abhängt. Die Reaktionsbedingungen sind aber so gewählt, dass die Konzentration dieses Phenols zu Beginn 0 ist. Das einzige Phenol $PhOH$, das also in der Reaktion vorliegt, wird durch den Wasserstoffaustausch erzeugt, der zur Bildung von $d5PhO^{\cdot}$ führt. Somit kann die Konzentration an P niemals höher sein als die des initial erzeugten Radikals P, welches in der Größenordnung von 10^{-7} mol/L liegt. Die Konzentration an $d5PhOH$ ist im Gegensatz dazu mindestens 10^{-2} mol/L. Kurzum, wenn die mit k_{1+} beschriebene Reaktion in den hier gewählten Zeitfenstern beobachtet werden kann, so ist die mit k_{1-} beschriebene bei Weitem zu langsam, um von Bedeutung zu sein. Daher wird sie im DGS nicht berücksichtigt. Die hier genannten Konzentrationen zeigen auch, dass k_{1+} als Reaktion pseudo erster Ordnung

betrachtet werden kann, da die Konzentration an d5PhOH um viele Größenordnungen über der von PhO[·] liegt.

Damit verbleiben im Modell noch die Reaktionen der Phenoxy-Radikale PhO[·] und d5PhO[·] untereinander, bei denen nichtradikalische Produkte entstehen. Wie aus Messungen mit Phenol und Di-*tert*-butoxyperoxid bekannt ist, können diese Reaktionen gut als rein bimolekulare Reaktionen beschrieben werden. Die drei hauptsächlich möglichen Reaktionen sind dabei die Reaktion von PhO[·] mit PhO[·], d5PhO[·] mit d5PhO[·] und die gemischte Reaktion von PhO[·] mit d5 PhO[·]. Die in *Tabelle 1* aufgelisteten Ratenkonstanten lassen erkennen, dass für all diese Prozesse die gleiche Ratenkonstante angenommen werden kann. Auch wenn eine Mischung aus Phenol und d5-Phenol benutzt wird, ändert dies an der Geschwindigkeit, mit der die Summe der Radikalspektren verschwindet, nichts. Dies zeigt sich auch entsprechend im DGS.

Damit sind alle Prozesse die in einer Probe, in der DPO und d5-Phenol vorhanden sind, beschrieben, soweit sie für die hier durchgeführten Messungen von Bedeutung sind. In einem globalen Fit wären also mindestens 6 Ratenkonstanten, die Parameter der Gaußfunktion und der Anregungszeitpunkt zu bestimmen. Es scheint unrealistisch, 9 Parameter an eine Datenmatrix von Rang 2, die nur geringe spektrale Unterschiede in den beiden vorhandenen Spezies aufweist, zu fitten.

Bei genauerer Betrachtung zeigt sich aber, dass es nicht nötig ist, alle hier genannten Ratenkonstanten in einem Experiment zu bestimmen. Ein Großteil der Ratenkonstanten wurde bereits in den vorhergehenden Abschnitten bestimmt. So ist es tatsächlich nur noch nötig, k_{1+} sowie die Amplitude und Breite der Gaußfunktion, als auch den Anregungszeitpunkt zu bestimmen. Alle anderen Ratenkonstanten sind bekannt.

Die bekannten, also zuvor bestimmten Ratenkonstanten sind jedoch mit deutlichen Fehlern behaftet. Um den Einfluss dieser Fehler auf den Fehler der nun zu ermittelnden Ratenkonstante k_{1+} abzuschätzen, ist es nötig, nach einem erfolgreichen Fit diese Parameter einzeln, um kleine Werte zu ändern und den Fit von k_{1+} zu wiederholen. Mit dem Wert der Änderung liefert der so erhaltene neue Fit-Wert die Ableitung von k_{1+} nach dem variierten Parameter. Das Produkt dieser „Ableitung“ mit dem Fehler des Parameters dient dann zur Ermittlung der Fehlerfortpflanzung.

3.4.5. Alternative Auswertungsmethode

Das zuvor beschriebene Modell in Verbindung mit den einzeln bestimmten Ratenkonstanten bietet eine Möglichkeit, die Messdaten zu fitten und die Ratenkonstante für den Wasserstofftransfer zu erhalten. Mit allen bisher gesammelten Daten ergibt sich jedoch eine weitere, deutlich einfachere, Methode die Messdaten einer Wasserstoffaustauschreaktion zwischen Phenol und dem deuterierten Phenoxy-Radikal zu analysieren und die Austauschratenkonstante zu erhalten.

Das Gleichungssystem aus Abbildung 45 lässt sich unter bestimmten Umständen vereinfachen und ist dennoch auf die Messdaten anwendbar. Die Summe aller Ratenkonstanten mit denen DPO zerfällt ist bei keiner Messung niedriger als $5,43 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$. Betrachtet man also die Messungen ab einem Zeitpunkt von zum Beispiel $20 \mu\text{s}$ ($> 3\tau$) nach dem Anregungspuls, spielt die Reaktion des DPO keine Rolle mehr. Es liegen also nur die beiden Phenoxy-Radikale in bestimmten Konzentrationen vor, und reagieren nun miteinander oder dem zugesetzten Phenol (d5-POH vgl.

Abbildung 45). Das zugehörige Gleichungssystem kann analytisch gelöst werden, durch lösen des Gleichungssystem für einen bimolekularen Zerfall der Gesamtkonzentration an Phenol:

$$\frac{d(PhO(t) + ArO(t))}{dt} = -k_2 * (PhO(t) + ArO(t))^2$$

$$(PhO(t) + ArO(t)) = \frac{PhO(0) + ArO(0)}{1 + k_2 t (PhO(0) + ArO(0))}$$

Durch Auflösen und Einsetzen der Gleichung nach einer der Radikalkonzentrationen in eine der folgenden Gleichungen (mit $PhO(t) \approx ArO(t) \ll PhOH(t) = konst.$),

$$\frac{dPhO(t)}{dt} = -k_2 * PhO(t)^2 - k_2 * PhO(t) * ArO(t) - k_{1+} * PhO(t) * ArOH(t)$$

$$\frac{dArO(t)}{dt} = -k_2 * ArO(t)^2 - k_2 * PhO(t) * ArO(t) + k_{1+} * PhO(t) * ArOH(t)$$

lässt sich auch dieses System lösen. Man erhält:

$$PhO(t) = \frac{\exp(-k_1 t (PhOH(0)) * PhO(0)}{1 + k_2 t (PhO(0) + ArO(0))}$$

Und

$$ArO(t) = \frac{-\exp(-k_{1+} t) * ArO(t) * (ArO(t) + PhO(0))}{1 + k_2 t (PhO(t) + ArO(0))}$$

Die Messdaten können ausgehend von diesen Gleichungen auf mehrere Arten gefittet werden. Die eleganteste Methode ist ein globaler Fit an die ersten beiden SVD-Komponenten. Dies ist möglich, da der Rang der Messdaten-Matrizen für den Selbstaustausch 2 ist. Die U-Vektoren und V-Vektoren bilden eine normierte Basis

für die Spalten und Zeilen der Messdaten-Matrix. Das heißt die ersten beiden U-Vektoren sind Linearkombinationen der Konzentrationsverläufe und können als solche gefittet werden:

$$u_1(t) = c_{11} * PhO(t) + c_{21} * ArO(t)$$

$$u_2(t) = c_{12} * PhO(t) + c_{22} * ArO(t)$$

Die Faktoren c ergeben eine Matrix, die die Konzentrationsverläufe in die U-Vektoren transformiert. Man könnte ebenso eine Linearkombination von PhO(t) und (PhO(t)+ArO(t)) benutzen.

Alternativ kann man auch die Messdaten auf die bekannten Spektren der Radikale projizieren und die Zeitverläufe PhO(t) und ArO(t) an diese Kurven fitten. Die Auswertungsmethoden werden unter Abschnitt 3.4.6 miteinander verglichen.

3.4.6. Wasserstoffaustausch und Temperaturabhängigkeit

Der Wasserstoffaustausch zwischen d5Phenoxy-Radikalen und Phenol ist die beste Approximation der Selbstaustauschreaktion von Phenoxy-Radikalen. Alle bisherigen Untersuchungen haben gezeigt, dass sich beide Substanzen nahezu identisch verhalten. Mit dem zuvor vorgestellten Modell können nun Messungen, in denen d5-DPO mit verschiedenen Konzentrationen an Phenol belichtet wird, gefittet und damit k_{4+} bestimmt werden. Da bereits die Ratenkonstante für den Wasserstoffaustausch zwischen Phenol und Trimethylphenol ermittelt wurden, die deutlich höher sein sollte, kann der zu untersuchende Konzentrationsbereich in einem 100 μ s Zeitfenster auf rund 10 bis 100 mmol/L eingegrenzt werden. Durch Variation der Temperatur kann zusätzlich die Aktivierungsenergie der Reaktion bestimmt werden. Zur Temperaturabhängigkeit des Wasserstoffaustausches liegen drei Messserien vor. Diese decken einen Temperaturbereich von -7 °C bis 35 °C ab und wurden mit separat synthetisierten DPO Proben durchgeführt. Bei der letzten Messreihe wurde ebenfalls die Austauschrichtung umgekehrt, indem d5-DPO gegen DPO und Phenol gegen d5-Phenol getauscht wurde. Dies zeigt, dass die Werte für den Austausch in beiden Richtungen (mit k_{1+} und k_{1-} im vollständigen Reaktionsmodell bezeichnet) vergleichbar, und damit auch praktisch identisch zur Ratenkonstante des Selbstaustausches sein sollten. Unabhängig davon und von der gewählten Auswertungsmethode liefern alle Messungen vergleichbare Ergebnisse, die in den beiden folgenden Abbildungen zusammengefasst sind. Die Steigung der Arrhenius-Plots ist in allen Fällen statistisch nicht wesentlich von Null verschieden.

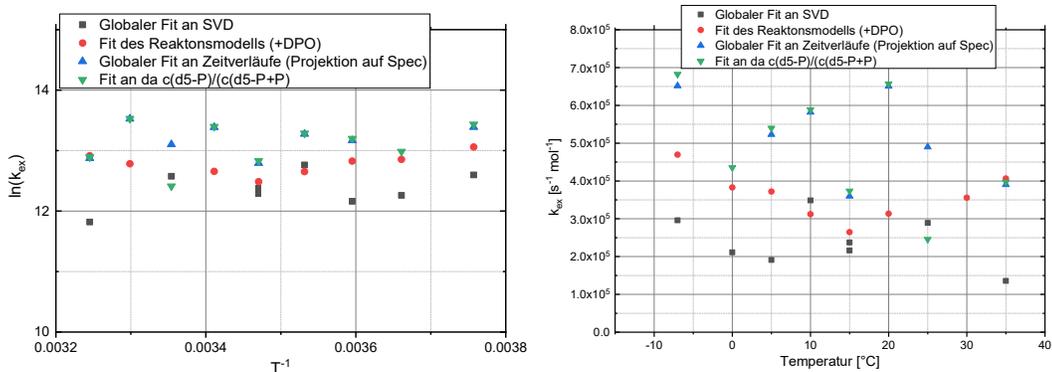


Abbildung 46: Darstellung der Ergebnisse die mit den verschiedenen Fitmethoden erhalten wurden.

Fitmethode // Werte in $\cdot 10^5 \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ L}$

Temperatur	Richtung	Global SVD	Global Runge-Kutta	Projektion
-7	d5-Ph -> Ph	2.96	2.98	6.51
-5	d5-Ph <- Ph	x	4.72	x
0	d5-Ph -> Ph	2.11	3.63	1.66
5	d5-Ph -> Ph	1.91	4.14	5.23
10	d5-Ph -> Ph	3.49	2.95	x
10	d5-Ph -> Ph	3.18	3.86	5.82
15	d5-Ph -> Ph	2.37	2.66	3.60
15	d5-Ph <- Ph	2.16	2.58	x
20	d5-Ph -> Ph	x	3.02	6.50
25	d5-Ph -> Ph	2.89	3.80	4.90
30	d5-Ph -> Ph	x	x	7.47
35	d5-Ph -> Ph	1.36	3.77	3.90
Mittelwert		$2.5 \pm 0,7$	$3.5 \pm 0,7$	$5,1 \pm 1,8$

Tabelle 3: Ratenkonstanten für den Selbstaustausch. Die Fitmethoden wurden unter 3.4.5 kurz beschreiben. Global SVD steht für einen Fit einer Linearkombination der Lösungen des DGS and die U-Vektoren der SVD. Projektion steht für den Fit der Lösungen des DSG an die auf die bekannten Spektren projizierte Datenmatrix und Global Runge-Kutte für den fit des Vollständigen Modells (inklusive DPO-Zerfall) an die Datenmatrix. Für Stellen an die x eingetragen ist konnte kein zufriedenstellender Fitwert gefunden werden.

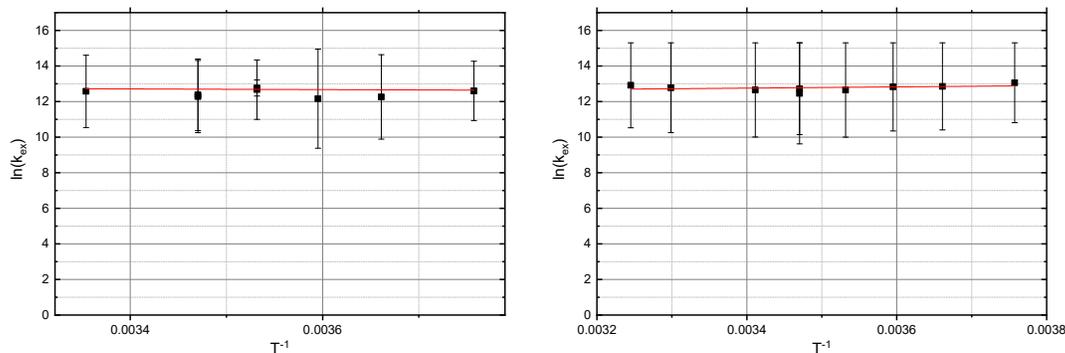


Abbildung 47: Arrhenius-Plot der Austauschratenkonstanten für Temperaturen zwischen -7°C bis 35°C . Im rechten Graphen wurden die Ratenkonstanten durch Fit des vollständigen Reaktionsmodell an die Messdaten erhalten. Der linke Graph stellte die Auftragung der Ratenkonstanten dar, die durch den globalen Fit an die ersten beiden SVD-Komponenten erhalten wurde.

Die Ratenkonstante für den Austausch selbst ändert sich je nach Methode merklich (siehe Tabelle 3), wobei die Fitmethoden die eine Projektion der Datenmatrix auf die bekannten Spektren nutzen, zu höheren Ratenkonstanten neigen. Die ersten beiden Fitmethoden liegen näher beisammen. Die Abschätzung der Fehler dieser Fitwerte ist problematisch. Für den Fit an die SVD-Komponenten der mit Origin durchgeführt wurde, ergeben sich Fehler die teilweise mehr als das Doppelte des Messwerts sind. Die für die unter 3.4.4 beschriebene Methode durchgeführte Abschätzung liefert ähnliche Fehlerwerte. Für die gefitteten Ratenkonstanten ergeben sich gut die Spektren der beiden Phenoxy-Radikal-Spezies. Betrachtet man nun die Spektren die sich für „falschere“ Ratenkonstanten ergeben, so werden die erhaltenen Spektren weit vor Erreichen der Fehlergrenzen völlig unsinnig. Weiterhin ist im Zeitbereich der Messungen eindeutig eine Veränderung der Spektren von der einen Radikalspezies zur anderen zu erkennen. Dies setzt eine Grenze für die niedrigste mögliche Ratenkonstante für den Austausch (siehe Anhang). In Tabelle 3 wurde daher auf die Angabe der Fehlergrenzen der einzelnen Werte verzichtet und der Fehler des Mittelwerts ergibt sich nur aus der Verteilung der Werte der einzelnen Messungen.

Die Ratenkonstanten liegen mit ca. $3 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}\text{mol}^{-1}$ um rund zwei bis drei Größenordnungen unter den von Ingold *et al.*^[34] für Verschiedene Tocopherole und Naphtole. Im Vergleich zu dem von Kreilick und Weissman für 2,4,6-Tri-tert-butylphenol bestimmten Werten ($400 \text{ s}^{-1}\text{mol}^{-1}$)^[47] liegen sie jedoch um den Faktor 100 höher.

Die Auswertung durch den Fit des vollständigen Reaktionsmodells und anschließendem Arrhenius-Plot liefert hier eine Aktivierungsenergie von $1,81 \pm 3,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($0,43 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) und einen präexponentiellen Faktor von $5 \cdot 10^5 \pm 5 \cdot 10^6 \text{ mol}^{-1}\text{s}^{-1}\text{L}$. Während die zweite, vorgestellte Auswertungsmethode eine Aktivierungsenergie von $-1,39 \pm 5,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($-0,33 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) und einen präexponentiellen Faktor von $2 \cdot 10^5 \pm 5 \cdot 10^5 \text{ mol}^{-1}\text{s}^{-1}\text{L}$ liefert. Beide Werte sind vergleichbar mit dem für 2,4,6-Tri-tert-butylphenol gefunden ($1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$)^[47]. In beiden Fällen unterscheidet sich die Steigung der linearen Regression an den Arrhenius-Plot nicht signifikant von Null, was sich entsprechend auch in den Fehlerwerten der Aktivierungsenergie zeigt. Gleichmaßen liefern die Fehlerwerte aber eine Obergrenze für die Aktivierungsenergie, die sehr niedrig ist im Vergleich zur Aktivierungsenergie bei der Spaltung anderer Bindungen (mehrere kcal/mol im Vergleich zu weniger als 1 kcal/mol). Bei den präexponentiellen Faktoren muss angemerkt werden, dass der hier angegebene Fehler nur mäßig sinnvoll ist, da er mit linearer Fehlerfortpflanzung aus dem Fehler des Achsabschnitts des Arrhenius Plots gewonnen wird. Diese Art der Fehlerfortpflanzung bricht bei größeren Fehlern und nicht linearen Abhängigkeiten zusammen. Es ist daher vielleicht besser, den Achsabschnitt ($11,9 \pm 1,4$ und $13,1 \pm 2,5$) mit seinen Fehlern anzugeben, wie es auch in einigen Publikationen derartiger Werte üblich ist. Insgesamt handelt es sich beim Pseudoselbstaustausch zwischen Phenol und dem d5-Phenoxy-Radikal also um eine barrierefreie Reaktion. In Betracht der Richtungsunabhängigkeit ist anzunehmen, dass dies auch für den eigentlichen Selbstaustausch gilt. Diese Beobachtungen können

stark vom benutzen Lösungsmittel abhängig sein. Es ist zu bedenken, dass die hier gemachten Beobachtungen in trockenem DCM gelten. In protischen Lösungsmitteln, könnten Wasserstoffbrücken einen erheblichen Einfluss auf das Verhalten von Phenol haben, wie bereits in anderen Publikationen gezeigt wurde^[66]. Dennoch ist gerade in Hinblick auf die Nutzung als Referenzsystem die Wahl eines aprotischen Lösungsmittels sinnvoll und als einfacheres System zu betrachten als die Reaktion in einem protischen Lösungsmittel.

3.4.7. Vergleich mit theoretischen Vorhersagen

Wie bereits eingangs erwähnt, gibt es eine Reihe von Publikationen, die mit DFT versuchen, Übergangszustände des Phenol-Phenoxy-Selbstaustausches zu ermitteln^{[40][38]}. Die dabei ermittelten Werte für die Energie der Übergangszustände liegen im Allgemeinen im Bereich von mehreren kcal/mol und damit über den hier gemessenen Werten. Eine neuere Arbeit von Taichi Inagaki *et al.* von 2011 findet jedoch Werte, die mit den hier bestimmten eher übereinstimmen. Im Folgenden werden daher diese Berechnungen mit den hier bestimmten experimentellen Werten verglichen. In allen Veröffentlichungen wird bei diesen Berechnungen ein wasserstoffverbrückter Komplex von Phenol und Phenoxy-Radikal angenommen, der dem Transfer vorgelagert ist. Der darauffolgende Übergang sollte, da beide Reaktionspartner identisch sind, C₂-Symmetrie aufweisen. Im Gegensatz zu älteren Arbeiten finden Inagaki *et al.* eine Übergangsstruktur, bei der die Benzolringe gestapelt sind. Dieser Übergangszustand wird als HAT klassifiziert^[38], wohingegen alle anderen Übergangszustände, bei denen die Benzolringe näherungsweise in einer Ebene angeordnet sind, als PCET eingeordnet werden. Als HAT werden hier solche Übergänge bezeichnet bei denen das transferierte Elektron aus einem Orbital stammt,

das der Bindung zum entsprechenden Proton zuzuordnen ist, während das für PCET nicht der Fall ist. In der Arbeit von Inagaki wurde ein möglicher Übergangszustand als HAT eingestuft und mehrere andere als PCET. In der Gasphase wurde für den HAT-Übergang eine Energie von 7,1 kcal/mol angegeben, beim PCET-Übergang mit der niedrigsten Energie 11,5 kcal/mol. Der Einfluss von verschiedenen Lösungsmitteln wurde ebenfalls untersucht. Dabei wurde das in dieser Arbeit genutzte Lösungsmittel DCM leider nicht berücksichtigt. Es wurden jedoch Werte für ACN angegeben. Diese betragen ca. 12 kcal/mol für den PCET-Übergang und ca. 8 kcal/mol für HAT. Berücksichtigt man dabei noch die gegenüber den getrennten Reaktanden um 10 kcal/mol niedrigere Energie des mit Wasserstoffbrücken verbunden Komplexes, der sich vor dem eigentlichen Übergang bildet, so sollte die effektive Aktivierungsenergie für den gesamten Übergang -2 kcal/mol betragen (HAT) und 2 kcal/mol (PCET). Die negative Übergangsenergie sollte sich dabei experimentell einfach als barrierefreie Reaktion äußern und wäre damit kompatibel mit den experimentell ermittelten Werten, während die 2 kcal/mol für den PCET-Übergang höher als die experimentellen Werte liegt. Auffällig an den theoretischen Werten ist noch der größere Einfluss des Lösungsmittels (protisch/nicht protisch) auf den PCET im Vergleich zum HAT. Dies wäre ein möglicher Ansatzpunkt, um die Mechanismen zu unterscheiden. Leider war der Einsatz von anderen Lösungsmitteln mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden, so dass hier keine Aussagen gemacht werden können. Bei weiteren Untersuchungen wäre dies aber ein interessanter Ansatzpunkt. Dies trifft auch auf die Verwendung protischer Lösungsmittel zu, die einen erheblichen Einfluss auf die Bildung des Wasserstoffbrückenkomplexes haben sollten. In meinen Messungen wurden keine Anzeichen für die Bildung dieses Komplexes gefunden. Es muss aber auch angemerkt werden, dass nicht ausgiebig danach gesucht wurde. Die Messungen mit verschiedenen Mengen an zugegebenem Phenol zu Di-*tert*-butylperoxid zeigen jedoch keine merkliche Veränderung des Spektrums. Dabei

war die erreichte Endkonzentration an Phenoxy-Radikalen vergleichbar, während die Konzentration an Phenol deutlich variierte. Dies gilt insbesondere für den Vergleich der Messungen mit 1,4 mol/L Phenol mit denen im zweistelligen mmol/L Bereich. Es bleibt also anzumerken, dass, während die experimentell ermittelte Aktivierungsenergie gut mit der von Taichi Inagaki *et al.* für den HAT übereinstimmt, noch weiterer Ermittlungsbedarf besteht. Zum einen zur Bestätigung des wasserstoffverbrückten Komplexes zwischen Phenol und Phenoxy-Radikal und zum anderen zum Einfluss des Lösungsmittels auf den Austauschmechanismus. Dazu bedarf es aber einer anderen Methode der Radikalerzeugung, zumindest in Bezug auf protische Lösungsmittel.

3.4.8. Austausch zwischen methylierten Phenolen

Eine andere Methode, um sich der Ratenkonstante für den Selbstaustausch anzunähern, ist die Extrapolation aus einer Reihe von Phenolen mit abnehmender Zahl an Methylgruppen. Dies könnte unter der Annahme erfolgen, dass es einen geeigneten Parameter gibt, durch den die Ratenkonstanten des Austausches beschrieben werden. Im einfachsten Fall wäre das die Zahl der Methylgruppen, oder auch die OH-Bindungsstärke, die mit steigender Zahl an Methylgruppen abnehmen sollte. Die entsprechenden Messungen laufen analog zu den mit DPO und d5-Phenol gemachten ab. Da sich die Spektren der methylierten Phenoxy-Radikale deutlicher von dem des unmodifizierten Phenoxy-Radikals unterscheiden, sind diese Messungen auch leichter auszuwerten. Dem entgegen steht ein erschwerender Faktor für die Auswertung. Die Ratenkonstanten für das Abreagieren der Radikale miteinander, konnten bisher als identisch angenommen werden. Dies ist nun definitiv nicht mehr der Fall. Die Ratenkonstante für den gemischten Austausch muss nun im Fit mitbestimmt werden. Dies erweist sich aber aufgrund der erheblich besseren spektralen Trennung als machbar.

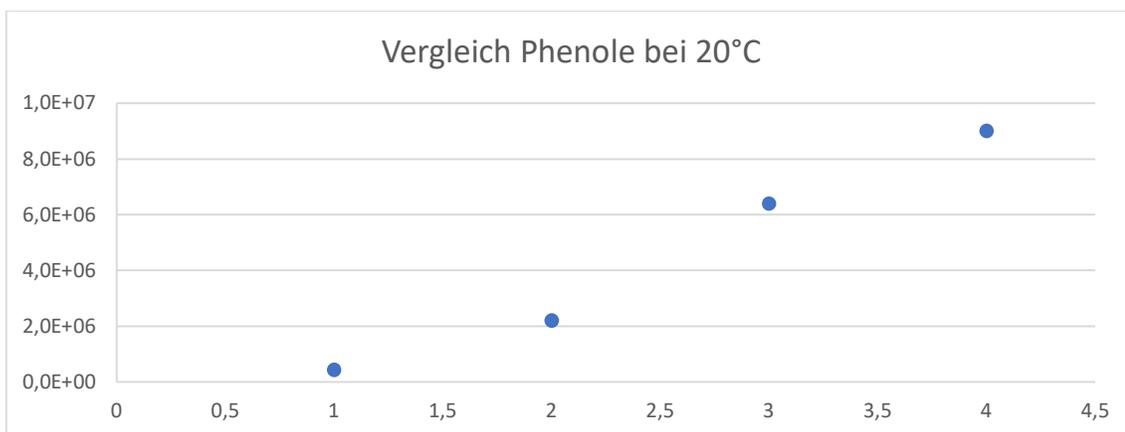


Abbildung 48: Auftragung der Austauschratenkonstante für Messungen bei denen DPO und d5-Phenol, Methylphenol, Dimethylphenol oder Trimethylphenol zugesetzt wurden.

Überraschenderweise zeigt bereits die Auftragung nach der Zahl der Methylgruppen ein lineares Verhalten. Trotzdem zeigt sich auch, dass eine Extrapolation mit den gegebenen Daten, aufgrund der hohen Steigung der Geraden, zu einem extrem hohen Fehler für die Ratenkonstante des Selbstaustausches führen würde. Damit sind diese Messungen nur für eine grobe Einordnung der Reaktionsgeschwindigkeit des Selbstaustausches zu gebrauchen. Als solche fügen sich die zuvor vorgestellten Ergebnisse mit d5-Phenol gut in dieses Bild. Die Ratenkonstante für den Austausch zwischen Tri-methylphenol und Phenol wurden zuvor bereits mit Di-tert-butylperoxid zu $3,4 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ bestimmt. Sie ist also fast um den Faktor 3 geringer als die hier bestimmte Ratenkonstante für diesen Austausch.

Zusammenfassung

Durch die Kombination von indirekten (tert-butylperoxid) und direkten (Diphenyloxalat), photochemischen Erzeugungsmethoden von Phenoxy-Radikalen, konnte der Selbstaustausch zwischen Phenol und seinem Phenoxy-Radikal mit Transienter Absorption untersucht werden. Dazu wurde der Pseudoselbstaustausch zwischen einem fünffach deuterierten Phenoxy-Radikal und Phenol in beiden Reaktionsrichtungen untersucht. Dies lieferte die Ratenkonstanten für den Pseudoselbstaustausch, der in beiden Reaktionsrichtungen im Rahmen der Messgenauigkeit identisch ist und damit als gute Näherung für den eigentlich Selbstaustausch gelten kann. Weiterhin wurde durch Variation der Temperatur die Aktivierungsenergie des Selbstaustausches bestimmt. Dieser zeigt sich dabei als barrierefreie Reaktion. Damit liegen hier die ersten experimentellen Daten zu diesem Selbstaustausch vor. Im Vergleich mit aktuellen theoretischen Berechnungen aus der Literatur zeigt sich, dass erst durch die Berücksichtigung von dispersiven Wechselwirkungen eine Übergangsstruktur gefunden werden konnte, die eine barrierefreie Reaktion vorhersagt, und den Austauschprozess als Hydrogen Atom Transfer einordnet. Neben diesen zentralen Fragenstellungen wurde auch noch die Photolyse von Diphenyloxalat untersucht, die sich als komplexer als erwartet erwies. Das Oxalat zeigt einen mehrstufigen Zerfall mit radikalischen Zwischenprodukten und nicht linear intensitätsabhängigen Verlustpfaden. Es zeigten sich aber auch die Grenzen der Methode auf, die grundsätzlich keine Radikale in protischen Lösungsmitteln zu erzeugen scheint. Abschließend bleibt noch anzumerken, dass noch Fragen bestehen bleiben, so konnte der genaue Extinktionskoeffizient des Phenoxy-Radikals in Lösung noch nicht ermittelt werden. Auch der Einfluss anderer Lösungsmittel neben Dichlormethan bleibt unbekannt. Es wären besonders Effekte von protischen Lösungsmitteln von Interesse, da die Möglichkeit Wasserstoffbrücken

auszubilden einen starken Einfluss auf den Wasserstoffaustausch bei Phenol hat. So bleibt nur die Suche nach anderen Vorläufer-Verbindungen, um Phenoxy-Radikale zu erzeugen, was bisher in dieser Arbeit nicht erfolgreich war. Dass die Untersuchungen aber trotz des komplexen und nicht optimalen Zerfalls von Diphenyloxalat aber erfolgreich waren, zeigt, dass die in dieser Arbeit gestellten Anforderungen an eine Vorläuferverbindung vielleicht zu streng waren und sich vielleicht noch andere geeignete Substanzen finden lassen.

4. Untersuchung von Sensitizer-Annihilator-Systemen

4.1. Einleitung

Triplett-Triplett-Annihilation (TTA) hat in den letzten Jahren in Verbindung mit den Begriffen Upconversion und Sensitized Triplet-Triplet-Annihilation (sTTA) Aufmerksamkeit erregt. Dabei geht es vor allem um die effizientere Nutzung von Sonnenlicht bei Photovoltaikanlagen^{[67][25][68]}. Dazu wird langwelliges Licht in kurzwelligeres umgewandelt, und so der Bandlücke des Halbleitermaterials angepasst. Entscheidend dabei ist, dass dies bei geringen Lichtintensitäten möglich ist^[69]. Aber auch in OLED Emittermaterialien ist TTA von Interesse^{[70][70]}.

Eine bisher nicht untersuchte Anwendung ist der Einsatz von Upconversion-Systemen in der Photokatalyse mit sichtbarem Licht. Photokatalyse mit sichtbarem Licht hat gegenüber höherenergetischer Anregung verschiedene Vorteile^[71]. Üblicherweise wird hier die Verfügbarkeit in Form von Sonnenlicht, die hohe mögliche Selektivität und die weit weniger aufwendige Handhabung genannt. UV-Licht wird häufig von mehreren Reaktanten absorbiert und führt zu unerwünschten Nebenreaktionen. Der wesentliche Nachteil von sichtbarem Licht gegenüber UV-Licht besteht dagegen in der begrenzten Energie, die zur Verfügung steht. So reicht die Energie eines sichtbaren Photons um C-I, C(sp³)-Br und p-Bindungen zu spalten^{[72][73][74][75][76][77][78][79]}, jedoch nicht um aryl-Br, C-Cl, C-O und C-H Bindungen zu spalten^{[80][81][73][82][83][84]}.

Sensitized Triplet-Triplet-Annihilation bietet eine Möglichkeit die Vorteile beider Methoden zu vereinen. Dabei wird ein System mit langwelligem Licht selektiv angeregt und der Katalysator gelangt dennoch in einen hochenergetischen Zustand, aus dem vor allem schwierige Redoxreaktionen ablaufen können. Eine alternative

Methode sind konsekutive zwei Photonen Prozesse, bei denen der Photokatalysator angeregt, reduziert und wieder angeregt wird^[85].

Die Untersuchungen hierzu gliedern sich in drei Abschnitte. Im ersten Teil wird die erfolgreiche Suche und Charakterisierung eines Upconversion-Systems, das als Photokatalysator für die anspruchsvolle Dehalogenierung von 4-Bromacetophenon und weiterer aromatischer Verbindungen dienen kann, beschrieben. Es werden zwei bekannte Systeme untersucht, Acridineorange und DimethylAnthracen^[86] sowie Diacetyl (BA) und Diphenyloxazol (PPO) ^[27]. Um zu zeigen, dass die Dehalogenierung tatsächlich infolge einer TTA abläuft, wird die Kinetik des Upconversion-Systems untersucht und wie diese durch die Anwesenheit verschiedener Reaktanten beeinflusst wird. Außerdem wird die Effizienz des Systems abgeschätzt und dessen Anwendungsspektrum. Dazu werden TA, CV, GC und NMR-Messungen durchgeführt und ausgewertet. Die Effizienz des Systems soll außerdem in Hinblick auf die Nutzung als Photokatalysator betrachtet werden. Für diesen Zweck ist nicht die Zahl der emittierten Photonen entscheidend, sondern allein die Zahl der Moleküle im S_1 , die durch TTA erzeugt werden. Entsprechend wird hier versucht diese Zahl abzuschätzen.

Im zweiten Teil werden Methoden untersucht, die die lokale Konzentration und damit die mögliche Effizienz eines Upconversion-Systems steigern sollen. Außerdem ist es von Interesse solche Systeme, die üblicherweise nicht wasserlöslich sind dennoch in wässrigen Umgebungen einsetzen zu können. Dazu werden sowohl Sensitizer als auch Annihilator in Lipidmembranen lokalisiert und deren Verhalten charakterisiert. Diese Idee ist dabei in der Literatur bereits bekannt^{[87] [88] [89] [90]}. In dieser Arbeit soll durch zeitaufgelöste Emissionmessungen die Kinetik des Systems untersucht und damit die Lokalisierung in der Membran bestätigt werden. Weiterhin sollen die Einflüsse verschiedener Einbaulagen in der Membran und der Viskosität der

Membran untersucht werden. Dazu werden drei Phospholipide eingesetzt, die sich in ihrer Phasenübergangstemperatur unterscheiden und diverse Kombinationen von Sensitizern und Annihilatoren, die sich an verschiedenen Positionen der Membran ein- oder anlagern.

Abschließend werden noch diverse Moleküle als alternative Sensitizer, Annihilatoren und Katalysatoren untersucht. Dazu wird vor allem eine Substanz betrachtet, die als Emittermaterial für OLEDs entworfen wurde und thermisch aktivierte verzögerte Fluoreszenz zeigt. Die Anforderungsprofile für Photokatalyse und sTTA weisen einen erheblichen Überlapp auf^[91]. So sollte ein Sensitizer einen möglichst geringen energetischen Abstand zwischen S_1 und T_1 aufweisen, um eine optimale energetische Ausbeute zu erlauben. Dies trifft auf TADF-Substanzen zu, da die Zustände, aus denen das ISC erfolgt, thermisch besetzt werden. Weiterhin sollte der energetische Abstand zwischen S_0 und T_1 sowie T_1 und S_1 beim Annihilator relativ ähnlich sein (T_1 sollte energetisch also auf halbem Wege zwischen S_0 und S_1 liegen) , um auch hier eine optimale Ausbeute zu erreichen^[92]. Dies ist bei den Laserfarbstoffen p-Terphenyl und p-Quaterphenyl gegeben, weswegen sie hier als Testsubstanzen dienen. Mithilfe von transienten Absorptions- und Emissionsmessungen soll untersucht werden, welche der Substanzen geeignet sind und welche Effizienz zu erwarten ist.

Die erwünschten Eigenschaften der LED Emitter weisen einen weiteren Überlapp mit denen eines Photokatalysators auf, der aus seinem Triplett heraus reagiert. Diese Eigenschaften sind die Stabilität unter Belichtung, Unempfindlichkeit gegen Sauerstoff und wieder eine hohe nutzbare Energie im Triplett im Vergleich zur Anregung. Daher werden die LED Emittermaterialien ebenfalls in einigen typischen photokatalysierten Reaktionen auf ihre Eignung getestet.

Abschließend soll noch ein System untersucht werden, das aus einem PPO-Molekül besteht, das kovalent an einen Europiumkomplex gebunden ist, der selbst nicht im sichtbaren Spektralbereich absorbiert. Die Erwartung ist hier, dass durch Zugabe von BA eine Upconversion mit anschließendem Energietransfer vom PPO im S_1 auf den Europiumkomplex erfolgt und dessen Emission beobachtet werden kann. Um diesen Prozess zu charakterisieren, werden transiente Absorptions- und Emissionsmessungen durchgeführt und versucht, die Kinetiken des Systems zu ermitteln.

Dehalogenierung Aromatischer Systeme durch sensitivierte, Triplet-Triplett-Annihilation

4.1.1. Experimententeil

Acridineorange und Anthracen

Acridineorange (AO), 9,10-Dimethylantracen (DMA), 2,4-Diphenyloxazol (PPO), Diacetyl (BA), Iodbenzol, 4-Brom- und 4-Chlorbenzaldehyd sowie 4-bromacetophenon und 4-brombenzotrifluorid wurden von Sigma Aldrich bezogen und wie erhalten eingesetzt. Laserfarbstoffe, die als mögliche TTA Substanzen getestet wurden, stammen von Radiant Dyes und wurden ohne weitere Aufreinigung verwendet. Acetonitril, Dimethylformamid und Benzol wurden in spektroskopischer Qualität von Sigma Aldrich bezogen und wie erhalten eingesetzt. Sofern nicht anders vermerkt wurden alle transienten Absorptions- und Emissionsmessungen mit Proben von einer optischen Dichte von ca. 0,5 bei der jeweiligen Anregungswellenlänge durchgeführt. Die Emissionsmessungen wurden im Photonenzählmodus der Streak-Kamera durchgeführt, wobei 10000 Anregungszyklen aufgenommen wurden. Als Anregungslichtquelle wurde die Kombination aus Continuum Surelite II und OPO verwendet. Transiente Absorptionsmessungen verwendeten die gleiche Lichtquelle. Dabei wurden jeweils 100 Zyklen aufgenommen und gemittelt. GC/FID-Messungen wurden von Raul Perez-Ruiz am Lehrstuhl Wangelin durchgeführt und ausgewertet. CV-Messungen an 4-Bromacetophenon, 4-Brombenzotrifluorid, 4-Bromanisole und PPO wurden von Regina Hoheisl am Lehrstuhl von Prof. König durchgeführt. Alle theoretischen Berechnungen (DFT) wurden von Michal Majek durchgeführt. Fluoreszenz-Quantenausbeutemessungen an PPO wurden mit einer Ulbricht-Kugel von Alexander Schinabeck durchgeführt.

Messungen mit AO als Sensitizer

Die Konzentration von AO war in allen Experimenten 0,02 mmol/L, als Lösungsmittel kam Acetonitril zum Einsatz. Es wurden Messungen mit 0,00; 0,04; 0,10 und 0,20 mmol/L an DMA durchgeführt. Es wurde jeweils die Transiente Absorption und Emission gemessen. Außerdem wurde eine Messung ohne AO mit 0,20 mmol/L 9,10-Dimethylantracen aufgenommen und eine weitere Messung mit 0.2 mmol/L DMA und 50mM Iodbenzol. Alle Proben wurden durch Einblasen von Stickstoff für 15 min entgast. Die Anregungswellenlänge war 425 nm. Von allen Proben wurden statische UV-VIS-Spektren aufgenommen.

Messungen mit BA als Sensitizer

Die Konzentration an BA war bei allen Messungen 40 mmol/L, daneben lag in allen Messungen 10 mmol/L PPO vor. Als Lösungsmittel kam DMF zum Einsatz. Es wurden Messreihen mit 0, 1, 5, 10, 20 und 40 mmol/L an zugesetztem Substrat durchgeführt. Die Substrate, die getestet wurden, sind: 4-Bromacetophenon, 4-Brombenzotrifluorid und 4-Bromanisole. Bei allen Messungen wurde die Transiente Absorption sowie Emission aufgenommen. Die Anregungswellenlänge war 430 nm. Von allen Proben wurden statische UV-VIS-Spektren aufgenommen.

Es wurde eine zeitaufgelöste Emissionsmessung mit BA (2 mmol/L) und PPO (8 mmol/L) in Benzol aufgenommen.

Von PPO (0.1 mmol/L) wurde ein zeitaufgelöstes Emissionsspektrum aufgenommen, dabei wurde bei 330 nm angeregt.

Messungen mit Benzil oder Eosin als Sensitizer

Die optische Dichte der Lösungen wurde jeweils auf 0.5 bei 530 nm für Eosin und 430 nm für Benzil eingestellt. Mit beiden Sensitizern wurden Messungen mit jeweils 10 mmol/L an PPO bzw. 1 mmol an 9,10-DimethylAnthracen durchgeführt. Es wurde die Transiente Absorption sowie Emission gemessen.

Belichtungen für GC-Messungen:

Es wurden Proben mit BA(40 mmol/L), PPO (13 mmol/L) und entweder 4-Bromacetophenon, 4-Brombenzotrifluorid und 4-Bromanisole (10 mmol/L) mit einem Volumen von 1 ml, mit der auch für die Messungen verwendeten Kombination aus Nd:YAG und OPO bei 430 nm, belichtet (10 Hz, 15 mJ). Die Belichtungsdauer betrug dabei 30 Minuten. Das Lösungsmittel war DMF. Für 4-Bromacetophenon wurden zusätzlich Belichtungszeiten von 10 und 60 Minuten angewendet. Außerdem wurde eine LED (450 nm, 3.8 W, 30 min) als Lichtquelle getestet. Außerdem wurde die Belichtung (Nd:Yag, 30 min) ebenfalls in ACN getestet. Von den Proben wurden anschließend GC-FID(Flammen-Ionisations-Detektor)-Spektren aufgenommen (Raul Perez-Ruiz).

4.1.2. Diskussion

4.1.2.1. Auswahl geeigneter Systeme

Es gibt eine Vielzahl bekannter TTA-Upconversion-Systeme ^{[93][94][95][96][97][98]}. Zwei dieser Systeme, Acridine Orange (AO) und Anthracen (ANT)/DimethylAnthracen (DMA) sowie Biacetyl (BA) und 2,5-Diphenyloxazol (PPO) bilden den Ausgangspunkt dieser Untersuchung. Das zweite der beiden Systeme war zum Zeitpunkt dieser Untersuchung bereits weitestgehend charakterisiert^[27]. Es handelt sich bei beiden Systemen um organische Verbindungen, die günstig, leicht verfügbar, stabil und gut löslich in organischen Lösungsmitteln sind.

Die Verbindungen zeigen in Konzentrationsbereichen von 10 bis 100 mmol/L in Acetonitril keine Veränderungen des Absorptionsspektrums. Es ist daher kein signifikanter Beitrag einer Dimerisierung im hier betrachteten Konzentrationsbereich zu erwarten. Beide Systeme zeigen auch in der hier verwendeten Apparatur die bekannten blauverschobenen Emissionsbanden bei Anregung mit 425 nm bei Acridinorange und 430 nm bei Diacetyl.

Jedoch zeigt sich bei AO entgegen der ursprünglichen Erwartung eine deutliche Veränderung des Spektrums nach 100 Belichtungszyklen mit 10 mJ Laserpulsen bei 436 nm. Diese Veränderung entspricht dem Übergang von nicht protonierten zu protonierten AO^[99]. Während dies nicht direkt einen Verlust an AO bedeutet, verkompliziert es dennoch den Umgang mit dem System. Außerdem würde es erzwingen, dass generell in basischer Umgebung gearbeitet wird, um die Protonierung zu vermeiden.

Bei der Anwendung als Photokatalysator, der letztendlich aus seinem S1 Zustand entweder Elektronen oder Energie auf andere Moleküle übertragen soll, sind sowohl

die Zahl der DMA- oder PPO-Moleküle im S_1 , die verfügbare Energie im S_1 , die Lebensdauer des Zustands und sein Redoxverhalten ausschlaggebend.

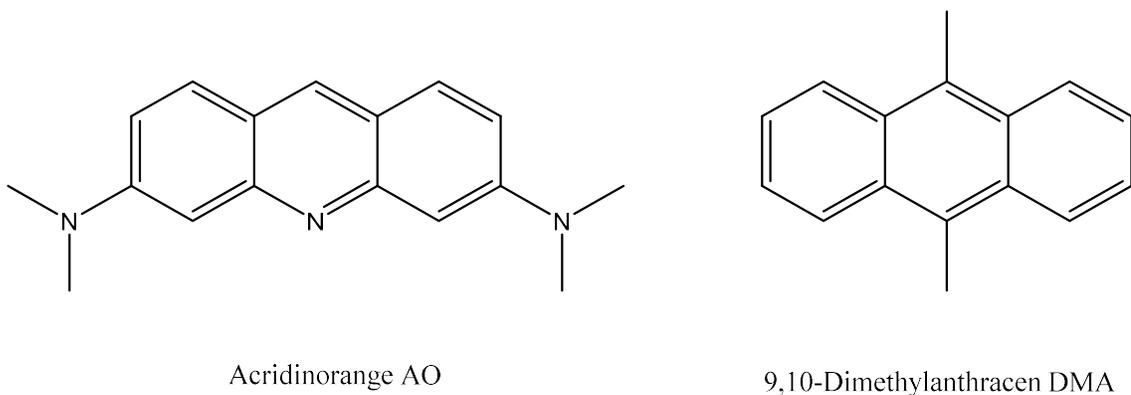


Abbildung 49: Acridineorange und 9,10-DimethylAnthracen ist das erste der zwei Systeme, die als potenzielle Photokatalysatoren untersucht werden.

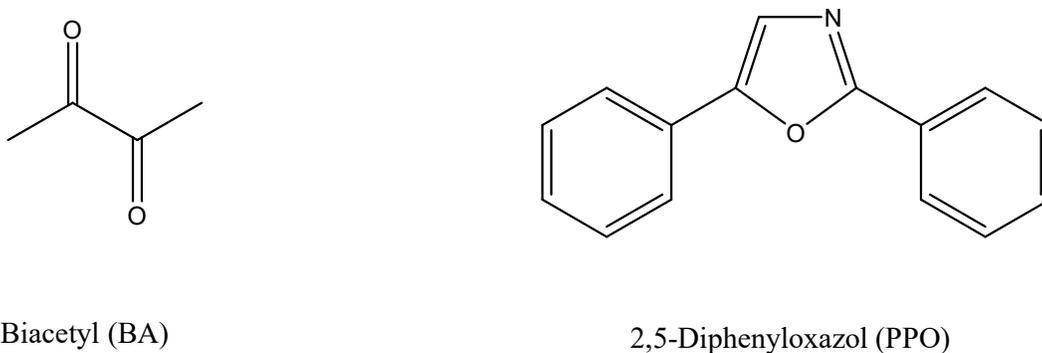


Abbildung 50: Biacetyl und Di-phenyloxazol stellen das zweite untersuchte System dar.

Während die Quantenausbeute kein primäres Auswahlkriterium für diese Untersuchung ist, zeigt das System mit BA und PPO eine höhere Upconversion-Effizienz bei identischen Ausgangsbedingungen (Abschätzung über das Verhältnis der integrierten Emission, 140% höher für BA+PPO). Bei den Messungen war die Anregungsintensität (10 mJ) sowie die optische Dichte (OD = 0,5) bei der

Anregungswellenlänge identisch, ebenfalls war die Konzentration von PPO und DMA (0.008 mol/L) identisch.

Die Triplet-Quantenausbeute für BA in der Literatur wird mit rund 100% angegeben^{[100][101]}, die für AO mit 10%^[102]. TA-Messungen von BA in entgastem ACN zeigen den Triplet von BA, der sich gut mit einem gemischten Zerfall mit Anteilen erster und zweiter Ordnung fitten lässt. Alle transienten Signale sind am Ende des Messfenster nahezu vollständig abgeklungen. Dies lässt in Verbindung mit der Stabilität der Probe bei Belichtung darauf schließen, dass alle angeregten Moleküle wieder in den Grundzustand zurück gelangen. Das GSB ist im Vergleich zur Absorption des Triplets sehr schwach ausgeprägt. Das lässt darauf schließen, dass der Extinktionskoeffizient des Triplets erheblich höher als der des Grundzustandes ist. Es ist daher sehr schwierig, den richtigen Anteil an Grundzustand abzuschätzen. Sowohl die Addition des GS auf das DADS per Augenmaß als auch die Bestimmung des Anteils an GS-Spektrum mit dem Neuronalen Netzwerk liefern vergleichbare Ergebnisse (*Abbildung 51*). Es muss aber auch angemerkt werden, dass der Fehler, den das Netzwerk hier ausgibt, mit 69% sehr hoch ist.

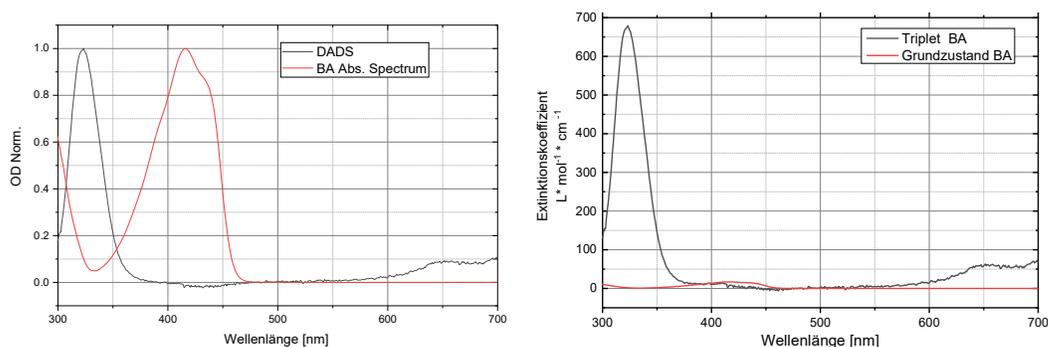


Abbildung 51: Darstellung des DADS aus der BA Messung, sowie des Abs. Spektrum des BA als auch der damit generierten Triplet-Spektren.

Die Wellenlänge der Emission ist für PPO mit 370 nm etwas höher energetisch als die von Anthracenn mit 380 nm. Bei der geplanten Anwendung als Photokatalysator, der aus dem S1 reagieren soll, ist dies ein Vorteil, da so potenziell mehr Energie zu Verfügung steht.

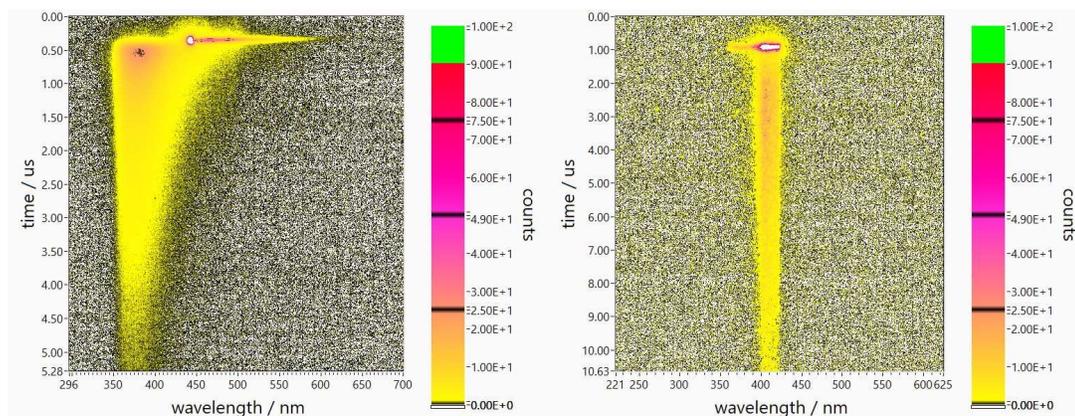


Abbildung 52: Abbildung zweier Emissionsmessungen unter vergleichbaren Bedingungen (OD bei Anregungswellenlänge 0,5 und Konzentration von PPO/DMA 8 mM) für das BA-PPO System (links) und das AO-DMA System (rechts). BA wurde bei 450 nm angeregt, AO bei 436 nm. Für AO-DMA zeigt sich wesentlich stärkeres Streulicht zum Anregungszeitpunkt, daher wurde das Anregungslicht durch eine Blende nach dem Spektrographen abgeschnitten.

Die Fluoreszenzlebensdauer von PPO (1.4 ns, Ethanol) und DMA (7 ns, Cyclohexan) sind vergleichbar, und spielen für die Entscheidung hier keine größere Rolle. Grundsätzlich ist eine höhere Lebensdauer hier aber vorteilhaft, da eine mögliche Reaktion des angeregten PPO/ANT Singulett-Zustandes in Konkurrenz zu strahlender und nicht strahlender Desaktivierung steht. Aufgrund der geringen Effizienz der TTA bei den hier betrachteten Systemen kann die Lebensdauer der verzögerten Fluoreszenz als die halbe Triplett Lebensdauer angenommen werden (Intensität der verz. Fluoreszenz hängt von Quadrat Konzentration des Triplets ab und verhält sich daher wie ein exponentieller Zerfall mit der halben Lebensdauer). Diese Lebensdauern betragen hier 3,6 μ s für DMA und 1,7 μ s für PPO. Dabei werden

zwei Exponentialfunktionen an die Datenmatrix gefittet, wobei eine dem Energietransfer zuzuordnen ist und die zweite der Triplett-Lebensdauer von PPO oder DMA. Im Gegensatz zu den Fluoreszenzlebensdauern haben diese jedoch keine direkte Bedeutung für die Funktion als Photokatalysator. So hat ein Prozess, der den Singulett von PPO oder DMA löscht, keinen Einfluss auf die Lebensdauer der verzögerten Fluoreszenz. Ein weiterer, entscheidender Punkt für die Wahl des Systems ist das Verhalten des Triplets von PPO und DMA. Während das PPO System gut mit einem einzelnen Spektrum beschrieben werden kann, zeigen sich bei DMA mindestens zwei spektral verschiedene Komponenten. Diese Komponenten könnten auf Reaktionen mit anderen Verbindungen, die in der Lösung vorliegen, hinweisen. Eine derartige Reaktion ist bereits bekannt. Dabei handelt es sich um die Dimerisierung von Anthracen im S_1 und Anthracen im Grundzustand. Dies ist für eine Vielzahl verschieden substituierter Anthracen bekannt, auch für DMA^[103] [101]. Entsprechend bleibt nach dem Abklingen der Transienten Absorption ein signifikanter Ground State Bleach zurück. Da dieser Prozess von der Konzentration an Anthracen abhängt, ist dies besonders bei den hier nötigen hohen Konzentrationen problematisch.

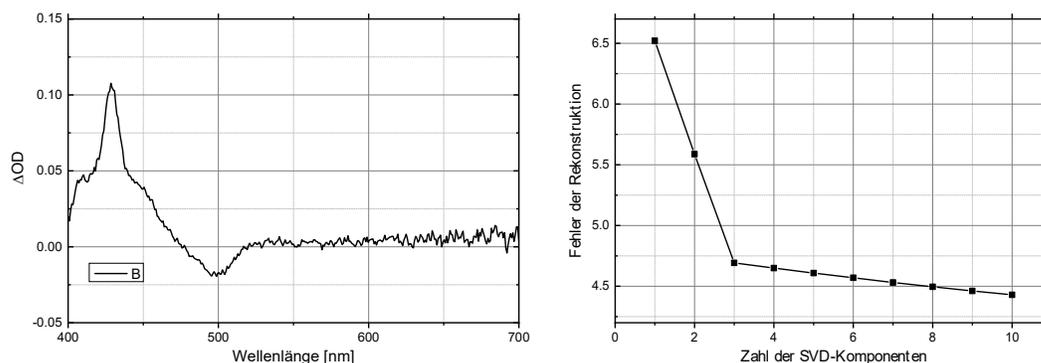


Abbildung 53: Graph der Rang-Analyse per SVD für eine Messung die AO und DMA und Darstellung der Transienten Absorption des Systems 1 μ s nach dem Anregungspuls.

Das BA-PPO System ist wegen der höheren Effizienz und verfügbaren Energie das attraktivere System. Außerdem ist Anthracen unter Belichtung nicht ausreichend stabil und die Messungen sind entsprechend kompliziert auszuwerten. Abgesehen davon zeigten erste Löschexperimente mit Aryl-I Verbindungen keine eindeutige Abnahme der Intensität der verzögerten Fluoreszenz beim AO-DMA-System. Daher stellt BA-PPO im weiteren Verlauf der Arbeit den primären Testkandidaten dar.

4.1.2.2. Kinetik der Upconversion mit BA und PPO

Das Verhalten des BA und PPO Systems in Benzol ist bereits in der Literatur bekannt^[27]. Um den Einsatz von Benzol zu vermeiden wird hier jedoch auf Acetonitril oder Dimethylformamid als Lösungsmittel zurückgegriffen. Daher werden die relevanten Literaturdaten reproduziert und die Kinetik des Systems in DMF betrachtet. Die Lebensdauer und Quantenausbeuten des PPO Tripletts werden im vorhergehenden Abschnitt beschrieben. Der Sensitivierte TTA Prozess besteht im Wesentlichen aus drei Schritten die Einflüsse auf die Ausbeute haben können.

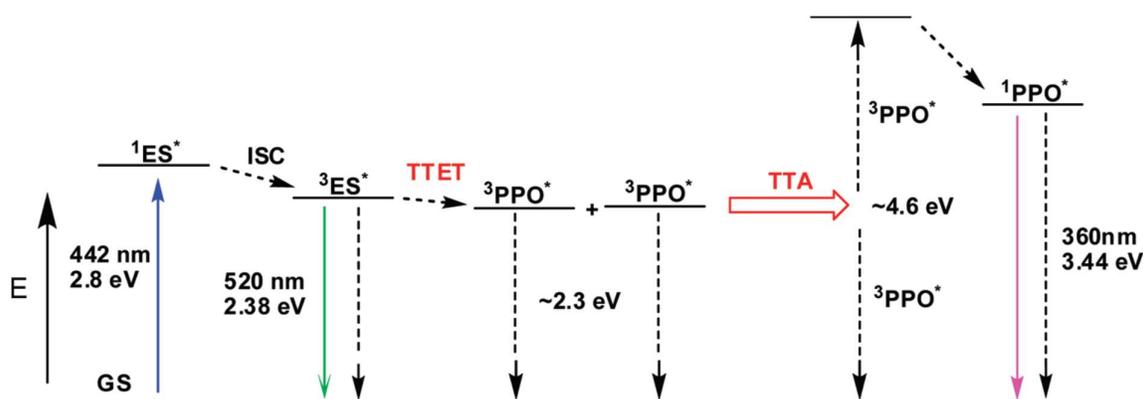
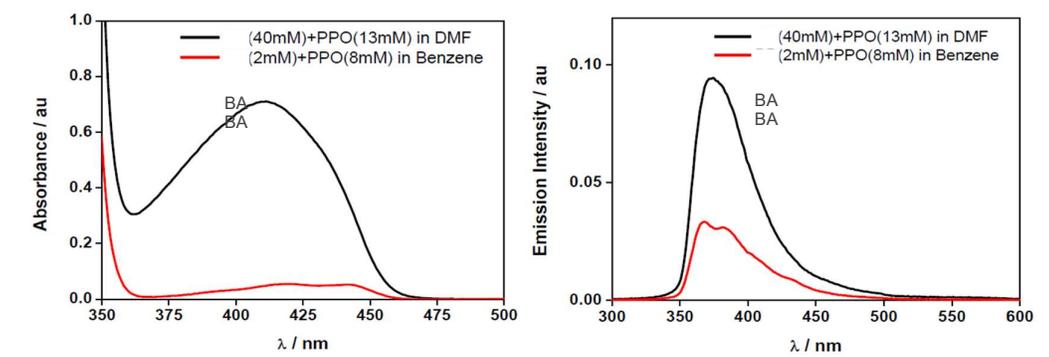


Abbildung 54: Abbildung des Upconversion-Prozesses für BA und PPO, übernommen aus der Publikation von Castellano et al.^[104]

Dabei handelt es sich um das ISC im BA, den Energie Transfer von BA zu PPO und schließlich die TTA. Die Quantenausbeute für den Tripletts von BA ist dabei laut Literatur 100%. Es wird hier versucht, diese Ausbeute durch Addition des GS-Spektrums auf das DADS des Tripletts von BA zu ermitteln. So erhält man die Konzentration des BA im Tripletts nach der Anregung ($0.34 \text{ mmol/L} \pm 69\%$). Zusätzlich wird das mit dem Beam-Profilier bestimmte Intensitätsprofil des Anregungspulses benutzt, um die Zahl der ursprünglich angeregten Moleküle zu berechnen ($0,17 \text{ mmol/L}$). Diese liegt auffälliger Weise unter der bestimmten

Triplet-Konzentration, ist aber aufgrund des hohen Fehlers noch damit vereinbar. Hier wird Im Folgenden der Wert von 0.17 mmol/L verwendet, da dieser zuverlässiger sein sollte und die Quantenausbeute für den Triplet (100%) von BA ohnehin bekannt ist. Die Lebensdauer des Triplets von BA beträgt 1,6 μs in DMF. Die Ratenkonstante für den Energietransfer von BA auf PPO wurde nicht ermittelt, da bei den eingesetzten Konzentrationen von PPO keine Anzeichen eines anfänglichen BA-Triplets beobachtet werden können und die Effizienz des Transfers daher 100% betragen sollte. Damit ist auch die Konzentration des Triplets von PPO 0.17 mmol/L. Die Ratenkonstante für die Triplet-Triplet-Annihilation wurde von Castellano *et al.* zu $1,1 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ermittelt und wurde hier nicht reproduziert. Die Gesamteffizienz der Upconversion wird von Castellano *et al.* mit 0.0058 angegeben.^[27]



$$\Phi_{UC} = \Phi_{std} (A_{std}/A_{sam}) (I_{sam}/I_{std}) (\eta_{sam}/\eta_{std})^2$$

$$A_{std} = 0.049; I_{std} = 202140; \eta_{std} = 1.5$$

$$A_{sam} = 0.559; I_{sam} = 5480 \Phi_{UC} = 0.0012$$

$$\Phi_{std} = 0.0058; \eta_{sam} = 1.4$$

Abbildung 55: Die Abbildung zeigt das Absorptions- und Emissionsspektrum unter den hier vorliegenden Bedingungen, sowie die Reproduktion der Messung von Castellano *et al.*^[104] und den Vergleich der Messungen Φ_{std} wurde von Castellano übernommen. Abbildung aus Publikation^[105]

Durch Reproduktion dieser Messung in Benzol und Vergleich mit dem hier eingesetzten System, kann relativ dazu die Effizienz unter den hier herrschenden Bedingungen abgeschätzt werden. Die Effizienz liegt mit 0.0012 hier also niedriger als bei Castellano. Betrachtet man die Absorption und Emissionsspektren, so fällt auf, dass die geringere Effizienz teilweise auf einen internen Filtereffekt zurückzuführen ist (geringere Konzentrationen bei Castellano). Andererseits ist aber auch die Intensität und damit die Konzentration an Molekülen im S1 deutlich höher. Insbesondere ist die Zahl der PPO Moleküle im S1 sogar deutlich höher als das reine Verhältnis der Fluoreszenzintensität andeutet. Letztendlich ist hier auch nicht die Fluoreszenzintensität entscheidend, sondern nur wie viele Moleküle im S1 zur weiteren Reaktion bereitstehen.

4.1.2.3. Verfügbare angeregte Moleküle.

Meist wird die Effizienz eines Upconversion-Systems als das Verhältnis von emittierten zu absorbierten Photonen angegeben. In Verbindung mit dem üblichen Einsatz eines solchen Systems, zum Beispiel für die Effizienzsteigerung einer Photovoltaikanlage, ist dies durchaus nützlich. Für den Einsatz als Photokatalysator spielt es jedoch keine Rolle, wieviel Licht emittiert wird. Es ist nur von Bedeutung, wie viele angeregte Moleküle erzeugt werden und weiterreagieren können. Betrachtet man also die Bevölkerung des S1 der Emittersubstanz als entscheidendes Kriterium, so ist die Intensität des emittierten Lichts als Maß nur bedingt geeignet.

Die zwei Prozesse, die für eine angemessenere Einschätzung der Ausbeute berücksichtigt werden müssen, sind zum einen die Quantenausbeute der Fluoreszenz des Emitters selbst und der Filtereffekt in der Lösung. Bei den beiden bereits

vorgestellten Systemen ist die Quantenausbeute der Fluoreszenz bereits bekannt oder wurde im Zuge dieser Arbeit vermessen. Für PPO beträgt sie nach den hier benutzten Messungen 84%, durchgeführt von der Gruppe um Prof. Yersin mit einer Ulbricht-Kugel^[106]. Alle weiteren im Verlauf der Arbeit untersuchten Systeme sind Laserfarbstoffe, die ebenfalls sehr hohe Fluoreszenzquantenausbeuten aufweisen. Sofern keine der Substanzen in Lösung als Quencher fungiert, ist diese Quantenausbeute konstant. Was verbleibt ist der Filtereffekt der Lösung. Dieser wird durch die Absorbanz des Sensitizer verursacht und ist einer der begrenzenden Faktoren für die Effizienz eines Upconversion-Systems, in der Art wie sie üblicherweise dargestellt wird. Betrachtet man die Kinetik bei einem Upconversion Prozess, so ergeben sich vor allem drei Faktoren, über die die Effizienz des Systems beeinflusst werden kann. Das sind die Konzentration an Sensitizer, die Konzentration an Emitter und die Intensität des Anregungslichts. k_{trip} ist im Folgenden die Ratenkonstante mit der die jeweiligen Triplets in Abwesenheit eines Quenchers verschwinden (Phosphoreszenz und alle nichtstrahlenden Prozesse). Weiterhin werden für die folgende Abschätzung Steady State Bedingungen angenommen.

$$\phi_{ISC} = \frac{k_{ISC}}{k_{nr} + k_F + k_{ISC}}$$

$$\phi_{TTET} = \frac{k_{ET} * c(PPO)}{k_{ET} * c(PPO) + k_{Trip(BA)}}$$

$$\phi_{TTA} = \frac{k_{TTA} * [c(^3PPO^*)]}{k_{TTA} * [c(^3PPO^*)] + k_{Trip(PPO)}}$$

$$\phi_{total(^1PPO^*)} = \phi_{ISC} \phi_{TTET} \phi_{TTA,S} \phi_{TTA}$$

$\phi_{TTA,S}$ stellt dabei den Anteil der Triplet Moleküle dar, die nach dem Annihilationsprozess im S_1 sind. Der entscheidende Part ist hier die Effizienz der

Upconversion, die im Wesentlichen durch die Konzentration an ${}^3\text{PPO}^*$ beeinflusst wird. Diese wiederum ist von den vorhergehenden Schritten abhängig, sowie von der Intensität der Anregung und der optischen Dichte bei der Anregungswellenlänge. Schritt für Schritt betrachtet, ist festzustellen, dass die Menge an erzeugtem Triplett BA allein von Intensität des Anregungslichts sowie der Konzentration an BA abhängt, sofern man stimulierte Emission und Sättigungseffekte vernachlässigt. Auch die Menge an Triplett PPO ist nur von diesen Parametern abhängig, da die Konzentration an PPO in allen Experimenten so hoch gewählt ist, dass der Energietransfer um einige Größenordnung schneller ist als der Lebensdauer des BA-Triplett. Bis zu diesem Punkt hängt also die Konzentration linear von Anregungsintensität und BA-Konzentration ab. Der Annihilations-Schritt bedarf jedoch genauerer Betrachtung. Unter der Annahme kontinuierlicher Belichtung ergibt sich, wenn man alle vorhergehenden Schritte vernachlässigt und den Energietransfer als Prozess pseudo erster Ordnung betrachtet:

$$\begin{aligned} \frac{d[{}^3\text{PPO}^*]}{dt} &= I_{eff} * (c_{Gesamt}(\text{PPO}) - [{}^3\text{PPO}^*]) - k_{Triplet} * [{}^3\text{PPO}^*] - k_{TTA} * [{}^3\text{PPO}^*]^2 \\ &= 0 \end{aligned}$$

Mit

$$I_{eff} = I_0 * (1 - 10^{\varepsilon * c(\text{BA}) * d}) * \phi_{ISC} * \phi_{TTET}$$

I_{eff} ist hier eine effektive Anregungsrate mit der das PPO angeregt wird und setzt sich aus der Zahl der Photonen die die Anregungslichtquelle pro Sekunde in das Probenvolumen einbringt I_0 [s^{-1}] sowie dem Anteil der von BA absorbierten Photonen und der darauf folgenden Effizienz des ISC sowie des Energietransfers auf PPO zusammen.

Und damit:

$$I_{eff} * (c_{Gesamt}[PPO] - [{}^3PPO^*]) = k_{Triplet}[{}^3PPO^*] + k_{TTA}[{}^3PPO^*]^2$$

Diese Formel kann nach der Konzentration an Triplett PPO aufgelöst werden:

$$[{}^3PPO^*] = \frac{-k_{Triplet} - I_{eff} + \sqrt{(k_{Triplet} + I_{eff})^2 + 4k_{Triplet}k_{TTA}I_{eff}c_{Gesamt}[PPO]}}{2k_{TTA}}$$

Diese Betrachtung der verfügbaren PPO-Moleküle im S₁ in Abhängigkeit der Konzentrationen sowie der Intensität des Anregungslichts erlauben auch eine Abschätzung der benötigten Anregungsintensitäten, die zu einer praktisch nutzbaren Konzentration an PPO im S₁ führen. Angenommen, es soll 1 ml einer 10 mM Lösung an Substrat umgesetzt werden, so sind mit dem hier genutzten Lasersystem (15 mJ, 7 ns, 420 nm) 1150 Pulse nötig, was bei 10 Hz einer Zeit von 1,9 Minuten entspricht. Mit einem typischen LED-Setup (450 nm, 3.8 W, Probe von 10 mm³ wird homogen belichtet) ergibt sich eine Belichtungszeit von ca. 2600 Stunden, was völlig unrealistisch ist. Bereits bei 100 W Belichtungsintensität reduziert sich diese Zeit aber auf 3,9 Stunden, was für Synthesen nicht unüblich ist. 100 W Lichtleistung in 1 mL Flüssigkeit einzubringen ist für sich betrachtet jedoch nicht praktikabel. Ein anderer Ansatz wäre es, das Licht in die Probe zu fokussieren. Unter der unrealistischen Annahme man könnte die LED auf einen quadratischen Strahl von 1 mm Kantenlänge fokussieren, würde sich die Intensität um den Faktor 100 erhöhen und damit die nötige Belichtungszeit mit der 3.8 W LED auf 100 Stunden reduzieren. Damit ist es wenig verwunderlich, dass bei kurzen (30 min) Belichtungstests mit einer 3,8 W LED, sowohl bei unfokussierter Belichtung als auch beim Fokussieren (minimaler Durchmesser ca. 3 mm) der LED in die Probe, kein Umsatz festgestellt werden konnte. Dieses Modell ist nicht sonderlich realistisch für die gepulste Anregung, hier die Triplett-Konzentration schnell abklingt und damit der Mittelwert

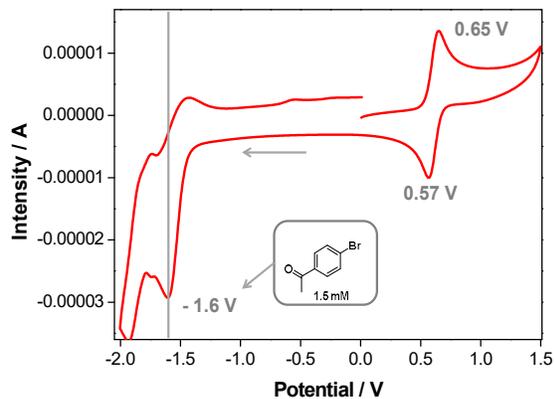
des Quadrats der Konzentration erheblich kleiner wird als im stationären Modell. Dennoch zeigt sich bei einer Belichtungszeit von 30 Minuten ein deutlicher Umsatz der Probe (Tabelle 5), womit zumindest bestätigt ist, dass dieses einfache Modell für grobe Abschätzungen nützlich ist.

4.1.2.4. Abschätzung der Redoxpotentiale

Einer der wichtigsten photokatalytischen Mechanismen ist der Elektronentransfer. Üblicherweise wird die Ratenkonstante einer Photoredox-Reaktion mit der Rehm-Weller-Gleichung abgeschätzt. Sie ist ein empirischer Ausdruck für die Ratenkonstante einer Redoxreaktion, bei der ein Reaktionspartner elektronisch angeregt wurde^[107]. Folgende Gleichung ist dabei nicht die Rehm-Weller-Gleichung, sondern ein Ausdruck für die Gibbsche freie Energie, der in die eigentliche Rehm-Weller-Gleichung eingeht.

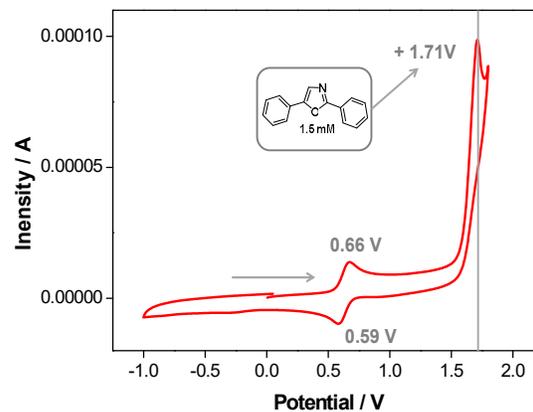
$$\Delta G_{ET} = 23.06 [E_{ox} - E_{red}] - E^*(S_1 \text{ or } T_1)$$

Die dazu notwendigen Daten einer Verbindung lassen sich für den S_1 Zustand relativ leicht bestimmen. Es wird lediglich die Energie des betrachteten, angeregten Zustandes benötigt, sowie die Redoxpotentiale der Grundzustände der Reaktionspartner. Bei PPO wird die Energie des S_1 abgeschätzt indem man den Schnittpunkt der auf eine Höhe von 1 normierten Absorptions- und Emissionsspektren bestimmt. Dieser liegt bei 344 nm also bei 3,35 eV. Die Redoxpotentiale wurden durch CV-Messungen in DMF bestimmt. Dabei zeigen sich ein Oxidationspotential von 1.46 V relativ zur SCE in DMF. Dieses Potential überlappt bereits mit der Oxidation des Lösungsmittels, daher ist es schwer, Aussagen über die Reversibilität der Oxidation zu machen.



$$-1.6 - [(0.65+0.57)/2] = -2.21 \text{ V vs Fc}$$

$$-2.21 + (+0.38) = \mathbf{-1.83 \text{ V vs SCE}}$$



$$+1.71 - [(0.66+0.59)/2] = +1.08 \text{ V vs Fc}$$

$$+1.08 + (+0.38) = \mathbf{+1.46 \text{ V vs SCE}}$$

Abbildung 56: Vergleich der CV-Messungen von 4-Bromacetophenon und PPO in DMF mit Ferrocene (Fc) als Referenz (peaks bei 0,57 – 0,66 V) und Ag/AgCl Referenzelektrode. Die Potentiale wurden auf $E_{1/2}$ von Fc referenziert und auf das Potential der häufiger genutzten SCE umgerechnet^[108] und betragen -1,83 V (links) und +1,46 V (rechts). Abbildung aus Publikation^[105]

Mit diesen Daten lässt sich auch eine grobe Abschätzung der Redoxpotentiale des angeregten Zustandes von PPO allein treffen. Dazu wird die Anregungsenergie vom Potenzial für die Oxidation des Katalysators abgezogen oder zum Potential für die Reduktion addiert.

Die Ergebnisse sind in *Abbildung 57*, als übersichtliches Diagramm dargestellt. Vergleicht man PO mit einem häufig verwendeten Photokatalysatoren (Literaturwerte)^[109] wie $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$, so wird der Vorteil der höheren Energie des bei PPO verwendeten angeregten Zustandes sichtbar. Insbesondere das, von -1,89 auf -0,83 V erhöhte Oxidationspotential des angeregten Zustandes lässt einen Einsatz bei anspruchsvolleren Reduktionsreaktionen möglich erscheinen.

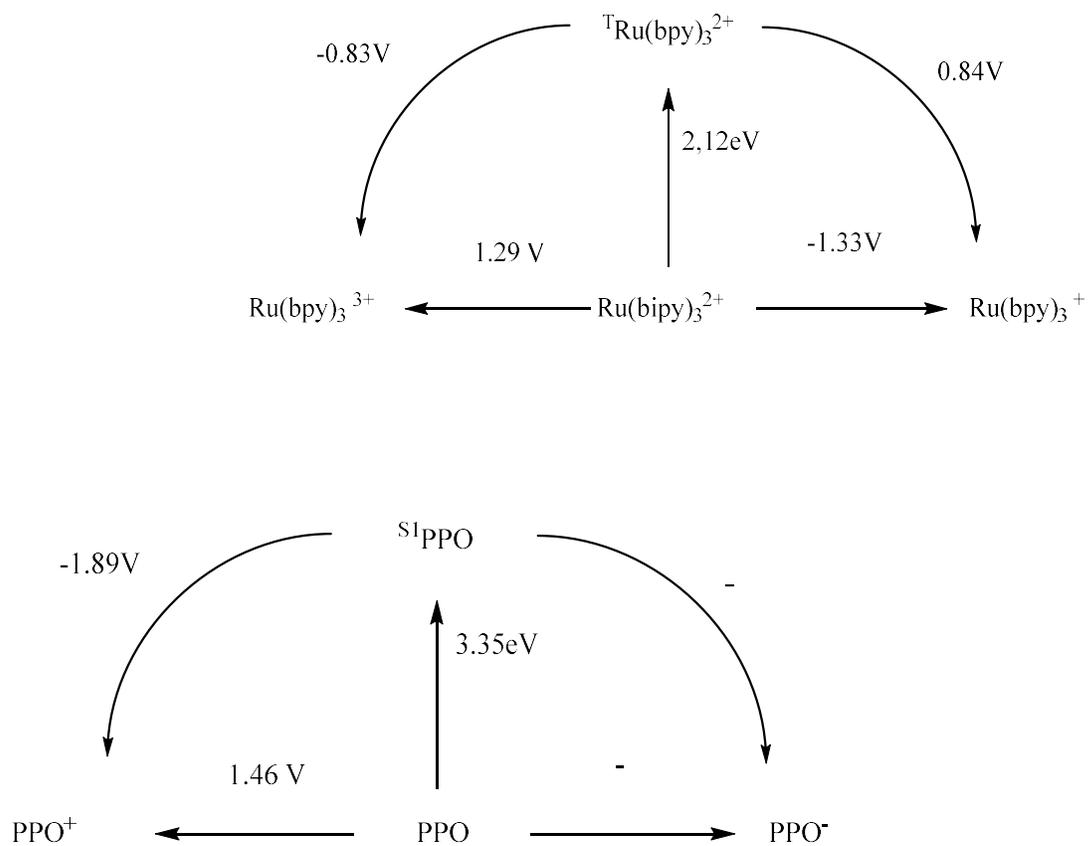


Abbildung 57: Redox Schema Ru(bipy)_3^{2+} vs PPO: Vergleich der Redoxpotentiale von PPO und $\text{Ru(bipy)}_2\text{Cl}_2$ in DMF für PPO und ACN für $\text{Ru(bipy)}_3\text{Cl}_2$ gegen SCE.

Um eine Perspektive für den Einsatzbereich von PPO insbesondere für die Dehalogenierung von Aromaten aufzuzeigen, sind die Redoxpotentiale verschiedener aromatischer Verbindungen in *Abbildung 57* aufgezeigt. Diese wurden ebenfalls durch CV-Messungen bestimmt. Dazu wurde ΔG für drei Substrate berechnet.

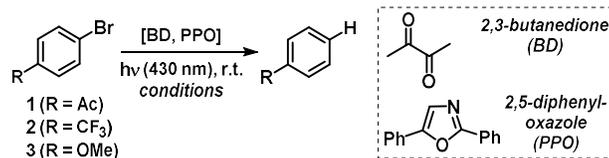


Table 2 Kinetics and thermodynamics of the SET from ¹PPO* and ³PPO* in DMF at 20°C.

S ^a	K _{SV} ^b	10 ¹⁰ k _q ^c	Q/F/isc ^d	E _{red} ^e	ΔG _{ET} (S ₁) ^f	ΔG _{ET} (T ₁) ^f
1	18.0	1.3	33/56/11	-1.83	-7	+22
2	2.5	0.18	7/79/14	-2.42	+6	+36
3	0.4	0.03	1/84/15	-2.84	+16	+46

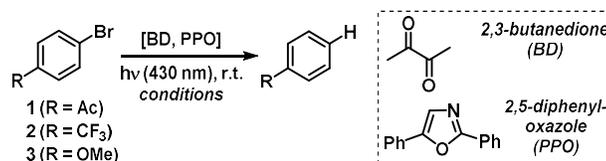
^a Substrate (= quencher); ^b Stern-Volmer constant in M⁻¹; ^c ¹PPO* quenching rate constant k_q in M⁻¹s⁻¹; ^d relative contribution of quenching (Q), fluorescence (F), inter-system crossing (isc) pathways to ¹PPO* deactivation in %; ^e reduction potential of quenchers **1-3** vs. SCE in V; ^f free energy of SET from ¹PPO* (S₁) or ³PPO* (T₁) calculated from eq. 5 in kcal mol⁻¹.

Tabelle 4: Darstellung der Stern-Vollmer Konstante K_{SV} und Ratenkonstanten k_q mit der die verschiedenen Substrate den S₁ von PPO löschen, gefolgt von den Anteilen der möglichen Reaktionspfade (Q – Löschen, F – Fluoreszenz und ISC), dem Redoxpotential der Substrate und der Freien Energien des Elektronentransfers aus S₁ und T₁. Tabelle aus Publikation übernommen [105].

Wie sich der Tabelle entnehmen lässt, stellt 4-Bromacetophenon den Grenzfall für die Reduktion durch PPO im S₁-Zustand dar. Die Abschätzung der Gibbsschen freien Enthalpie liefert noch leicht negative Werte. Die Reaktion erscheint also durchaus plausibel. Vergleicht man dies mit Ru(bipy)₃²⁺; bei dem das entsprechende Potential -0,87 V ist (vs. -1.89 V bei PPO), so zeigt sich, dass mit Ru(bipy)₃²⁺ definitiv keine Redoxreaktion zu erwarten wäre. Die beiden anderen Verbindungen mit Trifluormethyl- und Methoxy-Substituenten liefern positive Werte für ΔG und laufen vermutlich nicht selbstständig ab.

4.1.2.5. Photokatalytische Dehalogenierung mit dem S1 von PPO

Um den möglichen Einsatz von BA und PPO als Photokatalysator zu demonstrieren, muss gezeigt werden, dass tatsächlich durch Energie oder Elektronenübertrag von einem PPO Molekül im S1 Zustand eine energetisch anspruchsvolle Reaktion ermöglicht wird. Die hier gewählte Reaktion ist die Dehalogenierung aromatischer Systeme. Die Testsubstanzen waren verschiedene Chlor- oder Brom- substituierte aromatische Verbindungen. Die folgende Tabelle gibt einen Überblick der Verbindungen und deren Verhalten. Es werden hier nur Brom-substituierte Aromaten berücksichtigt, da Chlor in keinem Fall abgespalten werden konnte. Von den ausgewählten Aromaten ist 4-Bromacetophenon am leichtesten zu reduzieren und Bromanisol am schwersten. Damit kann eine grobe Einschätzung der Kapazitäten des Systems vorgenommen werden. Die Anregung des Systems erfolgt dabei mit Laserpulsen (15 mJ, 430 nm). Dies ist aufgrund der nichtlinearen Intensitätsabhängigkeit der Upconversion nötig. Auf die Anwendbarkeit kontinuierlicher Belichtung mit LEDs wird später noch eingegangen. Hier sei nur kurz angemerkt, dass es zu keinem Zeitpunkt möglich war, einen Umsatz mit konventionellen Belichtungsmethoden nachzuweisen.



Entry	Substrate	Solvent	t [min]	Selectivity [%] ^b
1 ^c	1	DMF	30	0 (0)
2	1	DMF	10	48 (13)
3	1	DMF	30	88 (19)
4 ^d	1	DMF	60	70 (26)
5	1	acetonitrile	30	41 (7)
6	2	DMF	30	71 (6)
7	3	DMF	30	0 (0)

^a Conditions: 10 mM [Substrate], 40 mM [BD], 13 mM [PPO], under N₂; irradiation with pulsed Nd:YAG laser at 430 nm; ^b conversion [%] in parentheses; calculated from quantitative GC-FID vs. internal *n*-pentadecane; ^c irradiation with blue LED (450 nm, 3.8 W); ^d after 30 min irradiation addition of another 40 mM BD and irradiation for 30 min.

Tabelle 5: Zusammenfassung der Testreaktionen zur Dehalogenierung verschiedener Arylbromid-Verbindungen. Die getesteten Verbindungen sind dem Substituenten R nach von 1 nach 3 zunehmend schwerer zu reduzieren. Tabelle aus Publikation übernommen ^[105]

Wie aus der Tabelle zu entnehmen ist, zeigen erst ausreichend aktivierte Br-Verbindungen ein effektives Quenching des S₁ von PPO. Chlorverbindungen und auch Brombenzol oder Bromanisol zeigen keine Reaktion unter den gewählten Bedingungen. Die eigentliche Lebensdauer der PPO Moleküle im S₁ kann im vorliegenden Fall nicht bestimmt werden. Da die Moleküle im S₁ beständig aus dem T₁ durch TTA erzeugt werden, liegt hier kein synchronisierter Start des Zerfalls mehr vor. Auch der Einsatz von Techniken mit höherer Zeitauflösung kann hier nicht zum Erfolg führen. Regt man PPO direkt an, verhindert der starke Überlapp des Absorptions- und Emissionsspektrums von 4-Bromacetophenon und PPO und die relativ hohe notwendige Konzentration eine direkte Messung der Fluoreszenzlebensdauer von PPO.

Deswegen wird hier die verzögerte Fluoreszenz des PPO bei verschiedenen Konzentrationen der möglichen Substrate gemessen. Dabei sollte eine Abnahme der Intensität festzustellen sein.

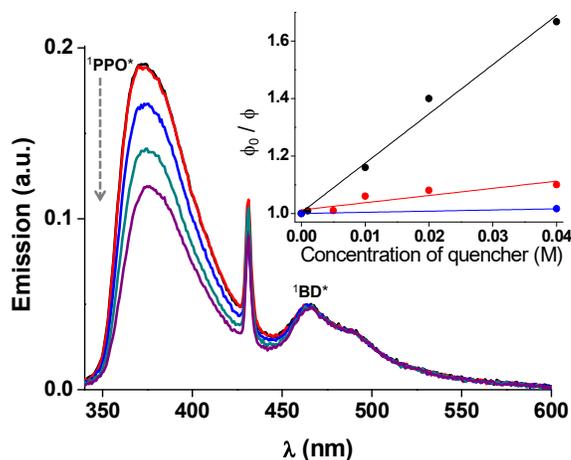


Abbildung 58: Abnahme der Fluoreszenzintensität mit steigender Substratkonzentration.

S ^[a]	K _{SV} ^[b]	10 ¹⁰ k _q ^[c]	Q/F/ISC ^[d]	E _{red} ^[e]	ΔG _{ET} (S ₁) ^[f]	ΔG _{ET} (T ₁) ^[f]
1	18.0	1.3	33/56/11	-1.83	-7	+22
2	2.5	0.18	7/79/14	-2.42	+6	+36
3	0.4	0.03	1/84/15	-2.84	+16	+46

[a] Substrate (=quencher); [b] Stern-Volmer constant in M⁻¹; [c] ¹PPO* quenching rate constant k_q in M⁻¹s⁻¹; [d] relative contribution of quenching (Q), fluorescence (F), intersystem crossing (ISC) pathways to ¹PPO* deactivation in %; [e] reduction potential of quenchers 1–3 versus SCE in eV; [f] free energy of SET from ¹PPO* (S₁) or ³PPO* (T₁) calculated from Equation (5) in kcal mol⁻¹.

Tabelle 6: Aus Stern Volmer Auftragung ermittelte Konstanten K_{SV}/k_q für das Löschen des PPO S₁. Außerdem ist die Verteilung auf die verschiedenen Reaktionswege (Q/F/ISC), das Redoxpotential des Substrats, sowie ΔG für die Reaktion aus Singulett und Triplett von PPO angegeben. Tabelle aus Publikation übernommen.^[105]

Die Lebensdauer sollte jedoch unverändert bleiben. Dies wird weiterhin durch parallele Messungen der Transienten Absorption bestätigt. So kann gezeigt werden, dass weder die angeregten Zustände des Sensitizers noch des Triplets von PPO gelöscht werden. Da man weiterhin einen Filtereffekt anhand des Absorptionsspektrums des Quenchers ausschließen kann, zeigt dies eindeutig das Löschen des S₁ von PPO durch 4-Bromacetophenon und andere halogenierte

Aromaten. Ein einfacher Stern-Volmer-Plot der integralen Fluoreszenz gegen die Konzentration an Quencher liefert, in Verbindung mit der separat gemessenen Lebensdauer des S_1 von PPO (1,37 ns) in reiner Lösung, die Ratenkonstante für das Quenching.

Die Emissionsmessungen zeigen bereits, dass eine Löschung der Fluoreszenz stattfindet. Wie zuvor beschrieben, sollte dies nicht zu einer Veränderung der Lebensdauer der verzögerten Fluoreszenz führen. Die Messung der Transienten Absorption des PPO Triplett bestätigt dies weiterhin.

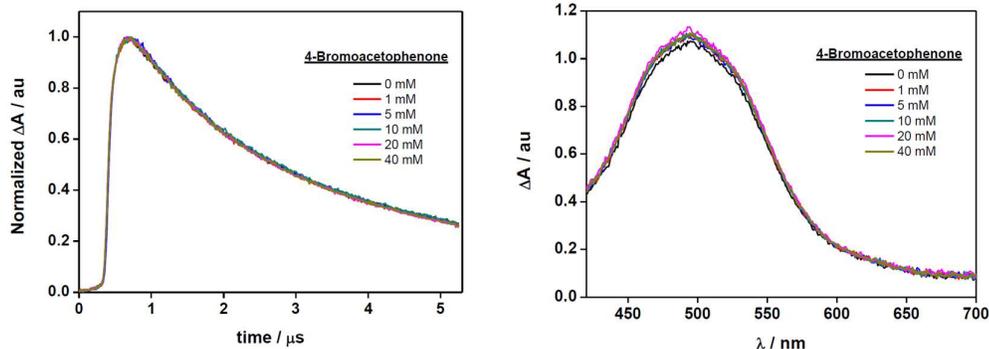


Abbildung 59: Spektrum und Zeitverlauf der TA des PPO Triplett, als Schnitte durch die Datenmatrix bei 500 nm bzw. 0.6 μ s nach dem Anregungspuls. Abbildung aus Publikation übernommen^[105]

Die Transiente Absorption zeigt aber auch keine Veränderung in der Zahl ihrer Komponenten oder der beteiligten Spektren, in An oder Abwesenheit von 4-Bromacetophenone. Dies kann entweder daran liegen, dass keine ausreichend langlebige Spezies durch die Reaktion des Substrats mit dem PPO S_1 erzeugt wird, die erzeugte Spezies im betrachteten Spektralbereich keine signifikante Absorbanz aufweist oder die Menge zu gering ist, um eine Beobachtung zu ermöglichen. Betrachtet man die Kinetik und Effizienz der BA/PPO Upconversion, so ist festzustellen, dass bei dem Prozess nur eine geringe Ausbeute an PPO S_1 entsteht.

Die durch den Löschvorgang erzeugte Spezies erreicht hier ca. 0,5% der Konzentration des Triplets von PPO. Dies ergibt sich aus der in einem vorhergehenden Abschnitt berechneten Konzentration an verfügbaren S_1 des PPO sowie der Ratenkonstante des Löschvorgangs mit 4-Bromacetophenon im Vergleich zur Fluoreszenzlebensdauer des PPO. Es ist daher grundsätzlich nicht zu erwarten, dass der weitere Reaktionsweg allein mit transienten Absorptionsmessungen zu verfolgen ist.

Wie bereits in Tabelle 5 angedeutet, liefern, neben transienten Messungen, auch Belichtungsreihen gekoppelt mit GC/FID Messungen verwertbare Ergebnisse. Dabei zeigt sich, dass die gewünschte Dehalogenierung tatsächlich stattfindet, und sowohl das Katalysatorsystem als auch Licht notwendig sind. Nur in dieser Kombination wird das Substrat umgesetzt und das gewünschte Produkt erzeugt. Eine weitere Aussage über den genaueren Ablauf der Reaktion lässt sich damit aber noch nicht treffen.

Anhand der gegebenen Daten lässt sich dennoch die Plausibilität der zwei wahrscheinlichsten Reaktionsmechanismen überprüfen. Diese beiden Mechanismen sind entweder Elektronen- oder Energietransfer vom S_1 des PPO zum Substrat. Die Plausibilität des Elektronentransfers wurde bereits durch die Messung der Redoxpotentiale des PPO und der Abschätzung der Redoxpotentiale des S_1 Zustands mit der Rehm-Weller Gleichung gezeigt. Im Vergleich dazu kann die Möglichkeit eines Energietransfers mit dem nicht vorhandenen Überlapp der Fluoreszenz von PPO und der Absorption von 4-Bromacetophenon ausgeschlossen werden. Ebenso kann der Energietransfer aus dem Triplett von PPO sowohl experimentell als auch anhand der Energie des T_1 (53 kcal mol^{-1}) ausgeschlossen werden^[110].

Geht man also von einem Elektronentransfer von PPO auf das Substrat aus, so muss es einen Prozess geben, in dem PPO^+ wieder reduziert wird. Weiterhin ist bekannt,

dass 4-Bromacetophenon nach Übertragung eines Elektrons in Br^- und ein Benzaldehyd-Radikal zerfällt^[111]. Das Benzylradikal muss nun weiterhin ein Wasserstoffatom aufnehmen, um zum per GC nachgewiesenen Endprodukt zu werden. Die plausibelste Quelle für dieses Wasserstoffatom ist das Lösungsmittel DMF. Dieses wird dabei zum Radikal und kann durch PPO^+ oxidiert werden. Das oxidierte DMF wiederum wird durch H_2O hydrolysiert und bildet dabei flüchtige Produkte^[112]. Damit ist der katalytische Zyklus abgeschlossen. Der gesamte Kreislauf wird in *Abbildung 60* dargestellt.

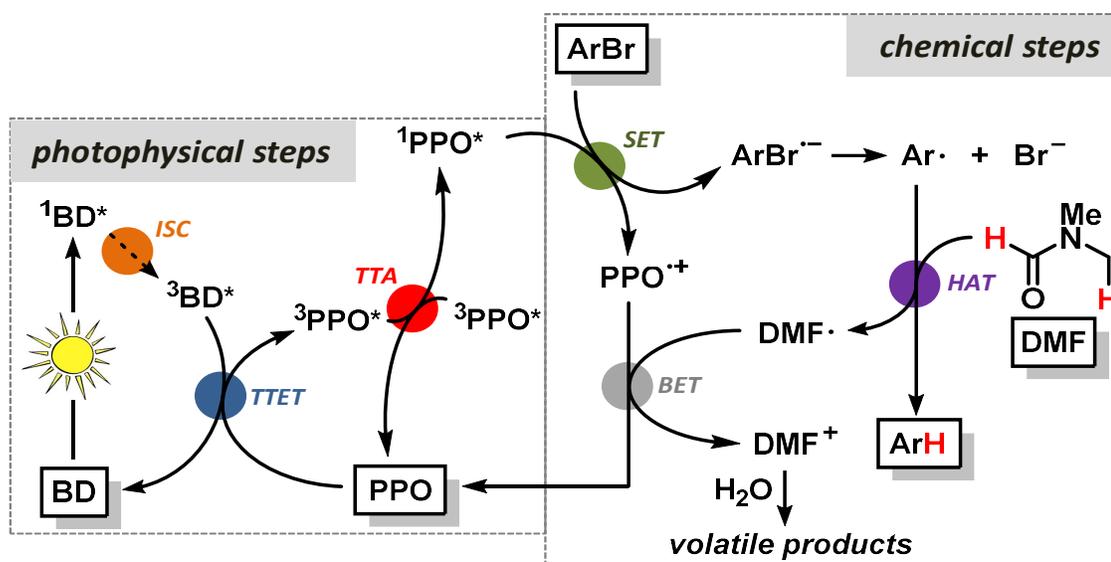


Abbildung 60: Möglicher Mechanismus für die Dehalogenierung eines Arylbromids mit dem BA-PPO-System. Nach durchlaufen des Upconversion-Prozesses überträgt PPO ein Elektron auf ArBr. Das dabei erzeugte Kation zerfällt in ein Aryl-Radikal und ein Bromidanion. Das Aryl-Radikal abstrahiert ein Wasserstoffatom von DMF, welches wiederum vom PPO-Radikal-Kation oxidiert wird. Damit ist der Zyklus geschlossen und DMF kommt effektiv als Lösungsmittel und Opfersubstrat zum Einsatz. Abbildung aus Publikation übernommen^[105]

4.1.2.6. Alternative Sensitizer und Annihilatoren

Das hier hauptsächlich untersuchte System greift auf einen Laserfarbstoff als Annihilator zurück. Diese Wahl ist für Upconversion Systeme naheliegend, da diese

Farbstoffe zwei attraktive Eigenschaften aufweisen: Zum einen die Stabilität unter Belichtung mit sehr hohen Intensitäten und zum anderen eine hohe Fluoreszenzquantenausbeute. Daher wurde ein kurzes Screening mit verfügbaren Laserfarbstoffen als alternativen Annihilatoren und BA als Sensitizer durchgeführt. Die Farbstoffe und die Ergebnisse der Untersuchung sind kurz in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

Farbstoff	Verzögerte Fluoreszenz	Anmerkung
PTP	-	
Butyl-PBD	-	
PBBO	380 nm	Struktur eng mit PPO verwandt
DPS	-	
BIBuQ	-	
Furan2	-	
DMQ	-	

Tabelle 7: Überblick der als Annihilatoren getesteten Laserfarbstoffe.

Es ist festzustellen, dass nur der strukturell mit PPO verwandte Farbstoff PBBO eine klar erkennbare verzögerte Fluoreszenz aufweist. Diese ist erwartungsgemäß der von PPO sehr ähnlich. Die anderen Farbstoffe zeigen bei Betrachtung der Transienten Absorption auch kein Quenching des BA Triplett, es ist daher davon auszugehen, dass der Triplett-Triplett-Energie-Transfer nicht stattfindet. Insbesondere, da für einige der Farbstoffe wie DMQ bekannt ist, dass diese als Annihilator eingesetzt werden können.

Neben den Annihilatoren gibt es auch für die Sensitizer einige naheliegende Testkandidaten. Dabei handelt es sich um das dem BA verwandte Benzil, das bei ähnlicher Triplett-Energie ebenfalls eine Quantenausbeute von ca. 1 aufweist. Außerdem werden die Kreuzkombinationen der hier untersuchten Systeme BA/PPO

und AO/DMA untersucht. Anstelle von AO wurde noch Eosin Y als Sensitizer getestet. Die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengefasst.

Sensitizer	Annihilator	
	PPO	DMA
Eosin Y	-	+
AO	-	+
BA	+	-
Benzil	+	+

Tabelle 8: Darstellungen der möglichen Kombinationen von Sensitizern und Annihilatoren. Ein + markiert Kombinationen bei denen Upconversion beobachtet werden konnte.

Es zeigt sich, dass BA durch Benzil ersetzt werden kann, was zu einem leichten Anstieg der Ausbeute führt. AO ist nicht geeignet BA zu ersetzen und führt in Verbindung mit PPO zu keiner verzögerten Fluoreszenz. Eosin zeigt mit DMA verzögerte Fluoreszenz, jedoch mit erheblich geringerer Effizienz als AO. Man würde erwarten, dass BA energetisch in der Lage ist Energie auf DMA zu übertragen, in einem entsprechenden Versuch konnte jedoch keine verzögerte Fluoreszenz beobachtet werden. Damit ist im Wesentlichen nur das System mit Benzil und PPO interessanter als die ursprünglich benutzten Verbindungen. Dieses erweist sich als ebenfalls stabil und liefert eine leicht erhöhte Ausbeute.

4.1.3. Zwischenfazit

Es konnte gezeigt werden, dass 4-Bromacetophenon mithilfe von sichtbarem Licht, BA und PPO dehalogeniert werden kann. Diese Reaktion kann mit gewöhnlichen photokatalytischen Systemen und sichtbarem Licht nicht realisiert werden. Das zentrale Element dieser Photokatalyse ist ein auf TTA basierender Upconversion-Prozess, gefolgt von einem Elektronentransfer aus dem so bevölkerten S_1 des PPO. Während dieses System aufgrund seiner niedrigen Effizienz (0.58%) der Upconversion auf sehr hohe Anregungsintensitäten angewiesen ist, kann erwartet werden, dass optimierte Systeme (Literaturwerte bis und teilweise über 20%) auch mit intensiver LED Beleuchtung kombiniert werden können. Es zeigt sich, dass die Beurteilung dieser Effizienz nicht den üblichen Methoden für Upconversion Systeme folgen muss. Anstelle dessen ist vor allem die Ausbeute an Annihilator-Molekülen im S_1 Zustand entscheidend, nicht ob diese tatsächlich Licht emittieren. Zusammenfassend wird eine Methode demonstriert, mit der eine energetisch anspruchsvolle Dehalogenierung auf schonende Weise ohne Einsatz von UV-Strahlung durchgeführt werden kann.

4.2. Untersuchung der Upconversion in Vesikeln

4.2.1. Experimentalteil

Diphenylanthracen (DPA) wurde von TCI Chemicals bezogen, Platin Octaethylporphyrin (PtOEP) von Sigma Aldrich. Beide Substanzen wurden wie geliefert benutzt. 9-Brom-10-phenylanthracen, amphiphiles Tris(bipyridine)Ruthenium(II), DPA-COOH und DPA-PEG wurden von Mischal Poznik synthetisiert. Die Lipide wurden von Avanti Polar Lipids Inc. bezogen. Alle Proben wurden von Mischal Poznik für die Messungen angesetzt. Sämtliche Proben sind dabei in Wasser (Milli-Q) gelöst und durch Einleiten von Stickstoff für 15 Minuten entgast.

UV-VIS-Spektren und Emissionsspektren von DPA (0,06 mmol/L) in Wasser, Methanol und DOPC-Vesikeln wurden von Mischal Poznik aufgenommen.

Zeitaufgelöste Emissionsmessungen wurden von DOPC-Vesikeln (0,92 mmol/L), DMPC- und DSPC-Vesikeln (ca. 0,95 mmol/L) aufgenommen. Dabei waren die Vesikellösungen jeweils einer Kombination aus amphiphilen Tris(bipyridine)Ruthenium(II) (0,01 mmol/L) und DPA, DPA-COOH oder DPA-PEG (0,04 mmol/L) beladen, oder mit PtOEP (0,01 mmol/L) und DPA (0,04 mmol/L).

Die Messung mit DOPC-Vesikeln (0,89-0,97 mmol/L) und Tris(bipyridine)Ruthenium(II) und DPA wurde in der Konzentration von DPA variiert (2,4,6,8 und 10% der DOPC-Konzentration von ca. 1 mmol/L).

Eine Probe mit DOPC-Vesikeln (0,93 mmol/L), Tris(bipyridine)Ruthenium(II) (0,01 mmol/L) und DPA (0,06 mmol/L) wurde in 5 Schritten mit Wasser verdünnt und

dabei in relativen (zur Ausgangskonzentration) Konzentrationen von 1; 0,8; 0,6; 0,5 und 0,4 vermessen.

Außerdem wurden zeitaufgelöste Messungen von PtOEP (0.01 mmol/L) und DMA (0.04 mmol/L) sowie Tris(bipyridine)Ruthenium(II) (0.01 mmol/L) und DMA (0.04 mmol/L) in Methanol aufgenommen,

4.2.2. Diskussion

4.2.2.1. Aufbau des Systems

Die hier untersuchten Systeme bestehen aus Lipiddoppelmembranen, die sich durch Selbstassemblierung in wässrigen Lösungen herstellen lassen. Das verwendete Lipid ist primär DOCP, daneben werden noch DSPC und DMPC für einige Experimente verwendet. Es handelt sich dabei um Phospholipide (PC) wobei CP bei DOCP anzeigt, dass die Phosphocholin-Gruppe invertiert ist. Der erste Teil der Bezeichnung steht jeweils für Di-Oleoyloxy (DO, 17C, eine Doppelbindung), Di-Stearoyl (DC, 17C) und Di-Myristoyl (DM, 13C). Die Lipide unterscheiden sich in ihrer Phasenübergangstemperatur und der Ladungsanordnung der Kopfgruppe (PC/CP). Das Upconversion-System selbst besteht aus PtOEP und einem amphiphilen Derivat von tris-(bipyridine)ruthenium als Sensitizer. Die Sensitizer sind bereits bekannt^{[113],[114]}. Dabei lagert sich PtOEP im Inneren der Doppelschicht ein und der Ruthenium-Komplex lagert sich an der Oberfläche an. Bei den Annihilatoren handelt es sich um DPA, sowie DPA-COOH und DPA-PEG, wobei sich die letzteren beiden außen an der Lipidmembran anlagern, während DPA in der Membran eingebunden wird^{[94],[115]}.

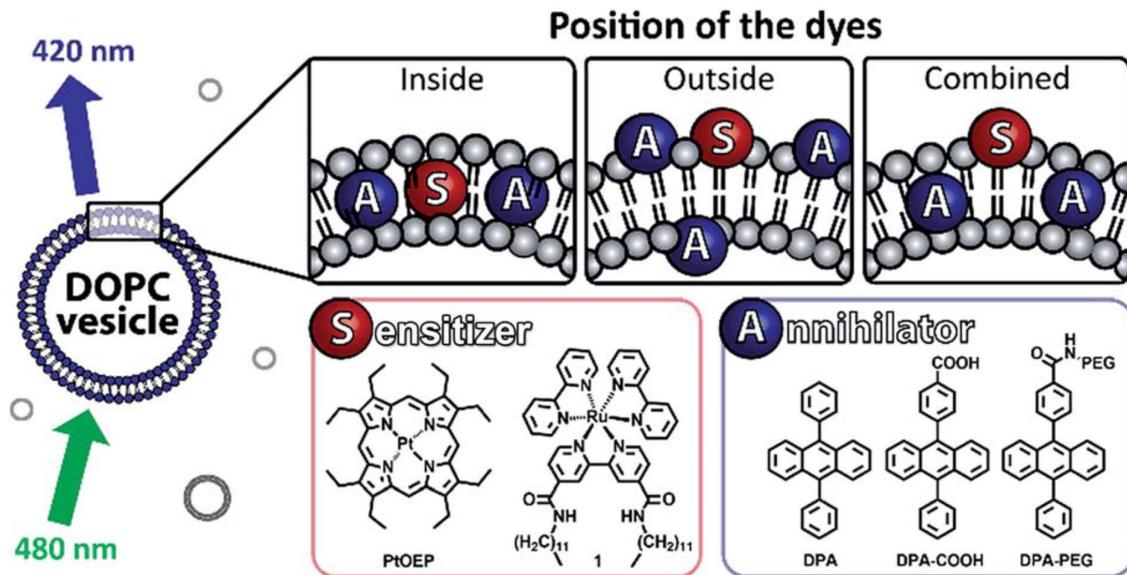


Abbildung 61: Überblick der verwendeten Farbstoffe und der Position die sie in der Doppelmembran einnehmen. Abbildung aus Publikation übernommen^[116].

PtOEP ist ein bekannter Sensitizer und wurde in der Gruppe von Prof. König bereits unter Einlagerung in DOPC-Vesikel benutzt. Dabei bildet es stabile Vesikel mit verschiedenen Lipiden. DPA ist ebenfalls als Annihilator bekannt, die verwandte, 9,10-methylierte Form von Anthracen wurde auch im ersten Abschnitt verwendet. Hier sind bekanntermaßen beide Sensitizer zum Triplett-Triplett-Energietransfer auf DPA fähig. So kann die Position und Art des Sensitizers verändert werden, ohne den Annihilator zu wechseln. Außerdem bildet DPA keine Excimere und dimerisiert auch nicht nach Anregung. Die Vesikel wurden nach bekannten Verfahren von Michal Poznik hergestellt. Der Anteil von Sensitizer und Annihilator ist dabei nicht höher als 11 mol% bezogen auf alle Moleküle die das Vesikel aufbauen. Alle Vesikellösungen wurden jeweils frisch hergestellt, wobei die Vesikellösungen innerhalb von 24 Stunden keine Zerfallserscheinungen aufwiesen.

4.2.2.2. In der Doppelmembran

Benutzt man PtOEP und DPA, lagern sich beide in einer DOPC-Doppelmembran ein. Dabei zeigt sich in transienten Messungen nach Anregung bei 530 nm über einen Zeitbereich von 50 μs die typische Fluoreszenz von DPA. Die Intensität steigt in den ersten 5 μs nach der Anregung an, um schließlich mit einer Lebensdauer von rund 15 μs wieder abzufallen. Der initiale Anstieg dürfte dabei auf den Energietransfer vom Triplet des Sensitizers auf den Triplet des Annihilators zurückzuführen sein. Die Quantenausbeute der TTA ist hier sehr klein, was durch den Vergleich mit den Messungen aus dem ersten Abschnitt dieses Kapitels klar wird. Dabei wurden unter weitestgehend gleichen Messbedingungen, was Absorbanz der Lösung, Anregungsintensität und Geometrie des Versuchsaufbaus angeht, ähnliche Photonenzählraten gemessen. Entsprechend kann auch hier die Quantenausbeute kaum über 0,58% liegen. Unter diesen Umständen ist es vertretbar, den Beitrag der TTA zur Lebensdauer des Triplets von DPA zu vernachlässigen.

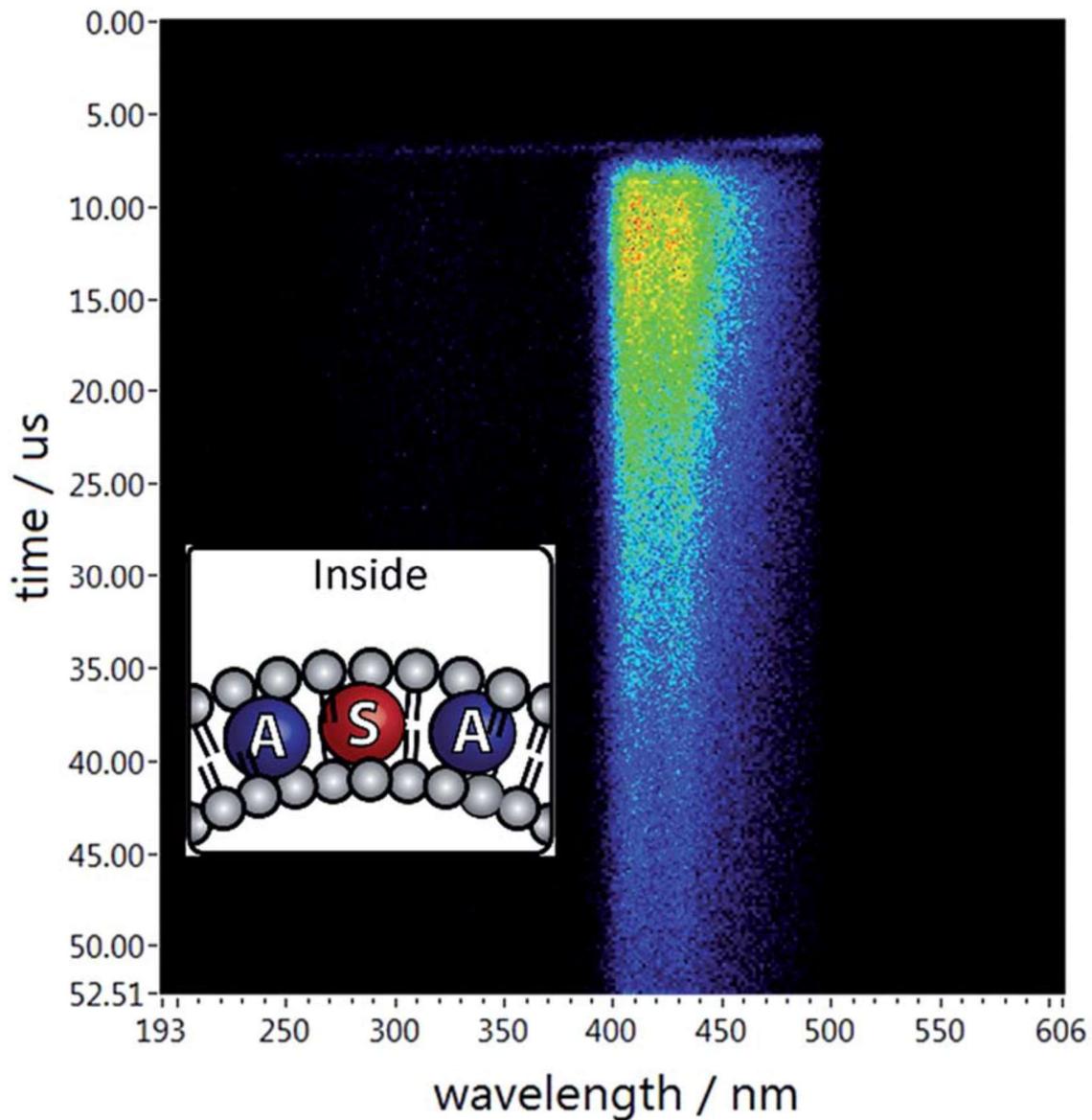


Abbildung 62: Beispiel der verzögerten Emission von DPA, wenn sowohl DPA (0.06 mM) als auch PtOep (0.02 mM) in der Doppelmembran eines DOPC Vesikel in wässriger Lösung (0.92 mM) eingelagert sind. Abbildung aus Publikation übernommen^[116].

So kann ein recht simples Reaktionsmodell aufgestellt werden, in dem das Abklingen des Triplets des Sensitizers durch eine einfache Exponentialfunktion beschrieben wird. Dabei werden alle spontanen Zerfallsprozesse zu einer Ratenkonstante zusammengefasst und mit der des Energietransfers auf DPA summiert. Der

Energietransfer kann hier als Prozess pseudo erster Ordnung betrachtet werden. A_0 ist die Startkonzentration an DPA. Damit ergibt sich folgende Gleichung:

$$c_s(t) = c_s(0)\exp(-k_1t); \quad k_1 = k_s + k_{ET}[A]_0$$

Das zeitliche Verhalten des Triplets von DPA kann folgendermaßen beschrieben werden:

$$\frac{dc_A}{dt} = k_{ET}[A]_0c_s - k_Ac_A - k_{TTA}c_A^2$$

Wie zuvor begründet kann der letzte Term hier vernachlässigt werden, da er nicht erheblich zum Zerfall des Triplets beiträgt. Folglich ist die Lösung der Gleichung eine Summe zweier Exponentialfunktionen:

$$c_A(t) = \frac{k_{ET}[A]_0}{k_1 - k_A} (\exp(-k_A t) - \exp(-k_1 t))$$

Der zeitliche Verlauf der verzögerten Fluoreszenz hängt nun vom Quadrat der Konzentration des Triplets ab und ist gegeben durch (k_{TTA} geht dabei nur als Faktor ein):

$$T(t) = \Phi_F k_{TTA} c_A^2$$

Dabei ist Φ_F die Quantenausbeute der Fluoreszenz. Die Lebensdauer des eigentlich erzeugten Singulett von DPA muss hier nicht weiter berücksichtigt werden, da die Emission im Vergleich zu allen anderen Prozessen praktisch instantan stattfindet. Die in *Abbildung 62* dargestellte Datenmatrix hat den Rang 1, sofern man das Streulicht des Anregungspulses ignoriert. Daher kann der über alle Wellenlängen summierte zeitliche Verlauf der Emission mit obigem Modell gefittet werden, wobei man die Ratenkonstante $k_1 = 1.04 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ und $k_A = 4,63 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ erhält.

4.2.2.3. Sensitizer an der Oberfläche der Membran

Setzt man den in *Abbildung 61* mit 1 bezeichneten amphiphilen Sensitizer ein, ist zu erwarten, dass er sich an der Oberfläche der Lipid-Doppelschicht anlagert. Vergleicht man Lösungen von DPA und 1 in Wasser, Methanol und einer wässrigen Lösung von DOPC-Vesikeln, so zeigen sich deutliche Unterschiede. DPA zeigt eine um über 50% verringerte Absorbanz in den Vesikeln im Vergleich zu Methanol, was auf die Bildung von Aggregaten schließen lässt. Verringert man die relative Konzentration an DPA in den Vesikeln, so ergibt sich ein Maximum der Absorbanz und auch Emission für 4 mol% an DPA. Bei Konzentrationen von über 4 mol% verändert sich auch das Emissionspektrum von DPA, wie in *Abbildung 63* zu sehen ist.

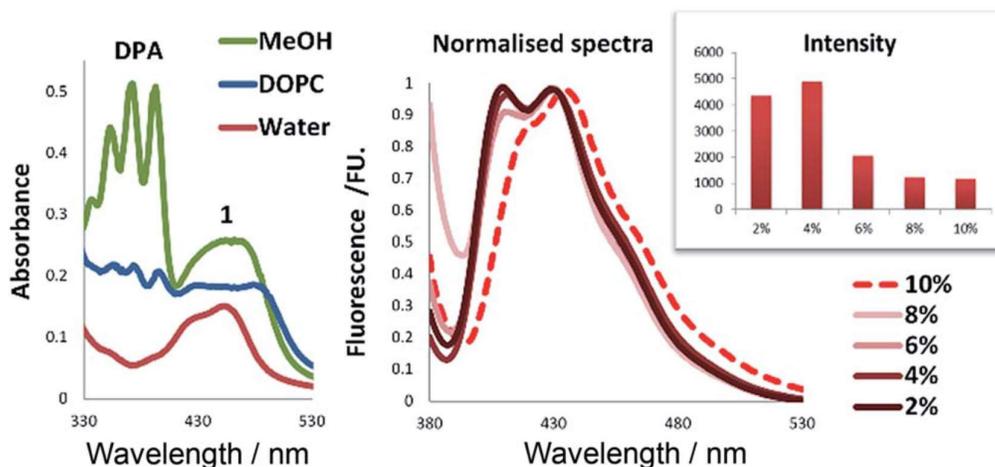


Abbildung 63: Links: UV-Vis Spektrum von DPA (0.06 mM) und 1 (0.02mM) in Methanol, aq. DOPC (0.92 mM) und Wasser. DPA ist in Wasser nahezu unlöslich es zeigt sich nur die Bande von 1. Rechts: Spektrum der DPA-Fluoreszenz bei verschiedenen relativen Konzentrationen an DPA (2 – 10 mol%) ($\lambda_{ex} = 374$ nm) in aq. DOPC (0.89-0.97 mM) und Intensität der Emission von 390 nm bis 580 nm summiert. Abbildung aus Publikation übernommen^[116].

Werden die Vesikel durch Verdünnung mit Methanol (4:1) zum Platzen gebracht, so stellt sich die in Methanol für die gegebene Konzentration zu erwartende Fluoreszenzintensität ein. Die Aggregate, die sich in der Membran gebildet haben, lösen sich also wieder auf. Der Sensitizer weist ebenfalls eine Veränderung des Absorptionsspektrums in den Vesikeln, im Vergleich zu Methanol, auf, auch wenn diese nicht gleichermaßen ausgeprägt ist. (siehe *Abbildung 63*). Dennoch zeigt sich für die Intensität der verzögerten Fluoreszenz in der wässrigen DOPC-Lösung eine höhere Intensität als in Alkohol. In rein wässriger Lösung ohne DOPC hingegen zeigt sich aufgrund der Unlöslichkeit von DPA keine verzögerte Fluoreszenz.

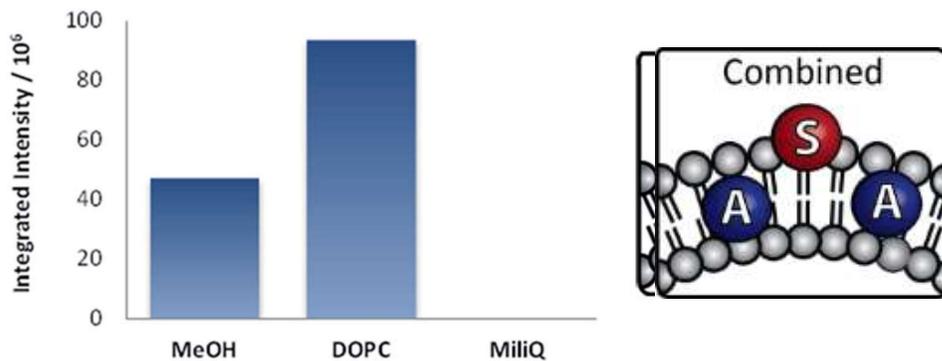


Abbildung 64: Intensität der verzögerten Fluoreszenz von Lösungen die DPA (0.06 mM) und 1 (0.02 mM) enthalten. MiliQ(H₂O). Abbildung aus Publikation übernommen^[116].

Diese erhöhte Ausbeute ist auf die erhöhte lokale Konzentration aller Komponenten zurückzuführen. Variiert man die Konzentration von DPA in den Vesikeln, so zeigt sich wie zuvor bei der direkten Emission von DPA eine Erhöhung der TTA-Quantenausbeute mit einem Maximum bei 4 mol%. Dies ist zu erwarten, da für die Effizienz der TTA allein die Konzentration an Sensitizer Molekülen im Tripletts entscheidend ist.

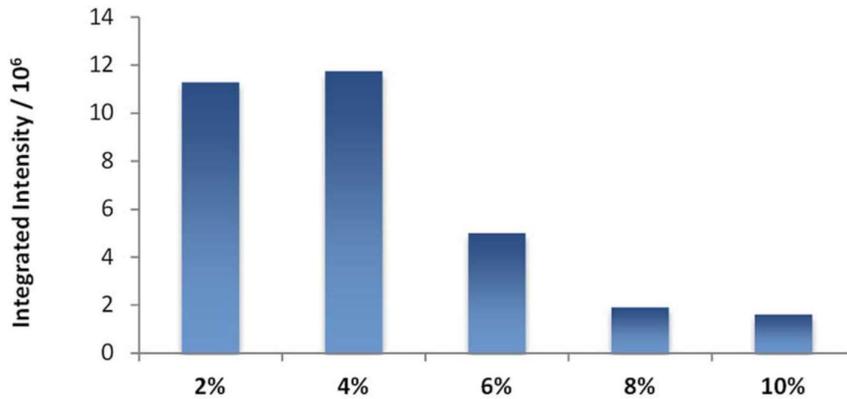


Abbildung 65: Abhängigkeit der Intensität der verzögerten Fluoreszenz von der relativen Konzentration an DPA (2 – 10 mol%) in Anwesenheit von 1 (0.01 mM). Abbildung aus Publikation übernommen^[116].

4.2.2.4. Alle Komponenten auf der Vesikeloberfläche

In der Erwartung, dass eine Verringerung des Abstandes zwischen Sensitizer und Annihilator zu einer Beschleunigung des Energietransfers und damit einer Erhöhung der Quantenausbeute führt, wurde versucht, den Annihilator ebenfalls auf der Außenseite der Doppelmembran anzulagern. Dazu wurde DPA von Michal Poznik mit kleinen polaren Gruppen (DPA-COOH und DPA-PEG) modifiziert, die zu einer Einlagerung an der Oberfläche führen sollten.

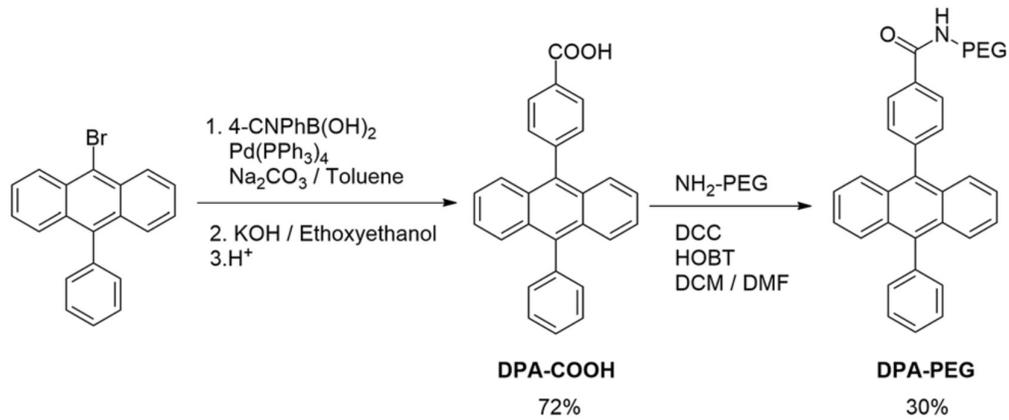


Abbildung 66: Synthese von DPA-COOH und DPA-PEG. Abbildung aus Publikation übernommen^[116].

Die modifizierten Verbindungen bilden unter gleichen Bedingungen wie zuvor bei DPA stabile Vesikel. Unter gleichen Bedingungen zeigt sich eine Zunahme der Fluoreszenzintensität gegenüber dem System mit DPA.

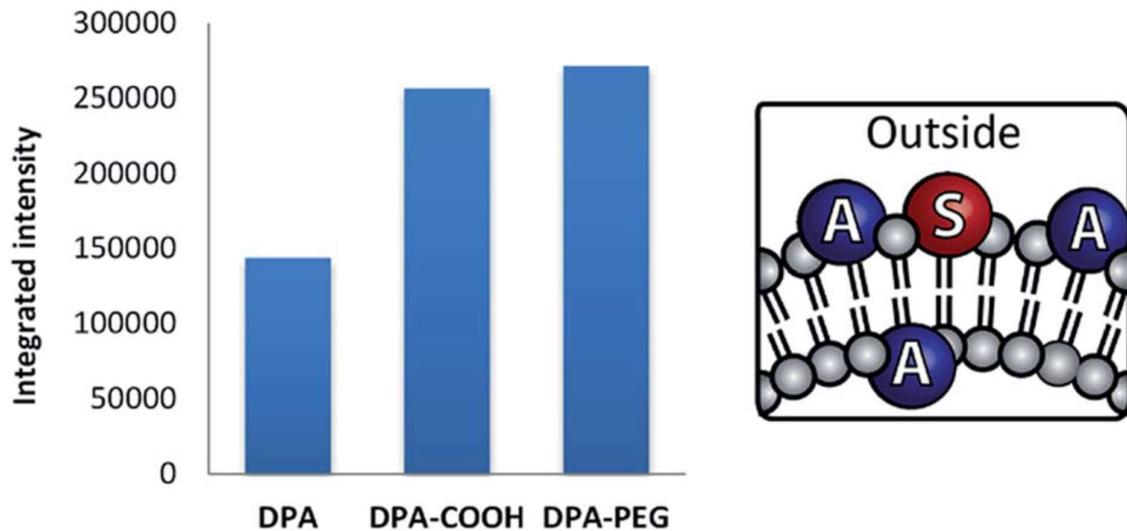


Abbildung 67: Intensität der verzögerten Fluoreszenz mit verschiedenen DPA-Derivaten (0.06mM) in Gegenwart von 1 (0.02 mM) in aq. DOPC (0.92 mM). Abbildung aus Publikation übernommen^[116].

4.2.2.5. Variation des Lipids und der Temperatur

Ein entscheidender Faktor für die Geschwindigkeit einer bimolekularen Reaktion ist die Viskosität des Lösungsmittels. Verändert man das Lipid in unserem System, so ändert sich auch die Mobilität der Membran. Die Mobilität ist ebenfalls abhängig von der Temperatur, insbesondere beim Übergang von der flüssigen in die Gel-Phase der Membran. Es werden drei Lipide mit unterschiedlichen Übergangstemperaturen (T_m) getestet. Zum einen DOPC ($T_m = -17^\circ\text{C}$), zum anderen DSPC ($T_m = 55^\circ\text{C}$) und schließlich DMPC ($T_m = 24^\circ\text{C}$)^[117]. Dabei zeigt sich für DMPC nur geringe und für DSPC keine verzögerte Fluoreszenz. Gemäß der Phasenübergangstemperaturen ist DSPC bei Raumtemperatur fest, was die Mobilität von Sensitizer und Annihilator einschränkt. Außerdem ist bekannt, dass es in festen Membranen zur Phasentrennung und damit zu einer Aggregation von Molekülen auf der Membranoberfläche kommt^[118]. Entsprechende Effekte würde man auch für das Innere der Membran erwarten.

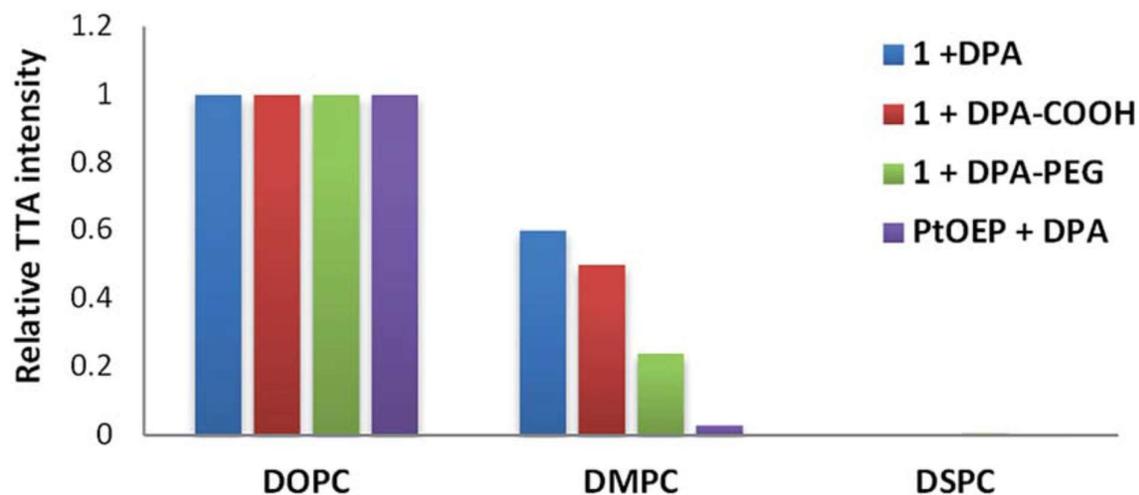


Abbildung 68: Relative Intensität der verzögerten Fluoreszenz. Die Intensität für ein System in DOPC wurde dabei auf 1 normiert und die Messungen in den anderen Lipiden wurden dabei auf die jeweilige Messung in DOPC referenziert. Die Konzentration an Sensitizer (0.04 mM), 1/PtOEP (0.01 mM) und Lipid (0.95 mM) waren dabei in allen Fällen gleich. Abbildung aus Publikation übernommen^[116].

Bei DMPC ist die Temperatur sehr nahe am Phasenübergang und die Membran sollte daher mobiler sein. Es kommt aber auch hier zu einer erheblichen Verringerung der Quantenausbeute und ebenfalls zu einer Veränderung des Fluoreszenzspektrums. Diese Veränderungen ähneln denen von DPA in DOPC bei hoher Konzentration. Höchst wahrscheinlich bildet DPA in DSPC ebenfalls Aggregate. Damit zeigt sich, dass eine flüssige Membran notwendig für einen effizienten TTA-Prozess ist.

4.2.2.6. Effekte der Verdünnung

Einer der hier beobachteten Effekte ist die Erhöhung der lokalen Konzentration der Komponenten des TTA-Systems. Wenn alle Komponenten des Systems ausschließlich in den Vesikeln eingelagert sind oder an diese gebunden sind, sollte sich die lokale Konzentration dieser Moleküle nicht verändern, wenn die Lösung verdünnt wird. Entsprechend ist auch keine Veränderung der Effizienz des Systems zu erwarten, und die beobachtete Intensität der verzögerten Fluoreszenz sollte sich linear mit der Konzentration ändern.

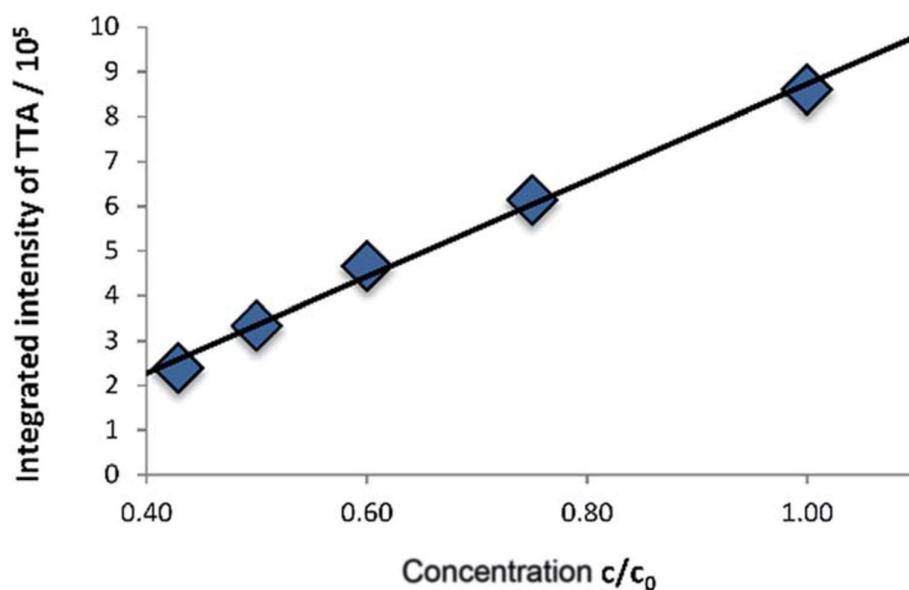


Abbildung 69: Integrierte Intensität der verzögerten Fluoreszenz abhängig von der relativen Verdünnung der initial (DOPC 0,93 mM, DPA 0,06 mM, 1 0.01 mM) eingesetzten Lösung. Die Ausgangslösung wurde dabei durch Zugabe von H₂O verdünnt. Abbildung aus Publikation übernommen^[116].

Weiterhin sollte sich das zeitliche Verhalten der Probe nicht mit der Konzentration verändern. Dies erweist sich auch bei den hier durchgeführten Messungen. Dabei wurden die Ratenkonstanten k_1 im Bereich von 4,99 bis 5,20 x 10⁴ s⁻¹ und k_A im

Bereich von 1.44 bis $1.62 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ ermittelt. Dieses Verhalten ist ein Beweis für die Lokalisierung von Sensitizer und Annihilator in bzw. an der Doppelmembran.

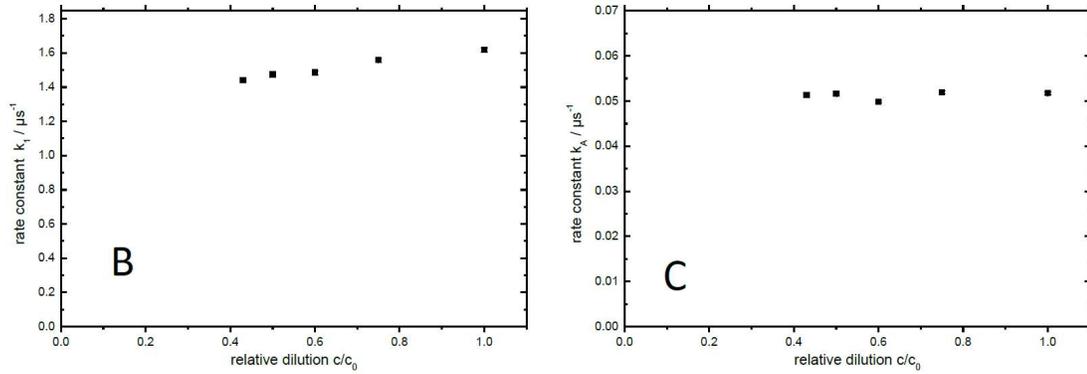


Abbildung 70: Vergleich der Ratenkonstanten k_1 (rechts) und k_2 bei verschiedenen relativen Verdünnungen der Ausgangslösung. Beide Ratenkonstanten zeigen keine deutliche Konzentrationsabhängigkeit. Abbildung aus Publikation übernommen (Supporting Information)^[116].

4.2.3. Zwischenfazit

Es können DOPC Vesikel hergestellt werden, die durch Einlagerung von Farbstoffen an verschiedenen Positionen der Lipiddoppelschicht Upconversion durch TTA zeigen. Dabei werden drei verschiedene Annihilatoren und zwei verschiedene Sensitizer benutzt. Die Vesikel sind stabil und zeigen verzögerte Fluoreszenz mit der näherungsweise zweifachen Intensität einer Methanol Lösung der freien Komponenten ohne Lipide. Die Intensität konnte durch Verringerung der Konzentration der Komponenten weiter optimiert werden. Die Fluidität der Membran erweist sich dabei als einer der entscheidenden Faktoren für die Upconversion und zeigt gleichzeitig, dass sich diese nicht in fixen Mikrokristallen abspielt, sondern die Mobilität der einzelnen Komponenten essenziell ist. Durch die lineare Abhängigkeit der Emissionsintensität von der Vesikelkonzentration eines solchen Systems, erscheinen auch Anwendungen mit niedrigen Konzentrationen praktikabel. Auch in wässrigen Systemen können damit Verbindungen zum Einsatz kommen, die selbst nicht wasserlöslich sind.

4.3. OLED-Emitter als alternative Sensitizer und

Katalysatoren

4.3.1. Experimentalteil

MPL122 wurde von Dr. Mataranga-Popa zur Verfügung gestellt. Fluoreszenz und Phosphoreszenzmessungen bei rt. und 70 K wurden von ebenfalls Dr. Mataranga-Popa durchgeführt und für diese Arbeit zur Verfügung gestellt. CV-Messungen an MPL122 in ACN wurden von Regina Hoheisl am Lehrstuhl von Prof. König durchgeführt.

Absorptionsmessungen mit MPL122 in ACN wurden bei Konzentration von $1 \cdot 10^{-5}$, $5 \cdot 10^{-5}$, $1 \cdot 10^{-4}$, $5 \cdot 10^{-4}$ und $1 \cdot 10^{-3}$ mol/L aufgenommen.

Transiente Absorptionsmessungen an MPL122 in ACN wurden bei Konzentration an MPL122 von 0,13 mmol/L (420 nm Anregung) oder 0.25 mmol/L (430 nm Anregung) durchgeführt. Dabei wurden Messungen, an Luft und nach Entgasung mit Stickstoff (15 min) oder FPT (6 Zyklen) durchgeführt. Weitere N₂-entgaste Messungen wurden unter Zusatz von TNM (100 mmol/L), CCl₄ (100 mmol/L), TEA (100 mmol/L), 1,2,4,5-*tetra*-Brombenzol (50 mmol/L) Iodbenzol (50 mol/L) und 4-Bromacetophenon (50 mmol/L).

Die zeitaufgelöste Emission und Absorbanz von Proben mit MPL122 (0.25 mmol/L) wurde in Gegenwart der Laserfarbstoffe PTP, Butyl-PBD, PBBO, PPO, DPS, BIBuQ, Furan2 und DMQ (100 mmol/L) in ACN, Hexan und Dioxan gemessen.

MPL122 (0.182 mmol/L) wurde in Anwesenheit von Benzil (50 mmol/L) und TEA (je einmal 0 und 100 mmol/L TEA), sowie in Anwesenheit von 4-Bromacetophenon

(50 mmol/L) und TEA (je einmal 0 und 100 mmol/L TEA) mit einer 450 nm LED (3 W) belichtet und anschließend der Umsatz an Benzil bzw. 4-Bromacetophenon per GC-FID (Lehrstuhl König) gemessen.

MPL122 (0.182 mmol/L) wurde in Anwesenheit von pMBA (15 mmol/L) für 3 h mit einer 450 nm LED (3 W) belichtet. Dabei wurde alle 5 Minuten ein UV-VIS-Spektrum aufgenommen.

4.3.2. Diskussion

4.3.2.1. Attraktivität von TADF-Substanzen

Eine notwendige Eigenschaft von Substanzen, die TADF zeigen, ist der geringe energetische Abstand von T_1 zu S_1 . Diese Eigenschaft ist auch für TTA-Upconversion-Systeme von entscheidender Bedeutung, da der Abstand einen Energieverlust in diesem Prozess darstellt und damit ein begrenzender Faktor für den Anti-Stokes-Shift ist, der mit einem System erzielt werden kann. Eine andere Anwendung, bei der es von Bedeutung ist, möglichst viel von der eingesetzten Energie zu Verfügung zu haben, ist die Photokatalyse, falls deren Mechanismus vom Triplett-Zustand des Katalysators ausgeht. Es ist wünschenswert, möglichst viel Energie für Elektronen- oder Energietransfers zur Verfügung zu haben, um die Spaltung stärkerer Bindungen zu ermöglichen.

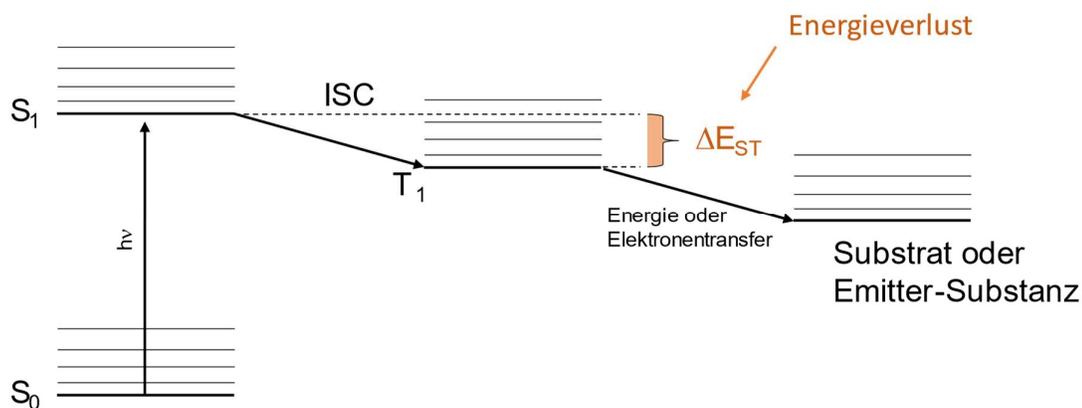


Abbildung 71: Darstellung der relevanten Energieabstände, die für TTA und Photokatalyse aus dem Triplett-Zustand von Interesse sind.

4.3.2.2. Charakterisierung der Emitter-Substanzen

Der erste Schritt in der Untersuchung der von Dr. Larisa Mataranga-Popa zur Verfügung gestellten Substanzen, die ursprünglich als OLED-Emitter entwickelt wurden, stellt die Charakterisierung der photophysikalischen Parameter dar, sofern dies für die weitere Untersuchung nötig und noch nicht von Dr. Mataranga-Popa durchgeführt wurde. Die hauptsächlich untersuchte Substanz ist MPL122. Dabei handelt es sich um ein tertiäres Amin, an das ein Chinoxalin sowie zwei *tert*-butylbenzole gebunden sind.

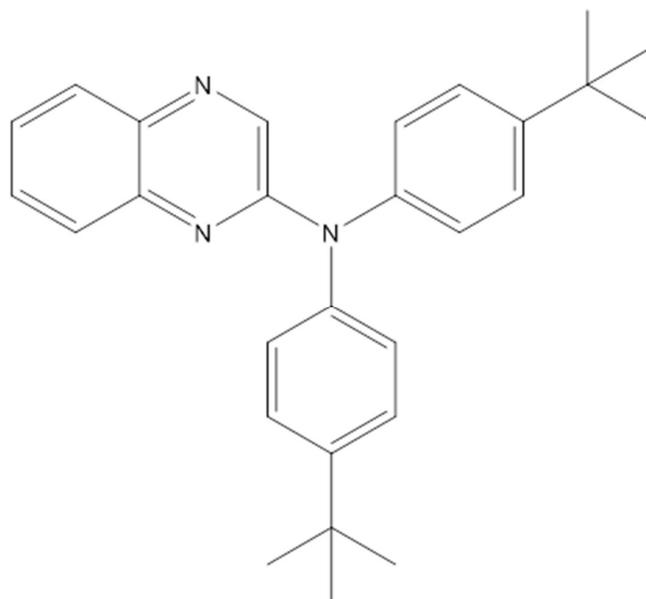


Abbildung 72: Strukturformel von MPL122 mit dem sich dieser Abschnitt hauptsächlich beschäftigt.

MPL122 löst sich gut in den üblicherweise für Synthesen benutzen Lösungsmitteln wie ACN, MeOH, DMSO, DMF und Toluol. Die Substanz ist in ACN bei

Raumtemperatur über den Zeitraum von einer Woche stabil, unter Belichtung bei 420 nm und 30 mJ zeigt sich eine Abnahme der optischen Dichte von 1% nach 2500 Anregungszyklen. An Tageslicht zeigt sich nach mehreren Stunden keine Veränderung. Dies ist eine gute Voraussetzung für den Einsatz als Photokatalysator. MPL122 weist eine Absorptionsbande bei 390 nm auf, deren abfallende Flanke sich bis über 450 nm in den sichtbaren Bereich erstreckt. Der Extinktionskoeffizient (Abbildung 73) fällt dabei von ca. 7000 $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ bei 400 nm zu rund 500 $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ bei 450 nm ab.

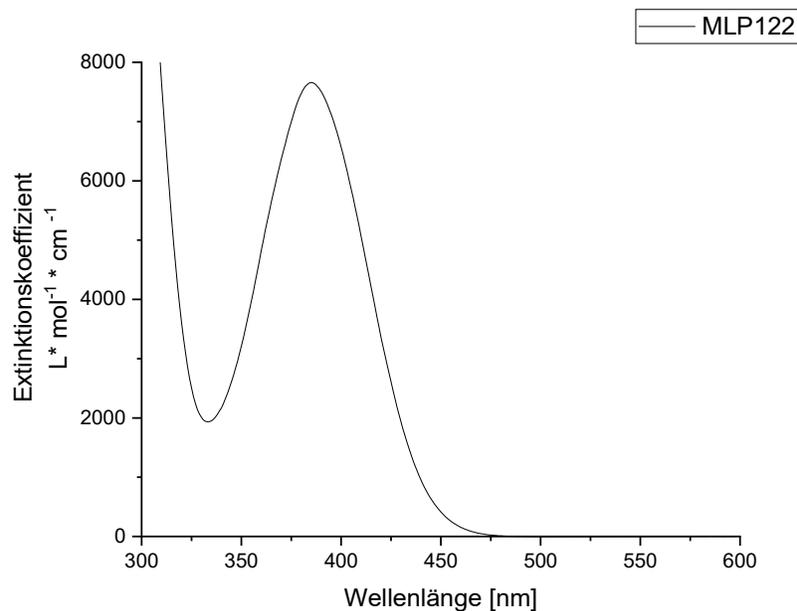


Abbildung 73: Spektrum von MPL122 in Einheiten des Extinktionskoeffizienten. Die langwellige Flanke des Spektrums erstreckt sich in den sichtbaren Spektralbereich.

Dieses Spektrum stellt für den Einsatz in einem Upconversion-System ein Problem dar. Wird das System bei 450 nm angeregt, und soll es bei Wellenlängen unter 400 nm emittieren, so wird ein signifikanter Teil des emittierten Lichts wieder von

MPL122 absorbiert. Beträgt die optische Dichte bei 450 nm 0,5, so ist sie bei 400 nm bereits 7, es würde also praktisch alles emittierte Licht wieder absorbiert. Für eine Photokatalyse spielt die Emission jedoch keine Rolle. Es ist nur entscheidend, dass angeregte Moleküle zur Weiterreaktion bereitstehen. Das Spektrum deutet bereits an, dass unter Umständen hohe Konzentrationen an MPL122 nötig sind, um eine ausreichende Absorption des Anregungslichts zu gewährleisten. Die Messung des Absorptionsspektrums über einen Konzentrationsbereich von 10^{-5} bis 10^{-3} mol/L zeigt dabei eine lineare Abhängigkeit von der Konzentration an MPL122. Aus den Absorptions-, Fluoreszenz- und Phosphoreszenz-Spektren lassen sich die Energien für Singulett und Triplett abschätzen. Dazu wurden Messungen herangezogen, die bereits von Dr. Mataranga-Popa durchgeführt wurden.

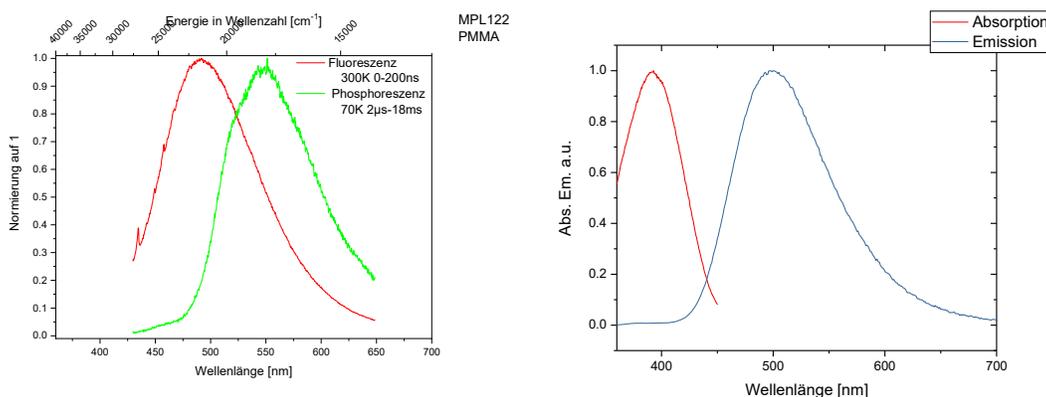


Abbildung 74: links: Fluoreszenz (rot) bei 300K und Phosphoreszenz (grün) bei 70 K von MPL122, rechts: Absorption (rot) und Fluoreszenz (blau)

Aus dem Schnittpunkt von Absorption und Emission ergibt sich eine Energie des S1 von ca. 2,81 eV, und darauf aufbauend, aus der Verschiebung von Fluoreszenz und Phosphoreszenz, eine Energie für den Triplett von 2,55 eV. Diese Werte sind relativ hoch für Photokatalysatoren, die mit sichtbarem Licht angeregt werden. Vergleichsweise liegt der Triplett von $\text{Ru}(\text{bpy})_3$ bei 2,15 eV ^[119]. Die nächsten

interessanten Werte, insbesondere für Photoredoxkatalysen, sind die Redoxpotentiale von DPO. CV-Messungen in ACN liefern hier teilweise reversible Oxidations- sowie Reduktionsvorgänge. In *Abbildung 75* ist das entsprechende CV-Diagramm dargestellt. Die Peaks 5 und 6 zeigen dabei die Reduktion von MPL122 mit $E_{1/2} = -1.81\text{V vs. SCE}$ und einem Peakabstand von 86 mV. Die Peaks 1 und 3 hingegen zeigen die Oxidation von MPL122 mit $E_{1/2} = 1.16\text{V vs. SCE}$ wobei der Abstand der Peaks hier 91 mV beträgt. Idealerweise sollte der Abstand der Peaks bei vollständiger Reversibilität 57 mV^[120] betragen, was dafür spricht, dass es sowohl für die oxidierte, als auch die reduzierte Verbindung Verlustreaktionen gibt. Der Wert 57 mV für die Trennung der Peaks bei einer reversiblen Oxidation oder Reduktion ist diffusionsbedingt. Für nicht reversible Reaktionen wird er bei hohen Scangeschwindigkeiten (V^*s^{-1}) größer.

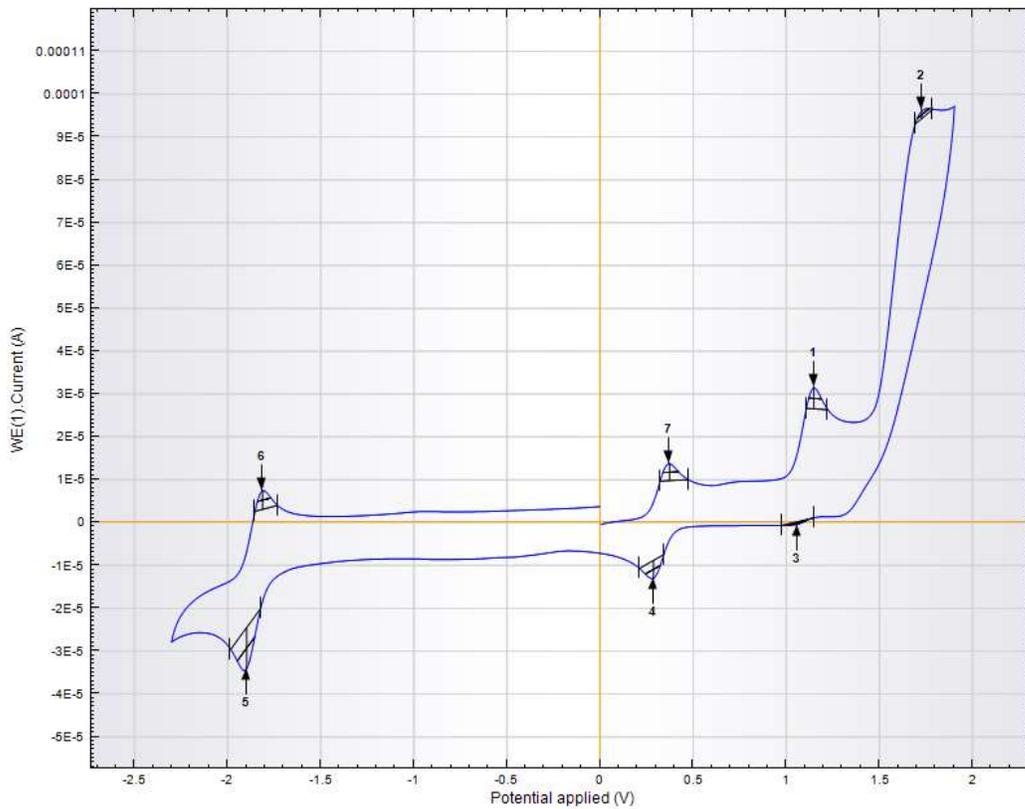


Abbildung 75: CV-Messung mit Ferrocen als interne Referenz (Peaks 7, 4 und 2). Verlauf: 0V -> 1.8V -> -2.3V -> 0V. Peak 1 und 3 stellt die Oxidation von MPL122 dar, während 5 und 6 die Reduktion darstellen. Die Redoxpotentiale sind $E_{1/2} = 1.16V$ und $E_{1/2} = -1.81V$.

Es ist aber zu bedenken, dass die Zeit, die die Substanz hier in ihrer oxidierten oder reduzierten Form verbringt, bis das angelegte Potential wieder bei der entsprechenden Spannung für die Rückreaktion angekommen ist, doch sehr lange ist (Minuten). Daher muss eine langfristige Instabilität der reduzierten oder oxidierten Form hier noch kein Problem für einen Katalysator darstellen.

Mit diesen Daten ist es möglich, die Redoxpotentiale für den Triplet von MPL122 ebenfalls abzuschätzen. *Abbildung 76* stellt dies übersichtlich in einem Diagramm dar.

Die Werte werden dabei durch Subtraktion (Oxidation) bzw. Addition (Reduktion) der Energie des Triplets auf die Redoxpotentiale gebildet.

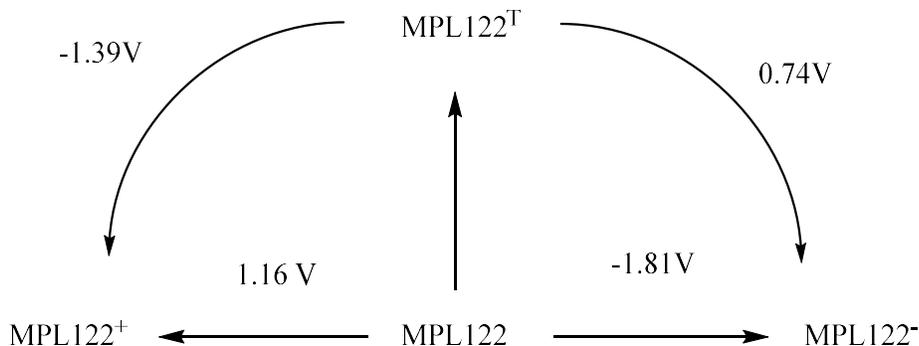


Abbildung 76: Schematische Darstellung der Redoxpotentiale von MPL122 im Grundzustand sowie im Triplett-Zustand.

Vergleicht man diese Werte mit den Redoxpotentialen von 4-Bromacetophenon, das im ersten Teil dieses Kapitels reduziert wurde, so zeigt sich, dass mit einem Potential von -1.39V für die Oxidation des MPL122 Triplett nicht damit zu rechnen ist, dass 4-Bromacetophenon reduziert werden kann. Das Redoxpotential von 4-Bromacetophenon ist -1.83V vs. SCE, jedoch in DMF gemessen, wodurch die Werte nicht ganz vergleichbar sind. Damit wäre eine Reaktion von 4-Bromacetophenon mit MPL122⁻ zumindest denkbar, da das Redoxpotential des Anions von MPL122 mit -1.81V deutlich höher liegt als das des MPL122 Triplett. Dazu müsste MPL122 im Triplett zuerst durch ein Opfersubstrat reduziert werden. Alternativ wäre ein Energietransfer denkbar.

Zentral für den Einsatz als Photokatalysator ist auch das transiente Verhalten von MPL122 bei Belichtung. MPL122 in FPT entgasten ACN zeigt bei TA Messungen mit einer Anregungswellenlänge von 430 nm eine Transiente Absorption, die durch eine Exponentialfunktion gut gefittet werden kann. Dabei ergibt sich eine Lebensdauer von $98\mu\text{s}$.

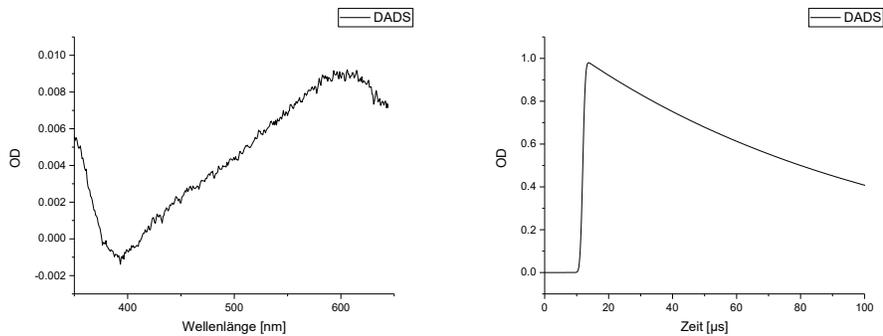


Abbildung 77: DADS eines monoexponentiellen Fits einer TA-Messung von MPL122 in ACN die durch FPT entgast wurde.

In nicht entgasten Lösungen ist keine Transiente Absorption festzustellen, zumindest nicht im μs Zeitbereich. Daher ist anzunehmen, dass in entgasten Lösungen der Triplett-Zustand von MPL122 beobachtet wird, der sonst von Sauerstoff gelöscht wird. Da das GSB vollständig zurückgeht und nur eine spektrale Komponente zu beobachten ist, sollte das absolute Spektrum des Triplets durch Addition des Grundzustandsspektrums auf das DADS zu erhalten sein. Dazu wird das im Methodenteil beschriebene Neuronale Netzwerk benutzt, um den Anteil des zu addierenden GS Spektrums zu bestimmen. Die Konzentration des Triplets direkt nach der Anregung ist damit $4.41 \times 10^{-6} \text{ mol/L} \pm 39\%$.

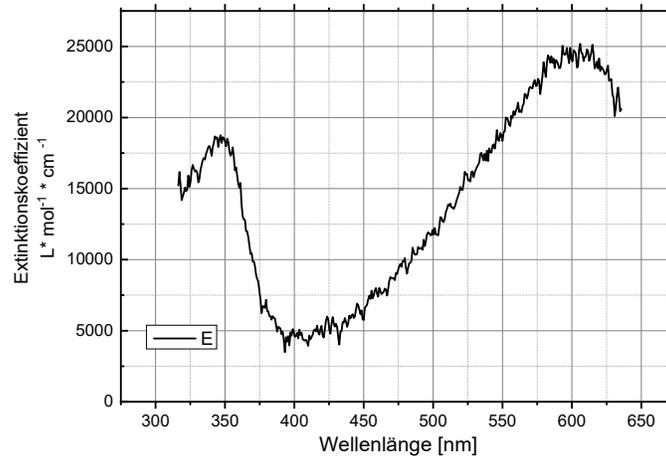


Abbildung 78: Absolutes Triplett-Spektrum durch Addition des Grundzustandes auf das DADS, wobei der Anteil des Grundzustandes mit einem Neuronalen Netzwerk bestimmt wurde.

Weiterhin kann bei Kenntnis der räumlichen und zeitlichen Intensität des Anregungspulses die Menge angeregter Moleküle abgeschätzt werden und damit schließlich die Triplett-Quantenausbeute, da die absolute Konzentration an Triplett bekannt ist. Die mit dem Powermeter und Beam Profiler bestimmte Konzentration angeregter Moleküle ist $4,01 \times 10^{-5}$ mol/L. Damit ergibt sich die Triplett-Quantenausbeute zu 11%. Ein Wert, der aber etwas unter dem von Dr. Mataranga-Popa zu 22,5 % bestimmten liegt. Dieser Wert wurde aus der Differenz der Phosphoreszenzintensität in PMMA an Sauerstoff und unter Stickstoff bestimmt.

Neben dem Verhalten von Lösungen, die nur MPL122 enthalten, werden auch Lösungen untersucht, die TEA als Reduktionsmittel, oder TNM als Oxidationsmittel enthalten. Dabei sollten die reduzierte bzw. oxidierte Form des MPL122 entstehen. Bei den Versuchen zeigt sich, dass beide Substanzen den Triplett von MPL122 löschen, wobei neue Spezies entstehen, die in beiden Fällen deutlich langlebiger sind als der Triplett von MPL122, die aber kein sehr strukturiertes Spektrum aufweisen.

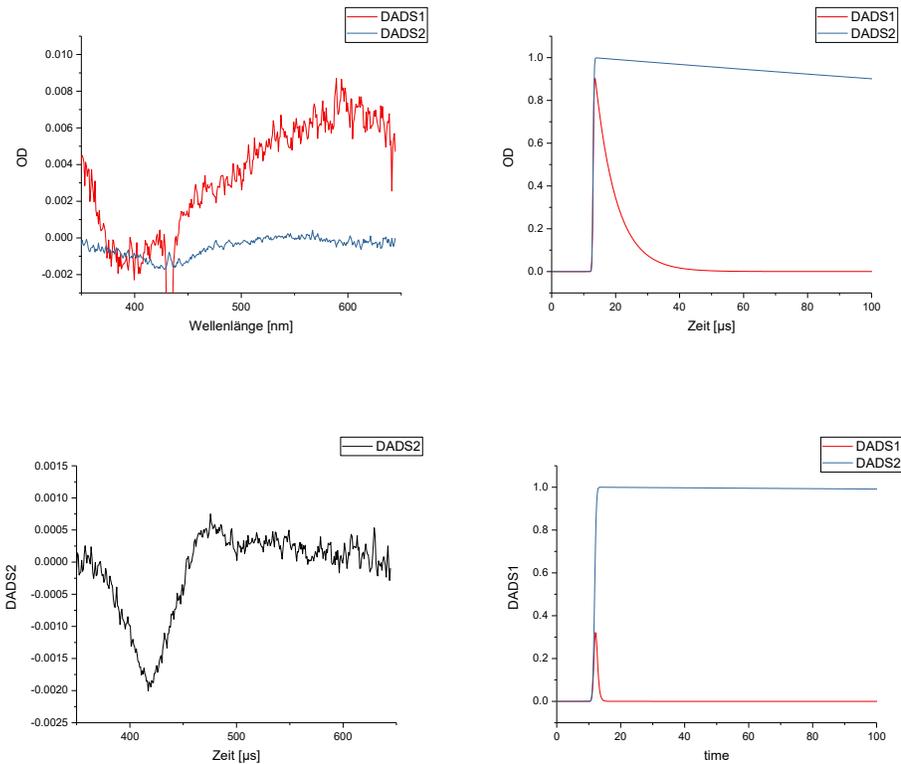


Abbildung 79: DADS und die zugehörigen Zeitverläufe, oben für eine Messung, die MPL122 sowie TEA enthielt, und unten für eine Messung mit MPL122 und TNM. Für die Lösungen mit TEA ergeben sich Lebensdauern für den Tripletts von $6.6 \mu\text{s}$ sowie $832 \mu\text{s}$ für das DADS, das vermutlich dem MPL122^- zuzuordnen ist. Aus den Messungen mit TNM konnten keine Ratenkonstanten ermittelt werden.

Beide Messungen lassen sich mit je zwei Exponentialfunktionen fitten. Dabei zeigt sich ein Löschen des MPL122 Tripletts ($t = 6.6 \mu\text{s}$) mit TEA, wobei eine langlebige Spezies entsteht ($t = 832 \mu\text{s}$). Dem zweiten Wert ist nicht viel Bedeutung zuzuweisen, da die Lebensdauer erheblich länger als das Zeitfenster der Messung ist. Sollte es sich dabei um die reduzierte Form des MPL122 handeln, so ist nach der CV-Messung damit zu rechnen, dass die Lebensdauer sogar im Bereich von einigen Sekunden liegt, sonst wäre die Bande im CV nicht teilweise reversibel.

Aus der Messung mit TNM sind dagegen keinerlei brauchbare Ratenkonstanten zu gewinnen, da das Löschen zu schnell erfolgt und das verbleibende Spektrum keinerlei Veränderungen über den Messzeitraum hinweg zeigt.

4.3.2.3. Untersuchung als Sensitizer für TTA

MPL122 zeigt sich als funktionierender Sensitizer, wenn es zusammen mit verschiedenen Substanzen eingesetzt wird, bei denen die Fähigkeit zur TTA bekannt ist. Untersucht wurden hier vor allem die Laserfarbstoffe, die auch schon im ersten Teil dieses Kapitels zum Einsatz kamen. Folgende Tabelle zeigt die eingesetzten Laserfarbstoffe und das Ergebnis der Versuche.

Farbstoff	Verzögerte Fluoreszenz	Beobachtete TA
PTP	342 nm	PTP Triplett
Butyl-PBD	-	
PBBO	380 nm	
PPO	380 nm	PPO Triplett
DPS	-	
BIBuQ	-	
Furan2	-	
DMQ	363 nm	DMQ Triplett 520, 550 nm

Tabelle 9: Übersicht der mit MPL122 als Annihilatoren getesteten Laserfarbstoffe.

Anders als die bisher untersuchten Sensitizer zeigt MPL122 auch mit DMQ und p-Terphenyl (PTP) verzögerte Fluoreszenz. Diese Systeme weisen auch einen sehr hohen Anti-Stokes-Shift auf. In der Literatur gibt es leider keinen genauen Standard, wie dieser Shift definiert ist. Häufiger anzutreffen ist der Unterschied zwischen Anregungswellenlänge und Emissionsmaximum. Dieser Methode nach schlägt das

hier vorgestellte System aus MPL122 und p-Terphenyl (0.87 eV (450 – 342 nm) zumindest den Rekordwert (0.82 eV) aus dem Mai 2016, wenn man bei 450 nm anregt. Im Fall von p-Terphenyl ist die Quantenausbeute allerdings sehr gering. Während diese hier nicht genau gemessen wurde, zeigt sich zumindest, dass die Emissionsintensität bei ähnlichen Bedingungen weit unter der des BA-PPO Systems liegt. Für das System mit DMQ und MPL122 beträgt der Anti-Stokes-Shift nach der gleichen Methode nur 0.66 eV (450 – 363 nm). Die Ausbeute ist hier ebenfalls vergleichbar mit der von BA-PPO.

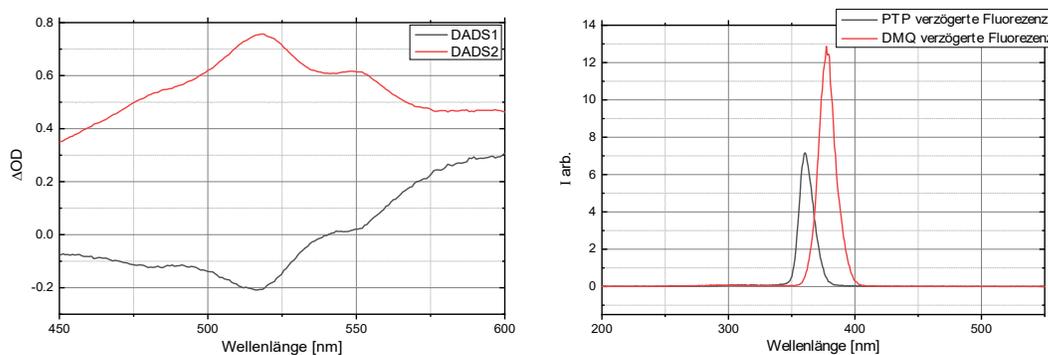


Abbildung 80: Darstellung der Triplett-Triplett-Absorption von DMQ (links) DADS1 (Triplett MPL122) DADS 2 (Triplett DMQ) die Peakstruktur um 520 nm ist für den DMQ Triplett bekannt. Rechts die Emissionsspektren von PTP und DMQ nach Anregung von MPL122 bei 430 nm.

4.3.2.4. Untersuchung als Photokatalysator

Zur anfänglichen Untersuchung der Eignung von MPL122 und einiger weiterer Testsubstanzen als Photokatalysatoren dienen einige bekannte Testreaktionen, die oxidative und reduktive Katalyse-Pfade erkunden sollen. Zum einen handelt es sich dabei um die reduktive Dehalogenierung von 4-Bromacetophenon, die Reduktion eines Aldehyds, sowie die Oxidation eines Alkohols. Die Redoxpotentiale von MPL122 lassen bereits vermuten, dass ein direkter Elektronentransfer auf 4-Bromacetophenon recht unwahrscheinlich ist. Ein Mechanismus, bei dem MPL122 zuerst von einem Opfersubstrat reduziert wird und anschließend ein Elektron auf 4-Bromacetophenon überträgt, scheint hingegen noch denkbar. Gibt man zu MPL122 4-Bromacetophenon so zeigt sich aber, dass der Triplett von MPL122 direkt von 4-Bromacetophenon gelöscht wird. Dabei zeigt sich kein neues Spektrum. Es ist also eher von einem Energietransfer auszugehen als von einem Elektronentransfer. Es entsteht auch keine neue langlebige Bande wie bei der Zugabe von TNM. Gemeinsam mit den Redoxpotentialen aus den CV-Messungen ist also hier von einem Energietransfer auszugehen. Wird eine Probe von MPL122 mit 4-Bromacetophenon nun über 3 Stunden bei 450 nm belichtet, so zeigen anschließende GC-FID-Messungen praktisch keinen Umsatz des 4-Bromacetophenons. Messungen, bei denen dieser Lösung noch TEA als Elektronendonator zugesetzt wurde zeigen, unter gleichen Bedingungen ebenfalls keinen signifikanten Umsatz des 4-Bromacetophenons. Es ist daher davon auszugehen, dass der Energietransfer von MPL122 auf 4-Bromacetophenon weder in An-, noch in Abwesenheit von TEA zu einer Dehalogenierung führt. Ebenfalls scheint das Anion von MPL122 nicht in der Lage zu sein, unter diesen Bedingungen MPL122 zu reduzieren. *Tabelle 10* zeigt die verschiedenen Reaktionsbedingungen und die Ergebnisse der GC und TA-Messungen.

Substrat	Transiente Absorption	GC-Umsatz
Iodbenzol	Keine Auswirkung	-
1,2,4,5-tetrabrombenzol	Keine Auswirkung	-
4-Bromoacetophenon	Löschen des MPL122-T ₁	Kein Umsatz
Benzil	Nicht auswertbar	Nicht auswertbar

Tabelle 10: Übersicht der mit MPL122 als Photokatalysator getesteten Substrate und deren per GC bestimmten Umsatz. Sowie die Auswirkung der Substrate auf TA-Messungen im Vergleich zu reinem MPL122.

Interessanterweise zeigten auch leichter zu reduzierende Systeme wie 4-Iodacetophenon oder 1,2,4,5-tetrabrombenzol keinen Einfluss auf die Lebensdauer des MPL122 Triplett in TA-Messungen, so dass hier weder von einem Energie- noch einem Elektronentransfer ausgegangen werden kann. Damit wurden die Versuche zur Dehalogenierung von Aromaten mit MPL122 als nicht erfolgreich eingestellt.

Die Reduktion von Benzil, die photokatalytisch mit Ru(bpy)₃Cl₂ durchgeführt werden kann, dessen Redoxverhalten dem von MPL122 ähnlich ist, konnte bisher nicht klar bewertet werden, da bei den Messungen mit einer 440 nm LED ebenfalls Benzil selbst angeregt wird. Zudem läuft die Reaktion auch in Abwesenheit des Katalysators ab. Der Katalysator bewirkt hier nur eine Verlangsamung der Reaktionsgeschwindigkeit, was durch den Filtereffekt von MPL122 erklärt werden kann. Mit MPL122 in der Probelösung ergibt sich nach 3 Stunden Belichtung ein Umsatz von ca. 20% in Abwesenheit von MPL122 hingegen ca 36%. Damit ergibt sich die Schlussfolgerung, dass die Reaktion bei direkter Anregung des Benzil schneller abläuft als sie über MPL122 katalysiert werden könnte. Es ist insgesamt nicht klar, ob MPL122 die Reaktion überhaupt katalysiert.

Die Oxidation von pMBA ist eine Reaktion, die mit MPL122 katalysiert werden kann. Dabei lässt sich das erzeugte Aldehyd durch seine Absorbanz bei 325 nm verfolgen. Aus dem Absorptionsspektren lässt sich schließen, dass ein signifikanter Teil des Alkohols (15 mmol/L) zum Aldehyd umgesetzt wird. Da diese Menge weit über der des zugesetzten MPL122 (182 $\mu\text{mol/L}$) liegt, muss es sich also tatsächlich um eine photokatalytische Reaktion handeln. Dennoch zeigt sich auch, dass die Absorbanz von MPL122 abnimmt.

4.3.3. Zwischenfazit

Während die ersten Messdaten, wie UV-Vis-Spektrum, Redoxpotentiale und Triplettlebensdauer sowie die thermische und photochemische Stabilität von MPL122 vielversprechend sind, zeigt sich bei den ersten Versuchen als Photokatalysator ein gemischtes Bild. Die untersuchten Beispielreaktionen zur Dehalogenierung und Reduktion zeigen sich trotz der vielversprechenden Redoxpotentiale als ungeeignet. Nur die Oxidation von MBA ist erfolgreich mit MPL122 zu katalysieren. Der Einsatz von MPL122 als Sensitizer für die Upconversion erscheint dagegen vielversprechend. In Verbindung mit DMQ lässt sich ein Anti-Stokes-Shift erzielen, der zu den höchsten bisher bekannten zählt. Leider machen der spektrale Überlapp von Absorption und Emission des Systems hohe Quantenausbeuten unmöglich.

Letztendlich stellt MPL122 einen kleinen, aber vielversprechenden Einblick in die Erkundung von OLED-Emittern und insbesondere TADF-Substanzen als Photokatalysatoren und Sensitizer für TTA-Upconversion dar. Diese kurze Untersuchung zeigt das Potential dieses Ansatzes, wenn sie auch noch keine praktische Anwendung aufzeigt.

4.4. Beobachtung der Europiumfluoreszenz in einem modifizierten BA-PPO-System

4.4.1. Experimententeil

Der PPO-Europium-Komplex (20 mg) wurde von Prof. Song aus Dalian zur Verfügung gestellt. Die erhaltene Probe konnte nur teilweise in DMSO gelöst werden. Die nichtlöslichen Feststoffe wurden abfiltriert, die Konzentration der Lösung ist daher nicht genau bekannt, kann aber durch Vergleich der Absorbanz von PPO auf ca. 8 mmol/L abgeschätzt werden. Effektiv standen etwas über 4 ml der Lösung zur Verfügung. Alle Messungen wurden daher mit derselben Probe durchgeführt. Die Anregungswellenlänge war bei allen Messungen 430 nm. Es wurde die pure Lösung nach Entgasen mit FPT (6 Zyklen) vermessen. Danach wurde 40 mmol/L BA zugegeben und die Lösung ohne Entgasen und nach Entgasen mit FPT-vermessen. Es wurde jeweils zuerst die zeitaufgelöste Emission gemessen und anschließend die Transiente Absorption.

4.4.2. Diskussion

4.4.2.1. Kinetik des Systems:

Die Kombination eines Europium-Komplexes mit PPO durch Prof. Song, stellt eine mögliche Anwendung von TTA dar, mit der die Emission von Europium beobachtet werden kann. Dabei ist ein Europium-Kation in einen von Cyclen abgeleiteten Komplex eingebettet, welcher wiederum kovalent an ein Molekül PPO gebunden ist.

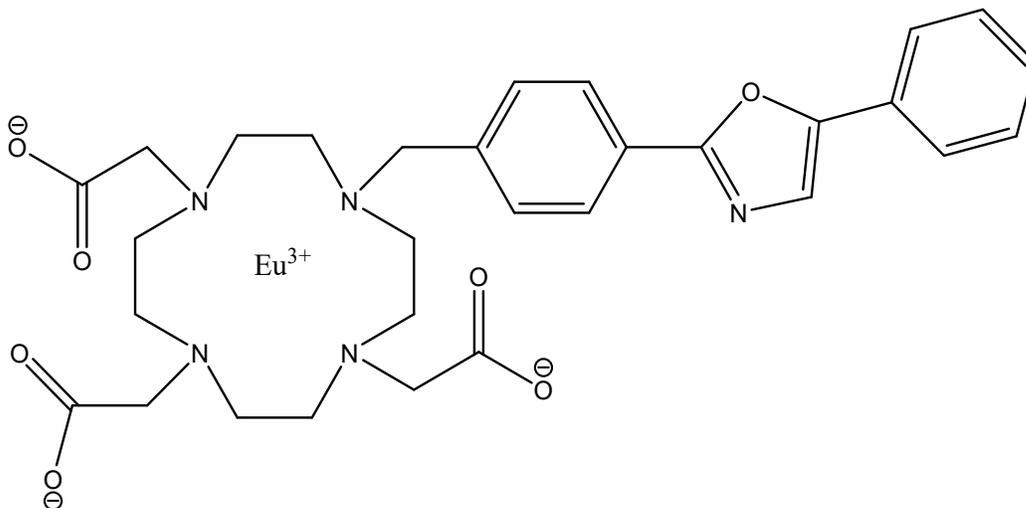


Abbildung 81: PPO-Europium-Komplex.

Die Erwartung hierbei ist, dass dieses Molekül analog zu dem im ersten Teil dieses Kapitels vorgestellten System durch TTA miteinander reagieren und schließlich die Emission des angeregten Europiums zu detektieren ist. Die Emission von Europium sollte dabei relativ langlebig und schmalbandig sein.

Regt man Lösungen des Komplexes an, denen BA zugesetzt wurde, so zeigt sich bei 610 nm die Emission des Europiums, wie sie auch in der Literatur bekannt ist^{[121][122]}.

In Abwesenheit von BA zeigt sich keine Emission. Dies ist aber aufgrund des Absorptionsspektrums des Komplexes auch nicht zu erwarten. Dabei lässt sich die Emission gut mit einer einzelnen Exponentialfunktion beschreiben, sofern man das 2 ms Zeitfenster betrachtet, wo der anfängliche Anstieg der Emission nach dem Laserpuls nicht zeitlich aufgelöst ist. Auch die bekannte Emission des PPO im UV lässt sich nicht beobachten, ebenso wenig wie irgendeine andere Emission neben der von Europium³⁺. In einem Zeitfenster von 50 μ s ist der initiale Anstieg gut zu erkennen. Mit einigen vereinfachenden Annahmen lässt sich der gesamte Verlauf der Emission relativ leicht fitten. Zunächst sei angenommen, dass das in *Abbildung 82* gezeigte Schema den Reaktionsverlauf beschreibt.

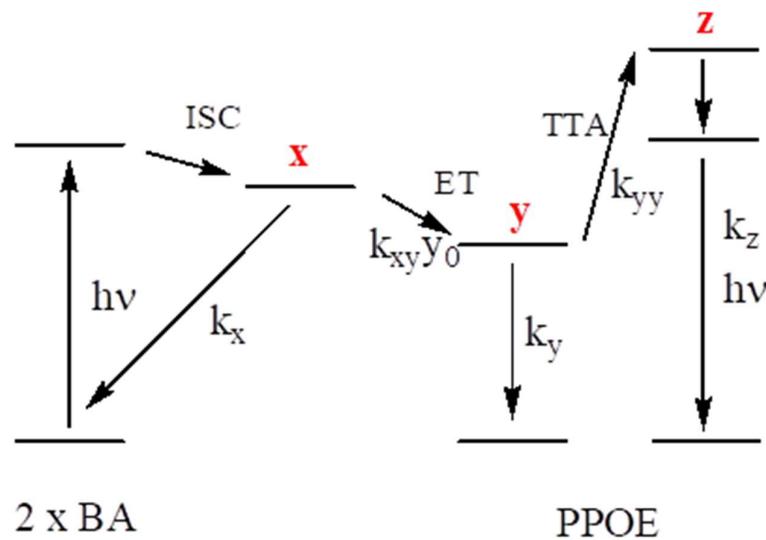


Abbildung 82: Typisches TTA-Reaktionsschema, das Ausgangspunkt für diese Untersuchung ist.

Dies ist ein typisches TTA-Upconversion Schema. Dabei wird nun angenommen, dass x monoexponentiell zerfällt, also selbst nicht in relevantem Maße durch TTA abreagiert. Weiterhin wird angenommen, dass die Lebensdauer von y ebenfalls nur durch unimolekulare Prozesse bestimmt wird. Die TTA wird also vernachlässigt. Dies ist angemessen, falls dieser Prozess langsam gegenüber dem sonstigen Zerfall des

Triplet-Zustandes ist, was hier aufgrund der niedrigen Upconversion-Quantenausbeute anzunehmen ist. Damit ergibt sich das in *Abbildung 83* mit seiner analytischen Lösung dargestellte Gleichungssystem. k_1 ist in diesen Gleichungen eine Zusammenfassung aller unimolekularen Prozesse von X und des Energietransfers auf Y, der im gegebenen Fall als Reaktion pseudo erster Ordnung aufgefasst wird, da die Konzentration an Y im Grundzustand erheblich höher als die der angeregten Moleküle X ist.

$$\frac{dx}{dt} = -k_x x - k_{xx} x^2 - k_{xy} x y_0 \quad x = x_0 e^{-k_1 t} \quad \text{mit } k_{xx} = 0$$

$$\frac{dy}{dt} = -k_y y - k_{yy} y^2 + k_{xy} x y_0 \quad y = \frac{k_{xy} y_0 x_0}{k_y - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_y t}) \quad \text{mit } k_{yy} = 0$$

$$\frac{dz}{dt} = -k_z z + k_{yy} y^2 \quad z = k_{yy} \left(\frac{k_{xy} y_0 x_0}{k_y - k_1} \right)^2 \left(\frac{e^{-2k_1 t} - e^{-k_z t}}{k_z - 2k_1} - \frac{2e^{-(k_1 + k_y)t} - e^{-k_z t}}{k_z - k_1 - k_y} + \frac{e^{-2k_y t} - e^{-k_z t}}{k_z - 2k_y} \right)$$

	Wert	Fehler
k1	0.60998 μs^{-1} (t=1,64 μs)	0.0859 μs^{-1}
ky	0.1016 μs^{-1} (t=9,84 μs)	0.00602 μs^{-1}
kz	0.01508 μs^{-1} (t=66,3 μs)	7.00E-04 μs^{-1}

Abbildung 83: Vereinfachtes DGS zum Schema in Abbildung 82. Für x und y werden dabei nur Kinetiken erster oder pseudo-erster Ordnung berücksichtigt. Dies gilt nicht für z welches vom Quadrat der Konzentration an Y abhängt. Die Tabelle unter den Formeln liefert dabei das Ergebnis des Fits der für z angegebenen Funktion an die Messdaten im 50 μs Zeitfenster.

Mit diesem Modell erhält man die in *Abbildung 83* angegebenen Ratenkonstanten. Die Ratenkonstante k_z beschreibt dabei einen Vorgang, der weit länger dauert als im Messfenster abgebildet wird. Daher dürfte die hier erhaltene Ratenkonstante wenig vertrauenswürdig sein. Da die Emissions-Lebensdauer offensichtlich aber primär von der Lebensdauer des angeregten Europium-Komplexes abhängt, sollte diese Ratenkonstante der aus dem monoexponentiellen Fit der 2 ms Messung entsprechen.

Die Transiente Absorption des Systems zeigt deutliche Ähnlichkeiten zu der des BA-PPO Systems. Die Lebensdauer für den T_1 des PPO-Europiumkomplex (PPOE) ist jedoch merklich länger als der des PPO im BA-PPO-System (9,84 μs zu 1,7 μs). Die TA lässt sich ebenfalls durch zwei Exponentialfunktionen fitten. Es ist jedoch zu bedenken, dass diese Messungen an einer stark degradierten Probe durchgeführt wurden, die bereits tausende Anregungszyklen durchlief. Dabei ergeben sich zwei Ratenkonstanten, die merklich von den zuvor gewonnenen abweichen. Es handelt sich dabei um $k_1 = 2.8 \pm 0.006 \mu\text{s}^{-1}$ und $k_y = 0.24 \pm 0,0001 \mu\text{s}^{-1}$ die angegebenen Fehler stellen dabei nur die Unsicherheit des Fits dar. Mögliche Zerfallsprodukte des Europiumkomplexes oder des BA können dabei nicht berücksichtigt werden. Auch die Spektren des Triplets des Europium-PPO-Komplexes und das von PPO ähneln sich stark wie in *Abbildung 84* gezeigt wird. Leider war mit diesen Messungen die vorhandene Probenmenge erschöpft.

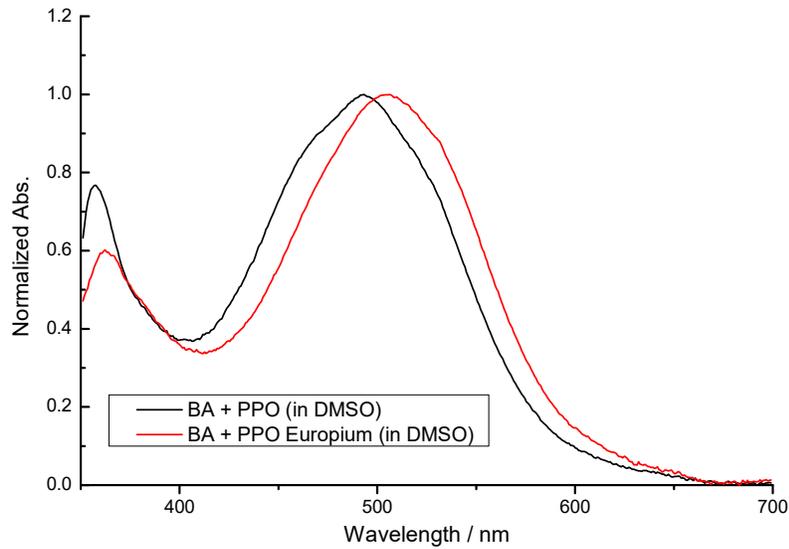


Abbildung 84: Vergleich von spektralen Schnitten einer transienten Messung, die PPO und BA enthält, mit einer die PPOE und BA enthält. Im Fall von PPO und BA ist bekannt, dass das gezeigte Spektrum im Wesentlichen vom Triplet des PPO bestimmt wird. Dies sollte entsprechend auch für PPOE zutreffen, da der Triplet von BA im sichtbaren Spektralbereich nicht absorbiert.

Die hier bestimmte Lebensdauer für den PPOE-Triplet ist im Übrigen auch mit der von PPO vergleichbar. Zumindest qualitativ lässt sich so feststellen, dass der langsamste, und damit geschwindigkeitsbestimmende, Schritt die Emission des Europiums selbst ist, der durch TTA bevölkert wird.

4.4.3. Fazit

Es konnte gezeigt werden, dass sich ein TTA-Upconversion-System so adaptieren lässt, dass ein Europiumkomplex, der nicht im sichtbaren Spektralbereich absorbiert, mit sichtbarem Licht zur Emission gebracht werden kann. Dabei wird die beobachtete Emissionslebensdauer von der Lebensdauer des angeregten Europiums bestimmt. Üblicherweise würde diese Emission nach Anregung des Liganden im UV gefolgt von einem Übergang in einen höher angeregten Zustand des Europiums erfolgen, aus dem wiederum der emittierende Zustand bevölkert wird. Hier ist dieser Ligand um eine Struktur erweitert, das für sich allein bekanntermaßen TTA zeigt. Die hier gemachten Beobachtungen bestätigen, dass der gleiche Prozess auch hier ablaufen sollte, nachdem ein entsprechend energiereicher Zustand durch TTA bevölkert wurde. Dies ist insbesondere für biologische Systeme interessant, für die Europium-Komplexe als Sensoren untersucht werden, die Anregung mit UV-Licht jedoch nicht praktikabel ist. So würde ein TTA-System eine Möglichkeit bieten, mit sichtbarem Licht zu arbeiten. Wie Sensitizer und Akzeptor letztendlich zusammengebracht werden, ist noch offen, aber auch die hier untersuchten Vesikel-Systeme stellen schon einen denkbaren Einstiegspunkt dar, um lokal hochkonzentrierte Lösungen bereitzustellen, ohne die hier noch nötigen hohen Stoffmengen einzusetzen.

5. Zusammenfassung

Diese Arbeit ist in zwei Themengebiete geteilt. Der erste Teil befasst sich mit dem Wasserstoff(selbst)austausch zwischen Phenol und einem Phenoxy-Radikal. Der zweite Teil betrachtet eine Reihe von Photonen-Hochkonversions-Systemen, deren Mechanismus über eine sensitivierte Triplett-Triplett-Annihilation abläuft. Die zentrale Untersuchungsmethode ist dabei in beiden Fällen die Transiente Absorption im μs -Zeitbereich, unter Anderem unterstützt durch UV-Vis-Spektroskopie, GC- und LC-Chromatographie und Cyclovoltametrie.

Die Untersuchung des Selbstaustausches findet über die Betrachtung von Pseudo-Selbstaustausch-Reaktionen statt, da mit optischer Spektroskopie keine Möglichkeit besteht den Selbstaustausch direkt zu verfolgen. Dazu kommen deuterierte und methylierte Phenol-Derivate zum Einsatz. Die für die Untersuchung benötigten Phenoxy-Radikale werden mit zwei verschiedenen Methoden erzeugt. Die erste Methode ist die Wasserstoffabstraktion von Phenol durch photolytisch aus Di-*tert*-butylperoxid erzeugten *tert*-butoxy-Radikalen. Die zweite Methode ist die Photolyse der Vorläufersubstanz Diphenyloxalat (DPO). Die indirekte Erzeugung aus Di-*tert*-butylperoxid liefert vor allem Referenzspektren der verschiedenen deuterierten und methylierten Phenoxy-Radikal-Spezies, als auch Daten über die Erzeugung und Abreaktion der Phenoxy-Radikale in Abwesenheit anderer Reaktionspartner. Dabei zeigt sich, dass sich die Radikale der verschiedenen deuterierten und methylierten Phenole spektral voneinander unterscheiden lassen. Es ist in allen Fällen ein Versatz des Absorptionsmaximums (0,5 - 10 nm) zu beobachten und auch die Schwindungsbanden verändern sich. Außerdem kann festgestellt werden, dass d5-Phenoxy-Radikale und Phenoxy-Radikale sich praktisch identisch verhalten was das Abreagieren mit sich selbst und untereinander betrifft. Das Abreagieren lässt sich

gut durch eine bimolekulare Kinetik beschreiben. Es ist weiterhin festzustellen, dass Sauerstoff keinen Einfluss auf die Lebensdauer der Phenoxy-Radikale hat. Die Experimente ermöglichten es auch die Extinktion der Phenoxy-Radikale relativ zueinander zu bestimmen. Die absoluten Extinktionskoeffizienten konnten jedoch nicht bestimmt werden.

Die Untersuchungen mit ein Vorläufersubstanz befassen sich zunächst mit der Photolyse von DPO selbst. Hier kann gezeigt werden, dass DPO durch Photolyse bei 312 nm asymmetrisch über zwei Stufen zerfällt. Dabei wird im ersten Schritt ein Phenoxy-Radikal abgespalten und eine radikalische Zwischenstufe verbleibt. Diese kann nun weiter zu einem Phenoxy-Radikal und zwei Molekülen CO zerfallen, ein Wasserstoffatom von einem in der Lösung vorliegenden Phenol abstrahieren oder in einer nicht näher bekannten Verlustreaktion mit Sauerstoff, dem Lösungsmittel oder einem Phenoxy-Radikal verschwinden. Die Ratenkonstanten und deren Temperaturabhängigkeiten all dieser Prozesse wurden bestimmt. Auch der Einfluss des Lösungsmittels auf den Zerfallsprozess wurde betrachtet und Dichlormethan als optimales Lösungsmittel gewählt. Ein weiterer Faktor, der den Zerfall von DPO beeinflusst, ist die Intensität des Anregungspulses. Hier wird eine nicht linear von der Intensität abhängige Nebenreaktion festgestellt. Diese Nebenreaktion wurde in den weiteren Untersuchungen durch entsprechend niedrige Intensitäten unterdrückt.

Der nächste Schritt besteht in der Untersuchung des Verhaltens von DPO-Lösungen, denen deuteriertes oder methyliertes Phenol zugesetzt wurde. Aufgrund der zugesetzten Phenolmengen (>30 mmol/L) konnte der Wasserstoffaustausch zwischen dem initial erzeugten Phenoxy-Radikal und den zugesetzten Phenolen als Prozess pseudo-erster-Ordnung betrachtet und ausgewertet werden. Hierzu kommen zwei Auswertungsmethoden zum Einsatz. Die Erste ist ein globaler Fit der TA-Datenmatrizen mit einem komplexen Reaktionsmodell, das mit einem Runge-Kutta-

Verfahren numerisch gelöst und an die Daten angepasst wird. In dieses Modell gehen all die zuvor für DPO bestimmten Ratenkonstanten als fixe Parameter ein, so dass nur noch die Ratenkonstante des Selbstaustausches bestimmt werden muss. Die zweite Auswertungsmethode betrachtet nur den Zeitbereich, nach dem die Reaktionen des DPO abgeschlossen sind ($>15 \mu\text{s}$ nach der Anregung) und fittet für diesen Zeitbereich ein analytisch zu lösendes Gleichungssystem an die ersten beiden Komponenten einer Singulärwertzerlegung. Die beiden Auswertungsmethoden liefern leicht unterschiedliche Werte für die Ratenkonstante des Austausches von $2,5$ und $3,5 \cdot 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Die Durchführung dieser Messungen bei verschiedenen Temperaturen von -7 bis $35 \text{ }^\circ\text{C}$ und ein Arrhenisplot liefert die Aktivierungsenergie des Selbstaustausches. Der lineare Fit dieser Auftragung zeigt keine signifikant von null verschiedene Steigung, hat aber eine recht hohe Unsicherheit, die Aktivierungsenergie ergibt sich zu $-1,39 \pm 5,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($0,43 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) bzw. $1,81 \pm 3,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($-0,33 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$). Beide Werte legen die Vermutung nahe, dass es sich beim Selbstaustausch um eine barrierefreie Reaktion handelt. Mit diesen Werten konnten die ersten experimentell bestimmten Daten zu dieser Reaktion geliefert werden.

Der zweite Teil der Arbeit, der sich mit vor allem mit TTA beschäftigt, gliedert sich in vier Unterabschnitte. Im ersten Abschnitt kann gezeigt werden, dass ein System bestehend aus Biacetyl (BA) und 2,5-Diphenyloxazol (PPO) nach Anregung mit sichtbarem Licht 4-Brombenzaldehyd dehalogenieren kann. Diese Reaktion ist mit gewöhnlichen Photokatalysatoren, die mit sichtbarem Licht arbeiten nicht möglich. Es werden den die Redoxpotentiale von PPO und 4-Brombenzaldehyd bestimmt, und gezeigt, dass die Reaktion energetisch nur mit dem S1 von PPO erfolgen kann. Es wird durch transiente Emission und Absorptionsmessungen gezeigt, dass 4-Brombenzaldehyd nur den S1 von PPO löscht, jedoch nicht mit PPO im T1 reagiert. Dadurch wird nachgewiesen, dass die sensitivierte TTA ein notwendiger Prozess für

diese Katalyse ist. Ebenfalls wird damit die erste photokatalytische Anwendung eines solchen Upconversion-Systems demonstriert. Dazu werden Proben mit BA-PPO und 4-Brombenzaldehyd mit einem Nd:Yag gepumpten OPO bei 450 nm belichtet und anschließend der Umsatz mit GC-FID bestimmt. Zusätzlich wird die Effizienz dieses Systems in Abhängigkeit der Anregungsintensität abgeschätzt, wobei sich kontinuierlicher LED-Beleuchtung als unpraktikabel erweist. Dies spiegelt sich auch in entsprechenden Experimenten wider. Abschließend wird noch nach potenziellen Alternativen gesucht in dem vor allem Laserfarbstoffe als Annihilatoren getestet wurden.

Der zweite Unterabschnitt beschäftigt sich mit dem Verhalten von TTA-Upconversion-Systemen in Lipidmembranen (DOCP, DSPC und POPC). Es werden drei verschiedene Lipidmembranen (DOCP, DSPC und POPC) und eine Reihe von verschiedenen Verbindungen als Annihilatoren und Energie-Donoren getestet, PtOEP und ein $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ -derivat als sog. Sensitizer und drei von 9,10-Diphenylanthracen abgeleitete Verbindungen (DPA, DPA-COOH und DPA-PEG) als Annihilationen. Das Ziel ist dabei die Einlagerung der verschiedenen Verbindungen in oder auf der Lipiddoppelschicht nachzuweisen und auch den Einfluss von Einbaulage und Beweglichkeit in der Membran. Die verschiedenen Viskositäten der Lipide bei Raumtemperatur dienen dabei zum Nachweis der Rolle der Beweglichkeit. Die verschiedenen Annihilator- und Donor- Verbindungen lagern sich in unterschiedlichen Bereichen der Membran, wie dem Innenraum oder der Oberfläche, an und können so die Notwendigkeit der räumlichen Nähe von Donor und Annihilator zeigen. Außerdem kann durch Verdünnungsexperimente gezeigt werden, dass sich die Komponenten wirklich in oder an der Lipiddoppelschicht befinden. Insgesamt wird so ein System demonstriert, dass die üblicherweise nicht wasserlöslichen Komponenten von sTTA-Systemen für den Einsatz in wässrigen Umgebungen zugänglich macht.

Der dritte Unterabschnitt untersucht ein tertiäres Amin, an das ein Chinoxalin sowie zwei *tert*-butylbenzole gebunden sind. Diese Verbindung wurde ursprünglich als OLED-Emitter entwickelt und weist thermisch aktivierte, verzögerte Fluoreszenz (TADF) auf. Eine der dafür notwendigen Eigenschaft ist ein geringer energetischer Abstand zwischen T1 und S1. Diese Eigenschaft ist auch für TTA-Sensetizer und Photokatalysatoren nützlich. Daher wird die Eignung der Substanz dazu untersucht. Während die ersten Messdaten, wie UV-Vis-Spektrum, Redoxpotentiale und Triplettlebensdauer sowie die thermische und photochemische Stabilität von MPL122 vielversprechend sind, zeigt sich bei den ersten Versuchen als Photokatalysator ein gemischtes Bild. Die untersuchten Beispielreaktionen zur Dehalogenierung und Reduktion zeigen sich trotz der hohen Redoxpotentiale als ungeeignet. Nur die Oxidation von MBA ist erfolgreich mit MPL122 zu katalysieren. Der Einsatz von MPL122 als Sensitizer für die Upconversion erscheint dagegen interessant. In Verbindung mit DMQ lässt sich ein Anti-Stokes-Shift erzielen, der zu den höchsten bisher bekannten zählt. Leider macht der spektrale Überlapp von Absorption und Emission des Systems hohe Quantenausbeuten unmöglich. Letztendlich stellt MPL122 einen kleinen, aber vielversprechenden Einblick in die Erkundung von OLED-Emittern und insbesondere TADF-Substanzen als Photokatalysatoren und Sensitizer für TTA-Upconversion dar. Diese kurze Untersuchung zeigt das Potential dieses Ansatzes, wenn sie auch noch keine praktische Anwendung aufzeigt.

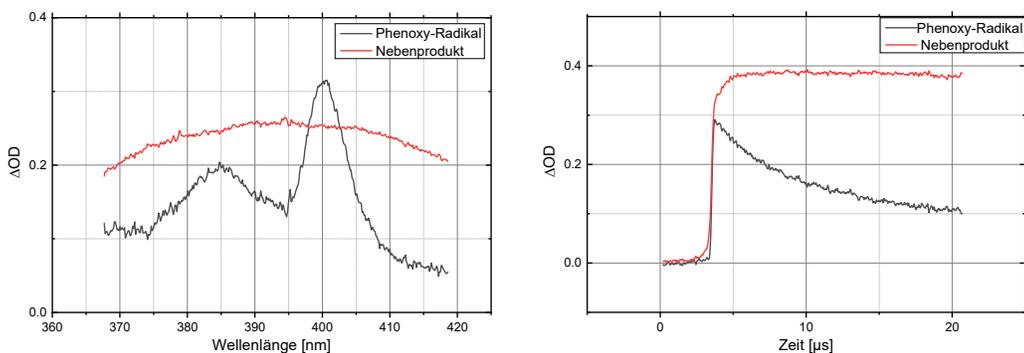
Der letzte Abschnitt beschäftigt sich mit der Untersuchung eines PPO-Derivats, an das eine Europiumkomplex kovalent gebunden wurde. Es wird gezeigt, dass infolge einer sensitivierten Triplett-Triplett-Annihilation, die durch Biacetyl vermittelt wird,

die Emission des Europiums nachzuweisen ist. Der Europiumkomplex absorbiert dabei selbst kein Licht im sichtbaren Spektralbereich.

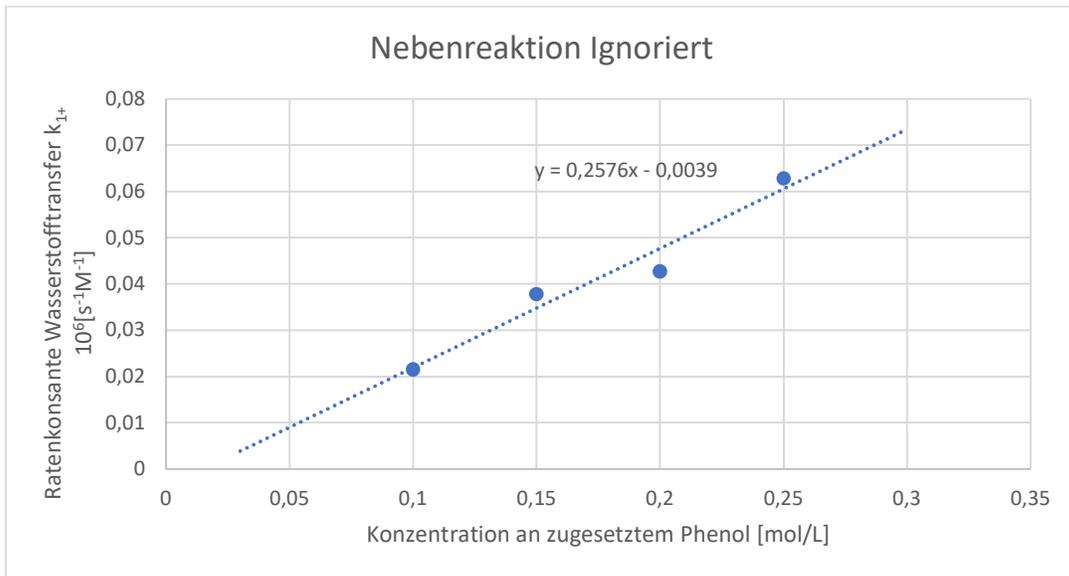
6. Anhang

Ratenkonstante des Selbstaustausches aus Konzentrationsreihe

Es wurde eine Konzentrationsreihe mit DPO und aufgenommen, die auch im Experimententeil 3.1 aufgeführt ist. Hier wurden Konzentrationen von 50 bis 250 mmol/L an Phenol zu einer DPO-Lösung gegeben. Im Gegensatz zu den übrigen Messungen mit DPO unter 3.4 wurde hier jedoch noch mit einer höheren Intensität angeregt, so dass sich Anfangskonzentrationen ergeben die ca. um den Faktor 8 höher sind als bei den späteren Messungen. Die ansonsten unterdrückte Nebenreaktion ist hier also deutlich zu erkennen. Führt man eine SVD an den Daten mit hoher Anregungsintensität durch, so können per Hand zwei Linearkombinationen der SVD-Spektren-Vektoren erzeugt werden, die dem Phenoxy-Radikal und der unbekanntem Spezies entsprechen. Durch Invertierung der Matrix der Faktoren dieser Linearkombinationen erhält man ebenfalls die zugehörigen Zeitprofile. Im Folgenden ist dies für eine Messung die nur DPO enthält dargestellt.



Die Konzentrationsreihe ist entsprechend problematisch auszuwerten und wurde daher nicht in den Hauptteil aufgenommen. Abgesehen von der Nebenreaktion weisen diese Daten auch noch ein kleines Artefakt zum Anregungszeitpunkt auf, es wurde für diese Messungen zwar ein Filter vor die Streak-Kamera gestellt, der das Anregungslicht blockiert, aufgrund der höheren Anregungsintensität scheint dies aber noch nicht völlig zu gelingen. Ignoriert man also den ersten Teil der Messung nach dem Anregungspuls und fittet die restlichen Daten unter der Annahme, dass der DPO-Zerfall bereits abgeschlossen ist, so ergibt sich folgendes Bild:

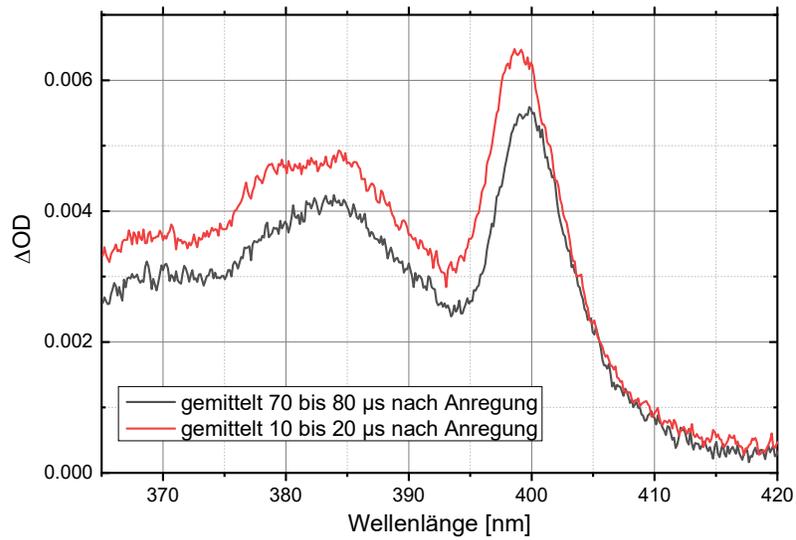


Die Ratenkonstante ist mit $0,26 \mu s^{-1}mol^{-1}$ vergleichbar mit den mittleren Ratenkonstanten die unter 3.4.6 angegeben werden. Dennoch weichen die erhaltenen Spektren teilweise erheblich von denen der Phenoxy-Radikale ab. Insgesamt wirken diese Daten so nicht voll vertrauenswürdig und wurden nicht weiter berücksichtigt.

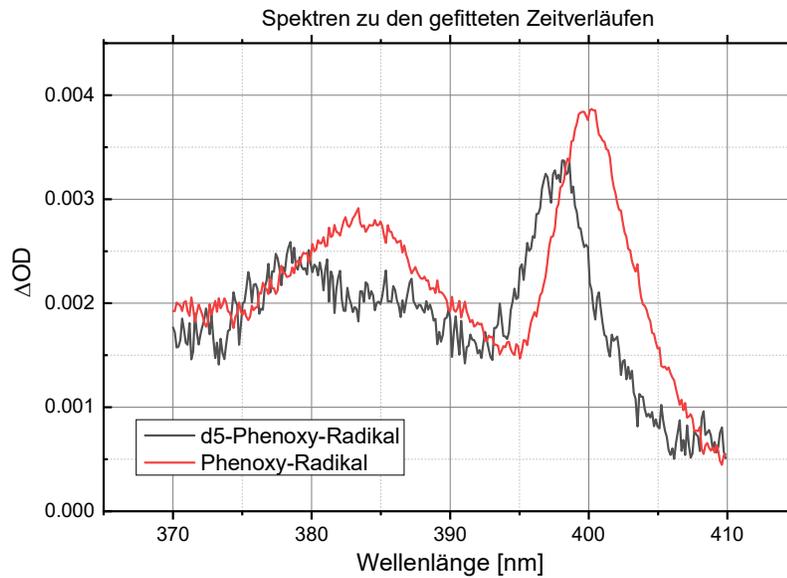
Plausibilität der Fehlerabschätzung

In der folgenden Abbildung sind zwei Spektren dargestellt, die Schnitte durch eine Messdatenmatrix darstellen. Es wurde dabei einmal von 10 bis 20 μs nach der

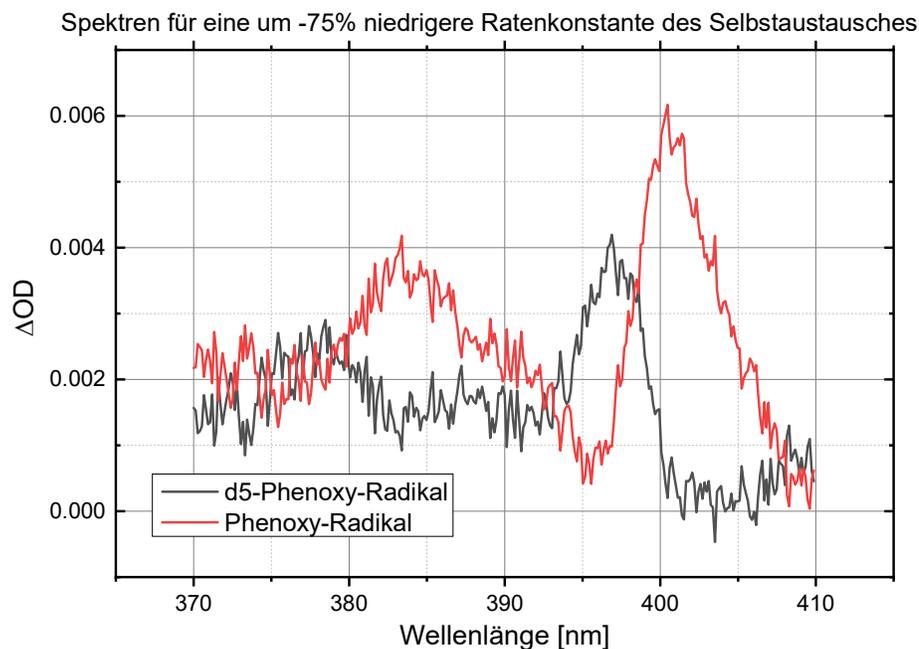
Anregung gemittelt und einmal von 70 bis 80 μs . Die Konzentration an Phenol beträgt in der Messung 60 mmol/L, damit sind alle Prozesse, die das DPO betreffen unter 10 μs abgeschlossen ($3\tau = 10,3 \mu\text{s}$). Die Veränderung ist also allein auf den Pseudoselbstaustausch zurückzuführen. Die Ratenkonstante hierfür kann also kaum erheblich unter 10^4 s^{-1} liegen, während die untere Fehlergrenze, die im Fit erhalten wird, unter 0 liegt.



Die folgenden Abbildungen zeigen noch den Vergleich der Spektren, die mit den angegebenen Fitwerten erhalten werden:



Und die Spektren die sich für eine um ca. 75% niedrigere Ratenkonstante des Selbstaustausches ergeben:



Mit diesen beiden Beobachtungen bestätigt sich die Plausibilität der erhaltenen Fitwerte. Außerdem scheint es, dass der Fehler mit den in der Arbeit angewendeten Methoden wohl eher überschätzt wird.

7. Abkürzungen

ACN	Acetonitri
ANT	Anthracen
AO	Accridine Orange
BA	Biacetyl
BET	Back Electron Transfer
BIBuQ	4,4'''-Bis-(2-butyloctyloxy)-p-quaterphenyl (Laserfarbstoff)
Butyl-BPD	2-(4-tert-Butylphenyl)-5-(4-phenylphenyl)-1,3,4-oxadiazol (Laserfarbstoff)
BZ	Benzil
CCD	Charge Coupled Device
CV	Cyclo Voltametrie
d10-DPO	Deuteriertes Di-Phenyl-Oxalat (je 5 D an den aromatischen Ringen)
d5Ph	Deuteriertes Phenol (5 D am aromatischen Ring)
D5PhO	Deuteriertes Phenoxy-Radikal
DADS	Decay Associated Difference Spectra
DC	Delay Controller
DCM	Dichlormethan
DEE	Diethylether
DMA	9,10-DimethylAnthracen
DMF	Di-methylformamid
DMP	2,4-Dimethylphenol
DMPC	Phospholipid
DMQ	2-Methyl-5-t-butyl-p-quaterphenyl (Laserfarbstoff)
DOCP	Phospholipid
DPA	9,10-Diphenylanthracen
DPO	Diphenyloxalat
DPS	4,4'-Diphenylstilbene (Laserfarbstoff)
DSPC	Phospholipid
ESR	Electron Spin Resonance

FPT	Freeze Pump Thaw
Furan2	2-(4-Biphenyl)-6-phenylbenzoxazotetrasulfonicacid (Laserfarbstoff)
GC	Gas Chromatographie
GC-FID	Gas Chromatographie mit Flammenionisationsdetektor
GC-WL	Gas Chromatographie mit Wärmeleitfähigkeitsetektor
GS-Spektrum	Grundzustands Spektrum
HAT	Hydrogen Atom Transfer
HPLC	High-Performance Liquid Chromatography
ISC	Inter System Crossing
LC	Liquid Chromatography
MCP	Multi Channel Plate
MP	4-Methylphenol
MPL122	OLED-Emittermaterial
MS	Massenspektrometrie
Nd:Yag	Neodym-dotierter Yttrium-Aluminium-Granat
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
OPO	Optisch Parametrischer Oszillator
P	Phenol
PBBO	2-(4-Biphenyl)-6-phenylbenzoxazol-1,3 (Laserfarbstoff)
PCET	Proton Coupled Electron Transfer
PhO	Phenoxy-Radikal
PhOH	Phenol
PMMA	Polymethylmethacrylat
PPO	Di-Phenylloxazol
PtOEP	Platin Porphyrin Komplex
PTP	p-quaterphenyl (Laserfarbstoff)
SCE	Saturated Calomel Electrode
SET	Single Electron Transfer
sTTA	Sensitized Triplet-Triplet Annihilation
SVD	Singular Value Decomposition
TA	Transiente Absorption
TADF	Thermally Activated Delayed Fluorescence
TBP	Di- <i>tert</i> -butylperoxide
TEA	Triethylamin

THF	Tetrahydrofuran
TM	Torodial Mirror/Spiegel
TMP	2,4,6-Tri-methylphenol
TNM	Tetra-nitromethan
TTA	Triplett-Triplett-Annihilation
TTET	Triplett-Triplett-Energie-Transfer
UV-Vis	Ultraviolet bis sichtbares Licht

8. Literatur

- [1] G. Porter, *Proc. R. Soc. Lond. A* **1950**, *200*, 284.
- [2] R.-J. Kutta, T. Langenbacher, U. Kensity, B. Dick, *Appl. Phys. B* **2013**, *111*, 203.
- [3] W. H. Sachs, G. Gattow, B. E. Nielsen, O. Tørset, I. Lagerlund, L. Ehrenberg, *Acta Chem. Scand.* **1971**, *25*, 762.
- [4] G. Langer, A. Hochreiner, P. Burgholzer, T. Berer, *Opt Lasers Eng* **2013**, *51*, 571.
- [5] A. Esteva, B. Kuprel, R. A. Novoa, J. Ko, S. M. Swetter, H. M. Blau, S. Thrun, *Nature* **2017**, *542*, 115.
- [6] K. Lekadir, A. Galimzianova, A. Betriu, M. Del Mar Vila, L. Igual, D. L. Rubin, E. Fernandez, P. Radeva, S. Napel, *J-BHI* **2017**, *21*, 48.
- [7] K. T. Schütt, F. Arbabzadah, S. Chmiela, K. R. Müller, A. Tkatchenko, *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 13890.
- [8] P. Kollenz, D.-P. Herten, T. Buckup, *The journal of physical chemistry. B* **2020**, *124*, 6358.
- [9] M. A. Nielsen, *Neural Networks and Deep Learning*, **2015**, Determination Press.
- [10] K. Hornik, *Neural Netw.* **1991**, *4*, 251.

- [11] E. R. Altwicker, *Chem. Rev.* **1967**, *67*, 475.
- [12] I. Goodfellow, Y. Bengio, A. Courville, *Deep learning*, The MIT Press, Cambridge, Massachusetts, London, England, **2016**.
- [13] N. Srivastava, G. Hinton, A. Krizhevsky, I. Sutskever, R. Salakhutdinov, *J. Mach. Learn. Res.* **2014**, *15*, 1929.
- [14] J. Snoek, H. Larochelle, R. P. Adams in *Advances in Neural Information Processing Systems 25* (Hrsg.: F. Pereira, C. J. C. Burges, L. Bottou, K. Q. Weinberger), Curran Associates, Inc, **2012**, S. 2951–2959.
- [15] A. Zell, *Simulation neuronaler Netze*, 2. Aufl., Addison-Wesley, Bonn, **1997**.
- [16] Yarin Gal, Zoubin Ghahramani, *arXiv:1506.02142* **2015**.
- [17] C. A. Parker and C. G. Hatchard, *Proc. R. Soc. Lond. A* **1962**, *269*, 574.
- [18] C. A. Parker, *Proc. R. Soc. Lond. A* **1963**, *276*, 125.
- [19] C. A. Parker, C. G. Hatchard, *Trans. Faraday Soc.* **1961**, *57*, 1894.
- [20] N. J. Turro, V. Ramamurthy, J. C. Scaiano, *Modern molecular photochemistry of organic molecules*, University Science Books, Sausalito, Calif., **2010**.
- [21] B. Dick, B. Nickel, *Chem. Phys.* **1983**, *78*, 1.

- [22] Y. Y. Cheng, B. Fückel, T. Khoury, R. G. C. R. Clady, M. J. Y. Tayebjee, N. J. Ekins-Daukes, M. J. Crossley, T. W. Schmidt, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 1795.
- [23] Y. Y. Cheng, T. Khoury, R. G. C. R. Clady, M. J. Y. Tayebjee, N. J. Ekins-Daukes, M. J. Crossley, T. W. Schmidt, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 66.
- [24] R. S. Khnayzer, J. Blumhoff, J. A. Harrington, A. Haefele, F. Deng, F. N. Castellano, *ChemComm* **2012**, *48*, 209.
- [25] V. Gray, D. Dzebo, M. Abrahamsson, B. Albinsson, K. Moth-Poulsen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 10345.
- [26] F. Deng, J. Blumhoff, F. N. Castellano, *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 4412.
- [27] T. N. Singh-Rachford, F. N. Castellano, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 5912.
- [28] J. Platz, O. J. Nielsen, T. J. Wallington, J. C. Ball, M. D. Hurley, A. M. Straccia, W. F. Schneider, J. Sehested, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 7964.
- [29] E. R. Sherwin, *J. Am. Oil Chem.' Soc.* **1972**, *49*, 468.
- [30] H. Sies, W. Stahl, A. R. Sundquist, *Ann N Y Acad Sci* **1992**, *669*, 7.
- [31] M. G. Traber, J. F. Stevens, *Free Radic Biol Med* **2011**, *51*, 1000.
- [32] A. Amić, Z. Marković, J. M. Dimitrić Marković, D. Milenković, V. Stepanić, *Phytochemistry* **2020**, *170*, 112218.

- [33] M. Sjödin, S. Styring, H. Wolpher, Y. Xu, L. Sun, L. Hammarström, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3855.
- [34] M. Foti, K. U. Ingold, J. Lusztyk, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9440.
- [35] F. G. Bordwell and J. Cheng, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1736.
- [36] M. E.J. Coronel, *Thermochimica Acta* **2003**, *398*, 33.
- [37] D. Rüegge, H. Fischer, *Int. J. Chem. Kinet.* **1989**, *21*, 703.
- [38] T. Inagaki, T. Yamamoto, S. Kato, *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 3081.
- [39] M. K. Ludlow, J. H. Skone, S. Hammes-Schiffer, *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 336.
- [40] J. M. Mayer, D. A. Hrovat, J. L. Thomas, W. T. Borden, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11142.
- [41] I. J. Rhile, J. M. Mayer, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12718.
- [42] C. F. Wise, J. M. Mayer, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 14971.
- [43] J. H. Skone, A. V. Soudackov, S. Hammes-Schiffer, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16655.
- [44] J. M. Mayer, *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 1481.
- [45] J. J. Warren, J. M. Mayer, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2010**, *107*, 5282.

- [46] J. E. Malowan, T. P. Traise, T. M. Beck in *Inorganic Syntheses* (Hrsg.: J. C. Bailar), Wiley-Interscience, Hoboken, N.J., **1953**, S. 58–60.
- [47] R. W. Kreilick, S. I. Weissman, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 306.
- [48] V. W. Manner, T. F. Markle, J. H. Freudenthal, J. P. Roth, J. M. Mayer, *ChemComm* **2008**, 256.
- [49] G. Kothe, M. C. Thurnauer, *Photosynth Res* **2009**, *102*, 349.
- [50] J. Spanget-Larsen, M. Gil, A. Gorski, D. M. Blake, J. Waluk, J. G. Radziszewski, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11253.
- [51] K. Tonokura, T. Ogura, M. Koshi, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 7801.
- [52] Y. Kajii, K. Obi, N. Nakashima, K. Yoshihara, *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 5059.
- [53] J. G. Radziszewski, M./ Gil, A. Gorski, J. Spanget-Larsen, J. Waluk, B./a. J. Mróz, *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 9733.
- [54] P. Neta, J. Grodkowski, *ChemInform* **2005**, *36*, 109.
- [55] P. K. Das, M. V. Encinas, S. Steenken, J. C. Scaiano, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4162.
- [56] R. Asatryan, A. Davtyan, L. Khachatryan, B. Dellinger, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 11198.

- [57] A. Alsoufi, M. Altarawneh, B. Z. Dlugogorski, E. M. Kennedy, J. C. Mackie, *J. Mol. Struct.* **2010**, *958*, 106.
- [58] R. Buth, K. Hoyer mann, J. Seeba, *Symposium (International) on Combustion* **1994**, *25*, 841.
- [59] F. Berho, R. Lesclaux, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *279*, 289.
- [60] T. Maki, Y. Araki, Y. Ishida, O. Onomura, Y. Matsumura, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3371.
- [61] Margaret A. DaRooge and Lee R. Mahoney, *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 1.
- [62] R. Benassi, U. Folli, S. Sbardellati, F. Taddei, *J. Comput. Chem.* **1993**, *14*, 379.
- [63] D. A. Modarelli, P. M. Lahti, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1167.
- [64] P. M. Lahti, D. A. Modarelli, F. C. Rossitto, A. L. Inceli, A. S. Ichimura, S. Ivatury, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 1730.
- [65] K. G. Lunny, Y. Benitez, Y. Albeck, D. Strasser, J. F. Stanton, R. E. Continetti, *Angew. Chem.* **2018**, *57*, 5394.
- [66] D. W. Snelgrove, J. Lusztyk, J. T. Banks, P. Mulder, K. U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 469.
- [67] W. G. van Sark, J. de Wild, J. K. Rath, A. Meijerink, R. E. Schropp, *Nanoscale Res. Lett.* **2013**, *8*, 81.

- [68] X. Huang, S. Han, W. Huang, X. Liu, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 173.
- [69] S. Balushev, V. Yakutkin, T. Miteva, G. Wegner, T. Roberts, G. Nelles, A. Yasuda, S. Chernov, S. Aleshchenkov, A. Cheprakov, *New J. Phys.* **2008**, *10*, 13007.
- [70] T. Miteva, V. Yakutkin, G. Nelles, S. Balushev, *New J. Phys.* **2008**, *10*, 103002.
- [71] L. Marzo, S. K. Pagire, O. Reiser, B. König, *Angew. Chem.* **2018**, *57*, 10034.
- [72] T. F. Schulze, T. W. Schmidt, *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 103.
- [73] S. Protti, M. Fagnoni, D. Ravelli, *ChemCatChem* **2015**, *7*, 1516.
- [74] C. K. Prier, D. A. Rankic, D. W. C. MacMillan, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5322.
- [75] M. Reckenthäler, A. G. Griesbeck, *Adv. Synth. Catal.* **2013**, *355*, 2727.
- [76] J. W. Tucker, C. R. J. Stephenson, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 1617.
- [77] J. Xuan, W.-J. Xiao, *Angew. Chem.* **2012**, *51*, 6828.
- [78] J. Xuan, W.-J. Xiao, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 6934.
- [79] F. Teplý, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2011**, *76*, 859.
- [80] E. Abitelli, S. Protti, M. Fagnoni, A. Albini, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 3501.
- [81] L. Shi, W. Xia, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 7687.

- [82] C. K. Prier, D. W. C. MacMillan, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 4173.
- [83] D. C. Fabry, J. Zoller, S. Raja, M. Rueping, *Angew. Chem.* **2014**, *53*, 10228.
- [84] H. Kim, C. Lee, *Angew. Chem.* **2012**, *51*, 12303.
- [85] I. Ghosh, T. Ghosh, J. I. Bardagi, B. König, *Science* **2014**, *346*, 725.
- [86] T. Wolff, K. Pfanner, C. Springob, *J. Photochem. Photobiol. A* **1993**, *74*, 247.
- [87] S. H. C. Askes, N. López Mora, R. Harkes, R. I. Koning, B. Koster, T. Schmidt, A. Kros, S. Bonnet, *Chem. Com* **2015**, *51*, 9137.
- [88] A. Turshatov, D. Busko, S. Balushev, T. Miteva, K. Landfester, *New J. Phys.* **2011**, *13*, 83035.
- [89] J.-H. Kim, J.-H. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 17478.
- [90] S. H. C. Askes, M. Kloz, G. Bruylants, J. T. M. Kennis, S. Bonnet, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 27380.
- [91] J. Peng, X. Guo, X. Jiang, D. Zhao, Y. Ma, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 1233.
- [92] N. Yanai, M. Kozue, S. Amemori, R. Kabe, C. Adachi, N. Kimizuka, *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 6447.
- [93] J. Zhao, S. Ji, H. Guo, *RSC Adv.* **2011**, *1*, 937.
- [94] P. C. Boutin, K. P. Ghiggino, T. L. Kelly, R. P. Steer, *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 4113.

- [95] Y. C. Simon, C. Weder, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 20817.
- [96] K. Tanaka, K. Inafuku, Y. Chujo, *Chem. Com* **2010**, *46*, 4378.
- [97] K. Katta, D. Busko, Y. Avlasevich, R. Muñoz-Espí, S. Balushev, K. Landfester, *Macromol Rapid Commun* **2015**, *36*, 1084.
- [98] P. Ceroni, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 9560.
- [99] T. T. Eisenhart, J. L. Dempsey, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 12221.
- [100] M. Montalti, Montalti-Credi-Prodi-Gandolfi, *Handbook of photochemistry*, 3. Aufl., CRC/Taylor & Francis, Boca Raton, Fla., **2006**.
- [101] H. Bouas-Laurent, J.-P. Desvergne, A. Castellán, R. Lapouyade, *Chem. Soc. Rev.* **2000**, *29*, 43.
- [102] B. Soep, A. Kellmann, M. Martin, L. Lindqvist, *Chem. Phys. Lett.* **1972**, *13*, 241.
- [103] G. W. Breton, X. Vang, *J. Chem. Educ.* **1998**, *75*, 81.
- [104] T. W. Schmidt, F. N. Castellano, *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 4062.
- [105] M. Majek, U. Faltermeier, B. Dick, R. Pérez-Ruiz, A. Jacobi von Wangelin, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 15496.
- [106] J. M. Palmer, B. G. Grant, *The art of radiometry*, SPIE, Bellingham, Wash. <1000 20th St. Bellingham WA 98225-6705 USA>, **2010**.

- [107] A. Weller, *Z Phys Chem (N F)* **1982**, *133*, 93.
- [108] V. V. Pavlishchuk, A. W. Addison, *Inorganica Chim. Acta* **2000**, *298*, 97.
- [109] B. König (Hrsg.) *Chemical Photocatalysis*, De Gruyter, Berlin, **2013**.
- [110] T. N. Singh-Rachford, F. N. Castellano, *Coord Chem Rev* **2010**, *254*, 2560.
- [111] C. Costentin, M. Robert, J.-M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 16051.
- [112] M. Majek, F. Filace, A. Jacobi von Wangelin, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 4518.
- [113] P. B. Merkel, J. P. Dinnocenzo, *J. Lumin.* **2009**, *129*, 303.
- [114] M. Hansen, F. Li, L. Sun, B. König, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 2683.
- [115] K. Luther, *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **1979**, *83*, 873.
- [116] M. Poznik, U. Faltermeier, B. Dick, B. König, *RSC Adv* **2016**, *6*.
- [117] John R. Silvius, *Thermotropic Phase Transitions of Pure Lipids in Model Membranes and Their Modifications by Membrane Proteins. Lipid-Protein Interactions*, John Wiley & Sons, Inc., New York, **1982**.
- [118] F. A. Heberle, G. W. Feigenson, *Cold Spring Harb. Perspect. Biol.* **2011**, *3*.
- [119] P. Diamantis, J. F. Gonthier, I. Tavernelli, U. Rothlisberger, *J. Phys. Chem. B* **2014**, *118*, 3950.

[120] G. A. Mabbott, *J. Chem. Educ.* **1983**, *60*, 697.

[121] K. Binnemans, P. Lenaerts, K. Driesen, C. Görller-Walrand, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 191.

[122] K. Binnemans, *Coordination Chemistry Reviews* **2015**, *295*, 1.