

**INTRAMOLEKULARE LADUNGSÜBERTRAGUNGSPROZESSE
IM ANGEREGTEN ZUSTAND**



Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von
Mauricio Grobys
aus Offenbach am Main

Göttingen 1997

Die Deutsche Bibliothek - CIP-Einheitsaufnahme

Grobys, Mauricio:

Intramolekulare Ladungsübertragungsprozesse
im angeregten Zustand /

vorgelegt von Mauricio Grobys. - 1. Aufl. -

Göttingen : Cuvillier, 1997

Zugl.: Göttingen, Univ., Diss., 1997

ISBN 3-89712-042-9

bei Uzloz Grobys



98/008

D 7

Referent:

Prof. Dr. J. Troe

Korreferent:

Prof. Dr. A. de Meijere

Tag der mündlichen Prüfung:

03.11.1997

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 1997

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung
des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile
daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie)
zu vervielfältigen.

1. Auflage, 1997

Gedruckt auf säurefreiem Papier

ISBN 3-89712-042-9

Die vorliegende Dissertation entstand von April 1995 bis September 1997 am Max-Planck-Institut für biophysikalische Chemie, Abteilung Spektroskopie und Photochemische Kinetik, in Göttingen. Herrn Prof. Dr. J. Troe danke ich für die Möglichkeit, die Arbeit in seiner Abteilung anfertigen zu können.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. K. A. Zachariasse für die Überlassung des Themas, die intensive Betreuung der Arbeit und zahlreiche fruchtbare Diskussionen.

Die freundschaftliche Zusammenarbeit und die anregenden Diskussionen mit den Herren Dipl. Phys. I. Rückert, Dr. Yu. V. Il'ichev, Dipl. Phys. M. Niebuhr, Dr. A. Hebecker, Dr. A. Demeter, Dipl. Phys. P. Geggier und Dr. O. Morawski bereicherten die tägliche Arbeit und waren ein großes Vergnügen. Ihnen allen danke ich für ihre Hilfsbereitschaft und die angenehme Arbeitsatmosphäre.

Mein Dank gilt Herrn Dr. W. Kühnle unter dessen Leitung die Synthese und Reinigung der Substanzen steht, sowie den Herren J. Bienert und H. Lesche für ihre experimentelle Unterstützung. Herrn M. Fechner danke ich für die Unterstützung in allen Netzwerk- und PC-Angelegenheiten. Weiterhin möchte ich allen Mitarbeitern der Werkstätten danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, vor allem den Herren U. Schmidt, S. Heine, M. Schmidt und W. Curdt für die schnelle und zuverlässige Reparatur und Anfertigung der benötigten Bauteile.

Die Dipolmomentmessungen im angeregten Zustand entstanden in Zusammenarbeit mit der Technischen Universität Delft, die Röntgenstrukturanalysen wurden am Institut für Anorganische Chemie in Göttingen angefertigt. Für die Kooperationsbereitschaft und Durchführung der Messungen danke ich Herrn Dr. J. Warman, Herrn J. Piet, Herrn Dr. D. Stalke und Frau Dr. R. von Bülow.

Der Stiftung Stipendien-Fonds des Verbandes der Chemischen Industrie danke ich für die Gewährung eines Kekulé-Stipendiums.

Mauricio Grobys, im September 1997

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	15
2 Theoretische Grundlagen	20
2.1 Kinetik eines Zwei-Zustands Systems	20
2.1.1 Zeitaufgelöste Fluoreszenz	20
2.1.2 Photostationäre Fluoreszenz	27
2.1.3 Potentialverlauf im ersten elektronisch angeregten Zustand	29
2.2 Polarisation der Fluoreszenz.....	31
2.2.1 Photostationäre Polarisation der Fluoreszenz	31
2.2.2 Zeitaufgelöste Anisotropie der Fluoreszenz	32
3 Experimentelles	36
3.1 Absorptionsspektren	36
3.2 Photostationäre Fluoreszenzmessungen.....	36
3.3 Zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen.....	38
3.4 Druckexperimente.....	47
3.5 Dipolmomente im elektronischen Grundzustand.....	49
3.6 Dipolmomente im elektronisch angeregten Zustand.....	51
3.7 Probenherstellung und Lösungsmittel.....	52
3.8 Photochemische Nebenreaktionen	53
4 Ergebnisse und Diskussion	54
4.1 Dynamische Aspekte der ICT-Reaktion in Aminobenzonitrilen	54
4.1.1 Variation der Temperatur.....	54
4.1.2 Variation des hydrostatischen Drucks	75
4.2 Strukturelle Aspekte der ICT-Reaktion in Donor/Akzeptor-substituierten Benzolen	102
4.2.1 Strukturen im elektronischen Grundzustand.....	102
4.2.2 Strukturen im ersten elektronisch angeregten Zustand.....	108
4.2.3 Dipolmomente.....	110
4.2.4 Polarisation der Fluoreszenz	122

4.2.5 NMC5 und NMC6.....	132
4.2.6 NMC7.....	141
4.2.7 NMC8.....	165
4.2.8 NME5 und NME6.....	173
4.2.9 NME7	181
4.2.10 Relaxation in Toluol	189
5 Zusammenfassung	198

6 Literaturverzeichnis	202
-------------------------------------	------------

Abkürzungen, Symbole und Konstanten

Symbol	Bedeutung	Einheit
a	Onsager Radius	m
	Autokorrelationsfunktion	—
A	Amplitudenverhältnis	—
	Intensität des Anregungspulses	—
	Rotationskonstante	s^{-1}
A_{ij}	Amplitude der Zerfallskomponente j der Abklingkurve i	—
ACN	Acetonitril	—
b	Achsenabschnitt	—
B	Hildebrandt-Batschinski Parameter	$m\ s\ kg^{-1}$
	Rotationskonstante	s^{-1}
BCN	Butyronitril	—
c	Korrelationsfunktion der spektralen Verschiebung	—
	Lichtgeschwindigkeit im Vakuum	$m\ s^{-1}$
C	Konstante zur Beschreibung der Randbedingungen bei der Rotationsdiffusion	—
	Rotationskonstante	s^{-1}
C_{slip}	<i>Slip</i> -Randbedingungen bei der Rotationsdiffusion	—
C_{stick}	<i>Stick</i> -Randbedingungen bei der Rotationsdiffusion	—
CBO	Bezeichnung für den ungestörten Born-Oppenheimer Zustand (<i>Crude Born Oppenheimer</i>)	—
CT	Ladungsübertragung (<i>Charge Transfer</i>)	—
cw	Dauerstrich (<i>continuous wave</i>)	—
d	Bindungslänge Aminostickstoff-Phenylring	m
D	Intensität der Antwort des Detektionssystems	—
DBE	Di(n-butyl)ether	—
DCN	N-Decansäurenitril	—
DEE	Diethylether	—
DKS	Dote, Kivelson und Schwartz	—
DPE	Di(n-pentyl)ether	—
DPrE	Di(n-propyl)ether	—
e	Elementarladung	C
E_a	Aktivierungsenergie der Reaktion $LE \rightarrow CT$	$J\ mol^{-1}$
E_{CT}	Energie des CT-Zustands	J

E_{CT}^{rot}	Rotverschiebung des Maximums der CT-Fluoreszenz	J
E_d	Aktivierungsenergie der Reaktion CT \rightarrow LE	J mol ⁻¹
E_{LE}	Energie des LE-Zustands	J
E_{LG}	Energiedifferenz der relaxierten Zustände S_0 und S_1	J
f	Formfaktor Oszillatorstärke	— —
F	Debyedispersionssterm Fluoreszenzintensität	— —
F_0	Intensität des photostationären Fluoreszenzspektrums	—
F_{CT}	Relativer CT-Anteil	—
G	Korrekturfaktor bei Polarisationsmessungen	—
GW	Gierer-Wirtz	—
h	Plancksches Wirkumsquantum Maximale Intensität	J s —
$h\nu_{abs}^{max}, \nu_{abs}^{max}$	Maximum der Absorption	J
$h\nu_{CT}^{max}, \nu_{CT}^{max}$	Maximum der CT-Fluoreszenzbande	J
$h\nu_{flu}^{max}, \nu_{flu}^{max}$	Maximum der Fluoreszenzbande	J
$h\nu_{LE}^{max}, \nu_{LE}^{max}$	Maximum der LE-Fluoreszenzbande	J
HPLC	Verfahren zur Substanzreinigung (<i>High Pressure Liquid Chromatographie</i>)	—
I	Fluoreszenzintensität	—
$I_{ }$	Fluoreszenzintensität detektiert parallel zur Anregung	—
I_{\perp}	Fluoreszenzintensität detektiert senkrecht zur Anregung	—
I_{CT}	Intensität der CT-Fluoreszenz	—
I_{LE}	Intensität der LE-Fluoreszenz	—
IC	Interne Konversion (<i>Internal Conversion</i>)	—
ICT	Intramolekulare Ladungsübertragung (<i>Intramolecular Charge Transfer</i>)	—
ISC	<i>Intersystem Crossing</i>	—
k_a	Ratenkonstante der Reaktion LE \rightarrow CT	s ⁻¹
k_a^0	Vorexponentieller Faktor der Ratenkonstanten k_a	s ⁻¹
k_B	Boltzmann-Konstante	J K ⁻¹
k_d	Ratenkonstante der Reaktion CT \rightarrow LE	s ⁻¹
k_d^0	Vorexponentieller Faktor der Ratenkonstanten k_d	s ⁻¹
k_f	Fluoreszenzstrahlungsrate des LE-Zustands	s ⁻¹
k_f'	Fluoreszenzstrahlungsrate des CT-Zustands	s ⁻¹
k_f^D	Fluoreszenzstrahlungsrate dividiert durch n_D^2	s ⁻¹
k_{IC}	Ratenkonstante der internen Konversion des LE-Zustands	s ⁻¹
k_{IC}'	Ratenkonstante der internen Konversion des CT-Zustands	s ⁻¹

k_{ISC}	Intersystem Crossing Ratenkonstante des LE-Zustands	s^{-1}
k_{iSC}	Intersystem Crossing Ratenkonstante des CT-Zustands	s^{-1}
k_i^R	Reduzierte Ratenkonstante	s^{-1}
k^{TST}	Ratenkonstante nach der <i>Transition State Theory</i>	s^{-1}
L	Log-Normal Funktion	—
	Ladungsübertragungszustand	—
1L_a	Elektronischer Singulettzustand (Bezeichnung nach Platt)	—
1L_b	Elektronischer Singulettzustand (Bezeichnung nach Platt)	—
LE	Lokal angeregt (<i>Locally Excited</i>)	—
m	Steigung	—
M	Molare Masse	$kg\ mol^{-1}$
M	Elektronisches Übergangsdipolmoment	C m
m_e	Ruhemasse des Elektrons	kg
n	Brechungsindex	—
N	Anzahldichte	m^{-3}
N_A	Avogadrosche Konstante	mol^{-1}
n_D	Brechungsindex ($\lambda = 589\ nm$)	—
OCN	N-Octansäurenitril	—
p	Druck	Pa
P	Polarisation	—
	Apparatefunktion	—
P_0	Polarisation zum Zeitpunkt $t = 0$	—
	Orientierungspolarisation	$C\ m^{-2}$
P_A	Atompolarisation	$C\ m^{-2}$
P_E	Elektronenpolarisation	$C\ m^{-2}$
P_{ges}	Gesamtpolarisation	$C\ m^{-2}$
P_V	Verschiebungspolarisation	$C\ m^{-2}$
PCN	Propionitril	—
PICT	<i>Planar Intramolecular Charge Transfer</i>	—
q	Ortsvektor der Elektronen	m
Q	Ortsvektor der Atomkerne	m
r	Ortsvektor	m
r	Anisotropie	—
	Gewichtete Abweichung	—
R	Allgemeine Gaskonstante	$J\ K^{-1}$
r_0	Anisotropie zum Zeitpunkt $t = 0$	—
RICT	<i>Rehybridised Intramolecular Charge Transfer</i>	—

S	Zeitaufgelöstes Fluoreszenzspektrum	—
	Franck-Condon Faktor	—
S_0	Elektronischer Grundzustand	—
S_1	Erster elektronisch angeregter Singulettzustand	—
S_2	Zweiter elektronisch angeregter Singulettzustand	—
SED	Stokes, Einstein, Debye	—
t	Zeit	s
T	Temperatur	K
TCSPC	Zeitkorrelierte Einzelphotonenzählung (<i>Time Correlated Single Photon Counting</i>)	—
THF	Tetrahydrofuran	—
TICT	<i>Twisted Intramolecular Charge Transfer</i>	—
TST	<i>Transition State Theory</i>	—
U_{12}	Matrixelement	J
UCN	N-Undecansäurenitril	—
V	Molekulares Volumen	m^3
V_L	Volumen Lösungsmittelmolekül	m^3
V_p	Volumen Probenmolekül	m^3
VCN	Valeronitril	—
W	Anzahl der Realisierungsmöglichkeiten	—
x_1	Molenbruch	—
	Variable	—
Y	Fitfunktion	—
z	Ladungszahl	—
α	Parameter zur Beschreibung des Einflusses der Viskosität	—
β	Isotherme Kompressibilität	$m s^2 kg^{-1}$
δE_{CT}^{rep}	Repulsionsenergie des Franck-Condon Grundzustands nach Emission aus dem CT-Zustand	J
$\delta E(S_1)$	Relaxationsenergie in S_1 nach Anregung mit $h\nu_{abs}^{max}$	J
$\delta E(S_0)$	Repulsionsenergie des Franck-Condon Grundzustands nach Emission aus S_1	J
Δ	Spektrale Breite	J
	Energielücke der CBO-Zustände	J
$\Delta_{1/2}$	Spektrale Halbwertsbreite	J
$\Delta E(S_1, S_2)$	Energiedifferenz zwischen S_1 und S_2	J
Δf	Polaritätsparameter	—
ΔH	Enthalpiedifferenz zwischen LE- und CT-Zustand	$J mol^{-1}$

ΔS	Entropiedifferenz zwischen LE- und CT-Zustand	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
ϵ	Extinktionskoeffizient	$\text{l mol}^{-1} \text{m}^{-1}$
	Relative Dielektrizitätskonstante	—
ϵ_0	Dielektrizitätskonstante des Vakuums	$\text{C}^2 \text{J}^{-1} \text{m}^{-1}$
ϕ	Winkel zwischen Absorptions- und Emissions- übergangsdipolmoment	$1^\circ, 1 \text{ (rad)}$
Φ_{CT}, Φ'	Fluoreszenzquantenausbeute des CT-Zustands	—
Φ_{f}	Fluoreszenzquantenausbeute	—
Φ_{LE}, Φ	Fluoreszenzquantenausbeute des LE-Zustands	—
Φ_{T}	Tripletquantenausbeute	—
γ	Asymmetrieparameter	—
η	Viskosität	$\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$
θ_{dihedral}	Dihedraler Winkel C(2)-C(1)-N(1)-C(8)	$1^\circ, 1 \text{ (rad)}$
θ_{pyr}	Pyramidalisierungswinkel der Aminogruppe	$1^\circ, 1 \text{ (rad)}$
θ_{ring}	Winkel N(1)-C(1)-C(2)	$1^\circ, 1 \text{ (rad)}$
θ_{twist}	Verdrillungswinkel der Aminogruppe	$1^\circ, 1 \text{ (rad)}$
κ	Rayscher Parameter	—
λ	Wellenlänge	m
λ_{ex}	Anregungswellenlänge	m
λ_i	Abklingkonstante	s^{-1}
λ_{ob}	Beobachtungswellenlänge	m
μ	Betrag des Dipolmoments	C m
μ_1^0	Betrag des Dipolmoments des ungestörten ersten elektronisch angeregten Singulettzustands	C m
μ_2^0	Betrag des Dipolmoments des ungestörten zweiten elektronisch angeregten Singulettzustands	C m
μ_{CT}	Betrag des Dipolmoments des CT-Zustands	C m
μ_{g}	Betrag des Dipolmoments des elektronischen Grundzustands	C m
$\mu_{\text{g}}^{\text{ges}}$	Betrag des Gesamtdipolmoments der elektronisch angeregten Zustände	C m
μ_{LE}	Betrag des Dipolmoments des LE-Zustands	C m
ν	Frequenz	s^{-1}
$\bar{\nu}$	Wellenzahl	m^{-1}
$\bar{\nu}$	Mittlere Frequenz	s^{-1}
ν_{p}	Frequenz des Maximums der zeitaufgelösten Fluoreszenzspektren	s^{-1}
$\bar{\nu}(\text{C}\equiv\text{N})$	IR-Frequenz der Streckschwingung der Cyanogruppe	m^{-1}
ξ, ξ'	Reaktionskoordinaten	—
ζ	Reibungskoeffizient	—

ρ	Dichte	kg m^{-3}
σ	Spezifische Leitfähigkeit	$\text{A V}^{-1} \text{m}^{-1}$
Σ	Summe der Bindungswinkel am Aminostickstoff	$1^\circ, 1 \text{ (rad)}$
τ	Fluoreszenzlebensdauer	s
τ_0	Fluoreszenzlebensdauer des LE-Zustands	s
	Rotationsdiffusionszeit bei $\eta = 0$	s
τ'_0	Fluoreszenzlebensdauer des CT-Zustands	s
τ_D	Dielektrische Relaxationszeit	s
τ_i	Abklingzeiten aus der Anpassung der Fluoreszenz-abklingkurven	s
τ_I	Abklingzeit der integrierten Intensität	s
τ_l	Longitudinale Relaxationszeit	s
τ_r	Rotationsdiffusionszeit	s
τ_S	Solvatationszeit	s
$\tau_{\Delta 1/2}$	Abklingzeit der Halbwertsbreitenänderung	s
τ_{SED}	Rotationsdiffusionszeit berechnet nach der SED-Gleichung	s
τ_{slip}	Rotationsdiffusionszeit bei <i>slip</i> -Randbedingungen	s
ϕ	Wellenfunktion	—
ψ	Wellenfunktion	—
χ^2_v	Summe der reduzierten Fehlerquadrate	—
Ψ	Wellenfunktion	—
ω	Winkelgeschwindigkeit	s^{-1}

Strukturformeln und Bezeichnung der Moleküle

Aromatische Amine

DHA: Anilin

DMA: N,N-Dimethylanilin

DEA: N,N-Diethylanilin

DBA: N,N-Di(n-butyl)anilin

NM5: 1-Methylindolin

NM6: 1-Methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin

NM7: 1-Methyl-2,3,4,5-tetrahydro-1H-1-benzazepin

NM8: 1-Methyl-1,2,3,4,5,6-hexahydro-benzo[b]azocin

Aminobenzonitrile

NMC5: 5-Cyano-1-methylindolin

NMC6: 6-Cyano-1-methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin

NMC7: 7-Cyano-1-methyl-2,3,4,5-tetrahydro-1H-1-benzazepin

NMC8: 1-Methyl-1,2,3,4,5,6-hexahydro-benzo[b]azocin-8-carbonitril

NEC5: 5-Cyano-1-ethylindolin

NEC6: 6-Cyano-1-ethyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin

NEC7: 7-Cyano-1-ethyl-2,3,4,5-tetrahydro-1H-1-benzazepin

NEC8: 1-Ethyl-1,2,3,4,5,6-hexahydro-benzo[b]azocin-8-carbonitril

ABN: 4-Aminobenzonitril

MABN: 4-(Methylamino)benzonitril

DMABN: 4-(Dimethylamino)benzonitril

DEABN: 4-(Diethylamino)benzonitril

DPrABN: 4-(Di(n-propyl)amino)benzonitril

DDABN: 4-(Di(n-decyl)amino)benzonitril

MHD: 3,5-Dimethyl-4-(methylamino)benzonitril

MMD: 3,5-Dimethyl-4-(dimethylamino)benzonitril

CBQ: 6-Cyanobenzquinuclidin

P3C: 4-(Aziridinyl)benzonitril

P4C: 4-(Azetidiny)benzonitril

P5C: 4-(Pyrrolidinyl)benzonitril

P6C: 4-(Piperidinyl)benzonitril

P7C: 4-(Hexahydroazepinyl)benzonitril

P8C: 4-(Octahydroazocinyl)benzonitril

Aminobenzoessäureethylester

NME5: 1-Methylindolin-5-carbonsäureethylester

NME6: 1-Methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin-6-carbonsäureethylester

NME7: 1-Methyl-2,3,4,5-tetrahydro-1H-1-benzazepin-7-carbonsäureethylester

ABE: 4-Aminobenzoessäureethylester

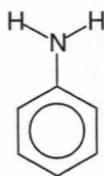
DMABE: 4-(Dimethylamino)benzoessäureethylester

DEABE: 4-(Diethylamino)benzoessäureethylester

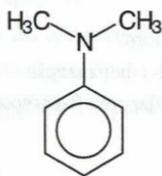
NEE5: 1-Ethylindolin-5-carbonsäureethylester

P4E: 4-(Azetidinyl)benzoessäureethylester

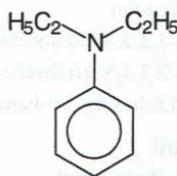
Aromatische Amine



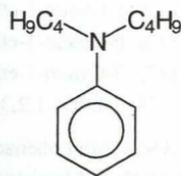
DHA



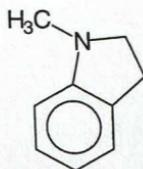
DMA



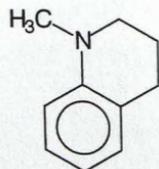
DEA



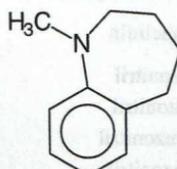
DBA



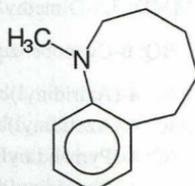
NM5



NM6

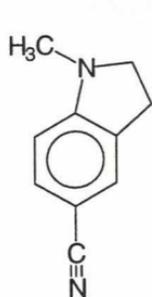


NM7

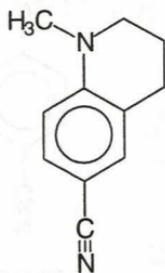


NM8

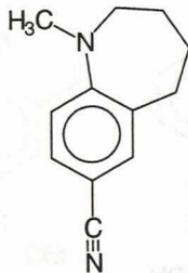
Aminobenzonitrile



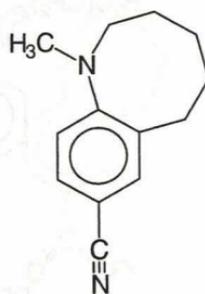
NMC5



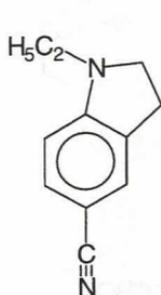
NMC6



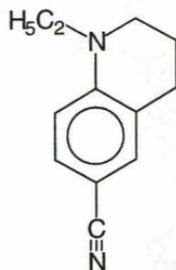
NMC7



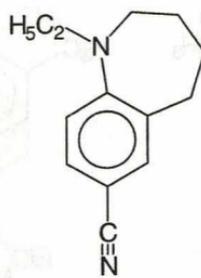
NMC8



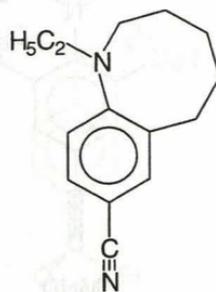
NEC5



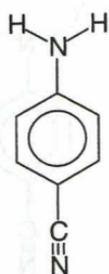
NEC6



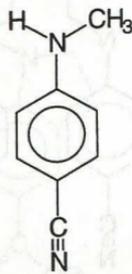
NEC7



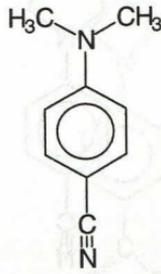
NEC8



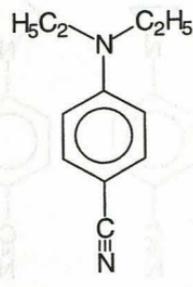
ABN



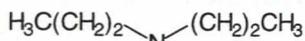
MABN



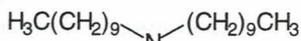
DMABN



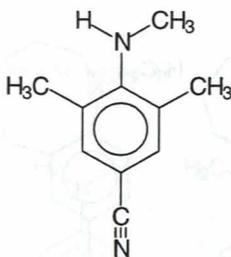
DEABN



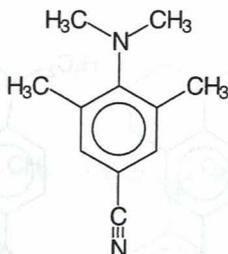
DPPrABN



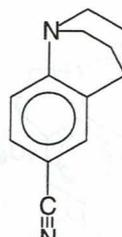
DDABN



MHD



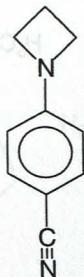
MMD



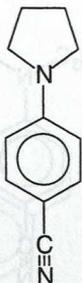
CBQ



P3C



P4C



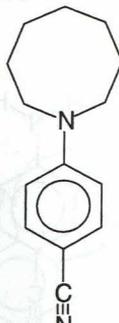
P5C



P6C

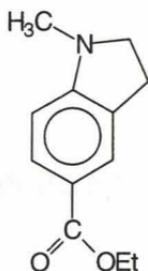


P7C

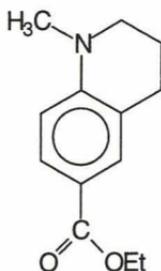


P8C

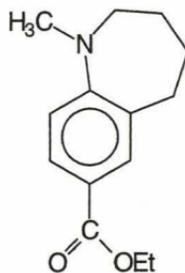
Aminobenzoesäureethylester



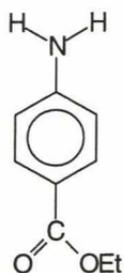
NME5



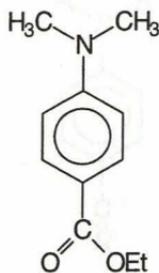
NME6



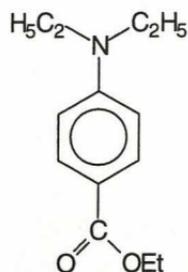
NME7



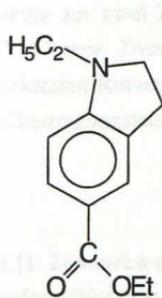
ABE



DMABE



DEABE



NEE5



P4E



1 Einleitung

Das Phänomen der dualen Fluoreszenz wurde 1959 von Lippert an den Verbindungen 4-(Dimethylamino)benzonitril (DMABN) und 4-(Diethylamino)benzonitril (DEABN) entdeckt [1, 2].



Abb. 1.1: Strukturformel DMABN ($R = \text{CH}_3$) und DEABN ($R = \text{C}_2\text{H}_5$).

In unpolaren Lösungsmitteln wird bei diesen Verbindungen nur eine Emission aus dem ersten angeregten Zustand (LE, *Locally Excited*) beobachtet. In polarer Umgebung dagegen fluoreszieren die Moleküle aus zwei Zuständen, wodurch eine zusätzliche rotverschobene Emission auftritt (CT, *Charge Transfer*). Aufgrund der im Vergleich zur LE-Bande wesentlich größeren spektralen Rotverschiebung der CT-Bande, wurde diese Emission der Bildung eines Ladungsübertragungszustands zugeschrieben.

Lippert-Modell

Im Modell von Lippert [1, 2] wurden die Fluoreszenzbanden den Emissionen aus dem 1L_b - und 1L_a -Zustand zugeordnet (Notation nach Platt [3]). In unpolaren Lösungsmitteln ist bei DMABN und DEABN der erste angeregte Zustand vom Typ 1L_b . Es wird daher wie bei Anilinderivaten nur eine Emission beobachtet. In polaren Lösungsmitteln dagegen, wird der im Franck-Condon Zustand höherliegende L_a -Zustand aufgrund eines größeren

Ladungsübertragungsanteils, durch Dipol-Dipol Wechselwirkungen mit den Lösungsmittelmolekülen stärker stabilisiert als der L_b -Zustand. Der ursprünglich energetisch höherliegende L_a -Zustand liegt dann im Gleichgewicht tiefer als 1L_b (Zustandsumkehr).

Voraussetzung für das Auftreten von dualer Fluoreszenz in diesem Modell ist, daß die Zustände 1L_b und 1L_a ausreichend nahe beieinander liegen und unterschiedliche Dipolmomente besitzen, damit eine lösungsmittelinduzierte Zustandsüberkreuzung stattfinden kann. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird dabei durch die dielektrische Relaxation des Lösungsmittels bestimmt.

Außer dem von Lippert vorgeschlagenen Modell wurden im Laufe der Zeit eine Reihe anderer Modelle postuliert, die aber alle als widerlegt gelten. Khalil et al. sahen die Ursache der zweiten rotverschobenen Emission in der Bildung von Excimeren [4]. Kosower und Dodiuk diskutierten Protonenübertragungsprozesse in Zusammenhang mit der CT-Emission [5]. Eine ursprünglich von Chandross vorgeschlagene Bildung von 1:1 Exciplexen mit dem Lösungsmittel [6] wurde von Varma aufgegriffen und vertieft [7]. Auch Verunreinigungen der Lösungsmittel in Form von Wassermolekülen wurden als Ursache für die CT-Emission in Erwägung gezogen [8].

TICT-Modell (Twisted Intramolecular Charge Transfer)

Das Lippert-Modell wurde 1973 von Grabowski und Rotkiewicz verworfen, da ihrer Meinung nach die in Glycerol experimentell beobachteten identischen Polarisationsrichtungen der LE- und CT-Bande nicht mit dem Lippert-Modell zu vereinbaren waren [9, 10]. Sie schlugen vor, die duale Fluoreszenz mit dem Vorliegen zweier Konformere im angeregten Zustand zu erklären, welche einen unterschiedlichen Verdrillungswinkel der Aminogruppe gegenüber dem Phenylring aufweisen [9, 10].

Die Aminogruppe wird in diesem Modell im LE-Zustand als planar angesehen. Die intramolekulare Ladungsübertragungsreaktion (ICT, *Intramolecular Charge Transfer*) findet unter Verdrillung der Aminogruppe gegenüber der Ebene des Phenylrings durch Übertragung eines Elektrons von der Aminogruppe (Donor) auf den Benzonitrilteil des Moleküls (Akzeptor) statt [11-15]. Im CT-Zustand steht die Aminogruppe senkrecht zur Ebene des Phenylrings, wodurch das freie Elektronenpaar des Aminostickstoffs vom π -System des Benzonitrilteils entkoppelt wird (*principle of minimum overlap*) [16].

Die im Rahmen des TICT-Modells gemachten Aussagen stützen sich im wesentlichen auf die Modellverbindung 5-Cyano-1-Methylindolin (NMC5), bei der die Aminogruppe durch den heterozyklischen Ring in der Ebene des Phenylrings fixiert ist und die Verbindung 3,5-Dimethyl-4-(dimethylamino)benzonitril (MMD), bei der die Aminogruppe durch zwei *ortho*-Methylgruppen im Grundzustand gegenüber der Ebene des Phenylrings verdrillt vorliegt. NMC5 zeigt unabhängig von der Lösungsmittelpolarität nur eine Fluoreszenzbande, die der von N,N-Dimethylanilin ähnelt und wurde deshalb als Modellverbindung für den LE-Zustand angesehen [10, 13, 14]. Bei MMD dagegen, wird eine breite Emission

beobachtet, deren spektrale Rotverschiebung stark von der Lösungsmittelpolarität abhängt [10, 13, 14, 17, 18]. Daraus wurde geschlossen, daß die Möglichkeit einer ungehinderten Rotation um die Stickstoff-Phenylringbindung eine unabdingbare Voraussetzung für die Ladungsübertragung $LE \rightarrow CT$ ist.

Die zunächst hauptsächlich an Aminobenzonitrilen durchgeführten Untersuchungen wurden später auf andere Donor/Akzeptor-substituierte Benzole, vor allem auf Aminobenzoessäureester ausgedehnt [19-22]. In neuerer Zeit wurden vor allem Untersuchungen von DMABN und Derivaten im Molekularstrahl durchgeführt (siehe [23, 24] und darin angeführte Referenzen).

PICT-Modell (Planar Intramolecular Charge Transfer)

Untersuchungen von Zachariasse et al. zufolge, lassen sich eine Reihe von experimentellen Beobachtungen nicht durch eine Verdrillung der Aminogruppe und eine Entkopplung der Donor- und Akzeptoreinheiten im CT-Zustand verstehen.

Bei einer vollständigen Entkopplung von Donor- und Akzeptorgruppe im CT-Zustand (intramolekulares Ionen-Paar [25, 26]), sollte analog zu den Beobachtungen bei Exciplexen [27] eine Korrelation zwischen dem Maximum der CT-Emission und der Differenz der Redoxpotentiale der Donor- und Akzeptorgruppen verschiedener Aminobenzonitrile vorliegen [25]. Aus dem Fehlen einer solchen Korrelation kann geschlossen werden, daß eine Entkopplung von Donor- und Akzeptorgruppe im CT-Zustand in diesen Molekülen nicht stattfindet [28].

Zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen an einer Reihe von Aminobenzonitrilen, in denen der Aminostickstoff Teil eines drei- bis achtgliedrigen Ringes ist, haben weiterhin gezeigt, daß die Aktivierungsenergie der ICT-Reaktion wie die Inversionsbarriere der unsubstituierten Methylamine mit steigender Ringgröße abnimmt [29-31]. Der Bewegung der Aminogruppe von pyramidal nach planar kommt demnach eine bedeutende Rolle bei der Ladungsübertragungsreaktion zu [30].

Zudem geht aus Untersuchungen an einer Reihe von 4-(Di(n-alkyl)amino)benzonitrilen hervor, daß die Geschwindigkeitskonstante der Ladungsübertragung mit steigender Länge der Alkylkette zunimmt [32-34]. Dies steht im Widerspruch zu der Erwartung, die im Rahmen des TICT-Modells an die im Verlauf der ICT-Reaktion auftretende Bewegung gestellt wird.

Die genannten Beobachtungen führten zur Formulierung des PICT-Modells [35], welches von einer unverdrillten, planaren Konformation der Aminogruppe und damit eine starken Kopplung von Donor- und Akzeptorgruppe im CT-Zustand ausgeht. Im Rahmen des PICT-Modells müssen zwei wesentliche Voraussetzungen für das Auftreten einer Ladungsübertragungsreaktion $LE \rightarrow CT$ gegeben sein: a) eine kleine Energielücke zwischen den beiden untersten angeregten Zuständen S_1 und S_2 , um eine effektive vibronische

Kopplung zu ermöglichen, b) die Möglichkeit zur Ausbildung einer planaren Konformation der Aminogruppe im CT-Zustand [35, 36].

Im PICT-Modell wird auch das Ausbleiben der Ladungsübertragungsreaktion in 4-Methylaminobenzonitril verständlich, einer Verbindung, bei der das TICT-Modell nicht zur Erklärung herangezogen werden kann [37].

Von Sobolewski und Domcke durchgeführte Berechnungen führen zu einem weiteren Weg der Ladungsübertragung in DMABN [38] (Bildung von zwei CT-Zuständen mit unterschiedlicher molekularer Struktur). Hierbei wird der Ladungsübertragungszustand unter Rehybridisierung der Cyanogruppe gebildet. Die Substituenten an der Aminogruppe liegen im CT-Zustand in der Ebene des Phenylrings (RICT, *Rehybridised Intramolecular Charge Transfer*). Vorhersagen der Autoren, daß dieser CT-Zustand auch in der Verbindung 4-(Dimethylamino)phenylacetylen gebildet wird, konnten allerdings experimentell widerlegt werden [39].

Dynamik der ICT-Reaktion in Aminobenzonitrilen

Neben der Diskussion möglicher struktureller Änderungen im Verlauf der ICT-Reaktion steht seit Anfang der siebziger Jahre das Interesse an der Dynamik der Reaktion im Mittelpunkt. Erste zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen im Pikosekundenbereich, die einen direkten Zugang zur Kinetik der intramolekularen Ladungsübertragungsreaktion ermöglichten, wurden von Struve und Rentzepis an DMABN in Alkoholen vorgenommen [40]. Nachfolgende Messungen bestätigten die Vermutung [41], daß der Ladungsübertragungszustand über den primär angeregten LE-Zustand gebildet wird [42, 43]. Weiterhin konnte gezeigt werden, daß LE- und CT-Zustand in einem schnellen Gleichgewicht stehen und sich die Kinetik der Ladungsübertragungsreaktion demnach durch ein System von zwei gekoppelten Zuständen beschreiben läßt [42, 44].

Zu Beginn der Untersuchungen von DMABN wurde die Aktivierungsenergie der Ladungsübertragungsreaktion hauptsächlich mit der des viskosen Flusses des Lösungsmittels in Verbindung gebracht [1, 22, 45]. Der Polarität des Lösungsmittels wurde nur eine untergeordnete Rolle zugeschrieben [45]. Im weiteren Verlauf der Diskussion um den Einfluß von Polarität und Viskosität des Lösungsmittels bei der ICT-Reaktion von DMABN wurden unterschiedliche Standpunkte vertreten. Während Eisenthal den Polaritätseinfluß als wesentlichen Faktor ansah [46], plädierten andere Autoren für die Lösungsmittelreibung als bestimmenden Faktor bei der ICT-Reaktion [19, 47-49].

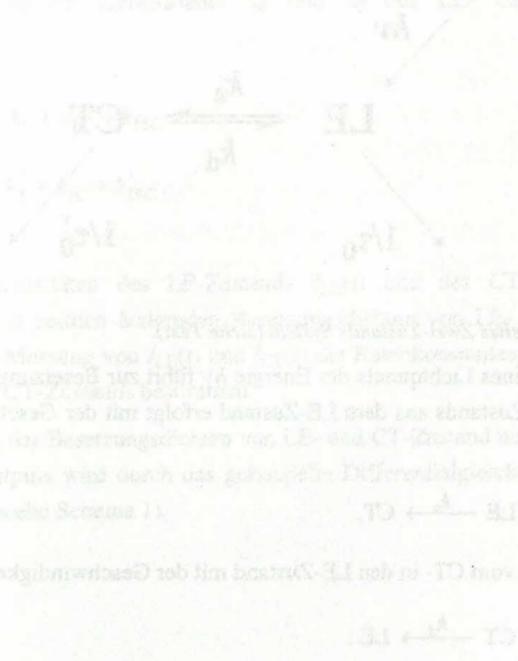
Untersuchungen in unserer Gruppe zufolge nimmt die Geschwindigkeit der Ladungsübertragungsreaktion LE→CT in Aminobenzonitrilen mit steigender Lösungsmittelpolarität zu [30, 32, 50]. Die relativen Beiträge von Polaritäts- und Reibungseffekten bei der ICT-Reaktion von DMABN konnten aber bisher nicht quantisiert werden.

Gegenstand dieser Arbeit sind sowohl dynamische, als auch strukturelle Aspekte bei der ICT-Reaktion in Donor/Akzeptor-substituierten Benzolen.

Ziel der Arbeit ist es den Einfluß von Polarität und Lösungsmittelreibung bei der ICT-Reaktion zu bestimmen, um zu einem tiefgreifenderen Verständnis der Dynamik der Ladungsübertragungsreaktion zu gelangen. Daneben steht weiterhin die Frage nach den elektronischen und strukturellen Voraussetzungen des Auftretens einer ICT-Reaktion in Donor/Akzeptor-substituierten Benzolen im Mittelpunkt des Interesses.

Zum Studium des Einflusses von Polarität und Lösungsmittelreibung bieten sich Messungen als Funktion des auf das Lösungsmittels ausgeübten hydrostatischen Drucks an, welche es gestatten, die Eigenschaften eines Lösungsmittels bei konstanter Temperatur in einem weiten Bereich zu variieren. Untersuchungen der ICT-Reaktion von DMABN in einer Reihe von Lösungsmitteln als Funktion der Temperatur und des Drucks bilden daher den einen Schwerpunkt dieser Arbeit.

Den zweiten Schwerpunkt stellt eine detaillierte Analyse der Photophysik einer Reihe von akzeptorsubstituierten aromatischen Aminen dar, in denen die Torsionsbewegung der Aminogruppe durch den Einbau des Aminostickstoffs in heterozyklische Ringe unterschiedlicher Größe eingeschränkt ist.

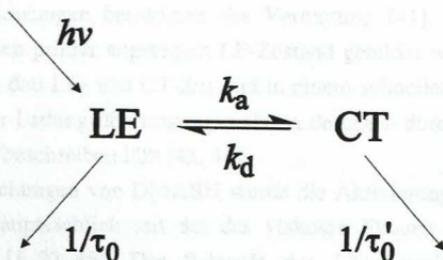


2 Theoretische Grundlagen

2.1 Kinetik eines Zwei-Zustands Systems

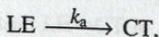
2.1.1 Zeitaufgelöste Fluoreszenz

Die Ladungsübertragungsreaktion im angeregten Zustand (ICT-Reaktion, *Intramolecular Charge Transfer Reaction*) läßt sich bei den in dieser Arbeit untersuchten Molekülen formal durch ein System von zwei gekoppelten Zuständen LE (*Locally Excited*) und CT (*Charge Transfer*) beschreiben.

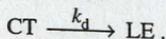


Schema 1: Gekoppeltes Zwei-Zustands System (siehe Text).

Die Absorption eines Lichtquants der Energie $h\nu$ führt zur Besetzung des LE-Zustands. Die Bildung des CT-Zustands aus dem LE-Zustand erfolgt mit der Geschwindigkeitskonstanten k_a

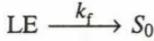


die Rückreaktion vom CT- in den LE-Zustand mit der Geschwindigkeitskonstanten k_d

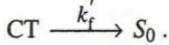


Sowohl bei LE- als auch CT-Zustand handelt es sich um angeregte Singulettzustände, die noch durch folgende weitere Prozesse entvölkert werden können:

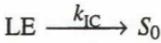
a) Übergänge in den Grundzustand S_0 unter Abgabe eines Fluoreszenzphotons mit der Strahlungskonstanten k_f bzw. k'_f :



und



b) Strahlungslose Übergänge in den Grundzustand S_0 mit der Geschwindigkeitskonstanten k_{IC} bzw. k'_{IC} (IC, *Internal Conversion*):



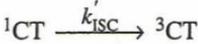
und



c) Übergänge unter Spinumkehr in den jeweiligen Triplettzustand ${}^3\text{LE}$ bzw. ${}^3\text{CT}$ mit der Geschwindigkeitskonstanten k_{ISC} bzw. k'_{ISC} (ISC, *Intersystem Crossing*).



und



Diese Prozesse werden zur Lebensdauer τ_0 und τ'_0 des LE- bzw. CT-Zustands zusammengefaßt:

$$\frac{1}{\tau_0} = k_f + k_{IC} + k_{ISC} \quad (2.1)$$

$$\frac{1}{\tau'_0} = k'_f + k'_{IC} + k'_{ISC}. \quad (2.2)$$

Da die Fluoreszenzintensitäten des LE-Zustands $I_{LE}(t)$ und des CT-Zustands $I_{CT}(t)$ proportional zu den sich zeitlich ändernden Besetzungsdichten von LE- und CT-Zustand sind, lassen sich durch Messung von $I_{LE}(t)$ und $I_{CT}(t)$ die Ratenkonstanten k_a und k_d , sowie die Lebensdauer τ'_0 des CT-Zustands bestimmen.

Die zeitliche Änderung der Besetzungsdichten von LE- und CT-Zustand nach Anregung mit einem δ -förmigen Lichtpuls wird durch das gekoppelte Differentialgleichungssystem (2.3) und (2.4) beschrieben (siehe Schema 1).

$$\frac{d[\text{LE}(t)]}{dt} = -\left(\frac{1}{\tau_0} + k_a\right)[\text{LE}(t)] + k_d[\text{CT}(t)] \quad (2.3)$$

$$\frac{d[\text{CT}(t)]}{dt} = -\left(\frac{1}{\tau_0} + k_d\right)[\text{CT}(t)] + k_a[\text{LE}(t)] \quad (2.4)$$

Die allgemeine Lösung dieses Differentialgleichungssystems lautet:

$$[\text{LE}(t)] = A_{11} \cdot \exp(-\lambda_1 t) + A_{12} \cdot \exp(-\lambda_2 t) \quad (2.5)$$

$$[\text{CT}(t)] = A_{21} \cdot \exp(-\lambda_1 t) + A_{22} \cdot \exp(-\lambda_2 t) \quad (2.6)$$

Wird durch die Anregung nur der LE-Zustand besetzt, ist die Besetzungsdichte des CT-Zustands zu diesem Zeitpunkt gleich Null. Damit ergeben sich nach Schema 1 zum Zeitpunkt der Anregung ($t = 0$) folgende Randbedingungen:

$$[\text{LE}(0)] = A_{11} + A_{12} \quad (2.7)$$

$$[\text{CT}(0)] = A_{21} + A_{22} = 0 \quad (2.8)$$

Nach Gl. (2.3) - (2.6) gilt weiterhin

$$\frac{d[\text{LE}(0)]}{dt} = -X \cdot [\text{LE}(0)] = -\lambda_1 \cdot A_{11} - \lambda_2 \cdot A_{12} \quad (2.9)$$

$$\frac{d[\text{CT}(0)]}{dt} = k_a \cdot [\text{LE}(0)] = (\lambda_2 - \lambda_1) \cdot A_{21}, \quad (2.10)$$

wobei $X = k_a + \frac{1}{\tau_0}$ (2.11)

und $Y = k_d + \frac{1}{\tau_0}$ (2.12)

gesetzt werden. Damit erhält man für die Amplituden A_{ji} :

$$A_{11} = \frac{(\lambda_2 - X) \cdot [\text{LE}(0)]}{(\lambda_2 - \lambda_1)} \quad (2.13)$$

$$A_{12} = \frac{(X - \lambda_1) \cdot [\text{LE}(0)]}{(\lambda_2 - \lambda_1)} \quad (2.14)$$

$$A_{21} = -A_{22} = \frac{k_a \cdot [\text{LE}(0)]}{(\lambda_2 - \lambda_1)} \quad (2.15)$$

Die inversen Fluoreszenzabklingzeiten $1/\tau_i = \lambda_i$ sind die Eigenwerte der charakteristischen Determinante des Differentialgleichungssystems (2.3) und (2.4).

$$\begin{vmatrix} (-X + \lambda) & k_d \\ k_a & (-Y + \lambda) \end{vmatrix} = 0 \quad (2.16)$$

$$\lambda_{1,2} = \frac{1}{2} \cdot \left(X + Y \mp \sqrt{(X - Y)^2 + 4 \cdot k_a k_d} \right) \quad (2.17)$$

Die Zeitkonstanten λ_i und die Amplituden A_{ji} werden durch Anpassung einer Summe von zwei Exponentialfunktionen an die Fluoreszenzabklingkurven bestimmt. Mit Kenntnis von λ_i , dem Amplitudenverhältnis $A = A_{12}/A_{11}$ und der Lebensdauer τ_0 des LE-Zustands können aus den Gleichungen (2.13), (2.14) und (2.17) die Geschwindigkeitskonstanten k_a und k_d , sowie die Lebensdauer τ_0' des CT-Zustands bestimmt werden.

$$k_a = \frac{\lambda_1 + A \cdot \lambda_2}{1 + A} - \frac{1}{\tau_0} \quad (2.18)$$

$$k_d = \frac{(\lambda_2 - \lambda_1)^2 - \left(2 \cdot k_a + \frac{2}{\tau_0} - \lambda_1 - \lambda_2 \right)^2}{4 \cdot k_a} \quad (2.19)$$

$$\frac{1}{\tau_0'} = \lambda_1 + \lambda_2 - k_a - k_d - \frac{1}{\tau_0} \quad (2.20)$$

Die Lebensdauer τ_0 des LE-Zustands wird anhand einer Modellsubstanz ermittelt. Als Modellsubstanzen werden strukturell verwandte Substanzen verwendet, bei denen keine Ladungsübertragungsreaktion $LE \rightarrow CT$ auftritt. Dieses Vorgehen ist im vorliegenden Fall gerechtfertigt, da die Lebensdauer τ_0 bei den untersuchten Systemen keinen signifikanten Einfluß auf den Wert von k_a , k_d und τ_0' besitzt.

Als Meßsignal ist sowohl für $I_{LE}(t)$ als auch für $I_{CT}(t)$ ein aus zwei Exponentialfunktionen additiv zusammengesetztes Signal zu erwarten (Abb. 2.1, Gl. (2.5) und Gl. (2.6)).

Die Amplituden A_{1i} der Fluoreszenzabklingkurve des LE-Zustands sind positiv. Die Intensität nimmt zunächst schnell mit der Zerfallskonstante λ_2 ab, dann langsamer mit λ_1 . Da der CT-Zustand nicht direkt angeregt wird, ist die Fluoreszenzintensität $I_{CT}(t)$ zum Zeitpunkt der Anregung gleich Null. Sie nimmt zuerst mit der Zerfallskonstanten λ_2 zu, anschließend ebenfalls mit λ_1 ab (A_{22} ist hier negativ, A_{21} ist positiv).

Die Zerfallskonstante λ_2 beschreibt die Einstellung des thermischen Gleichgewichts der Besetzungsdichten zwischen LE- und CT-Zustand. Ändert sich das Verhältnis der Besetzungsdichten nicht mehr, liegt kinetisch gesehen nur noch ein Zustand vor, der mit der Zerfallskonstanten λ_2 abklingt.

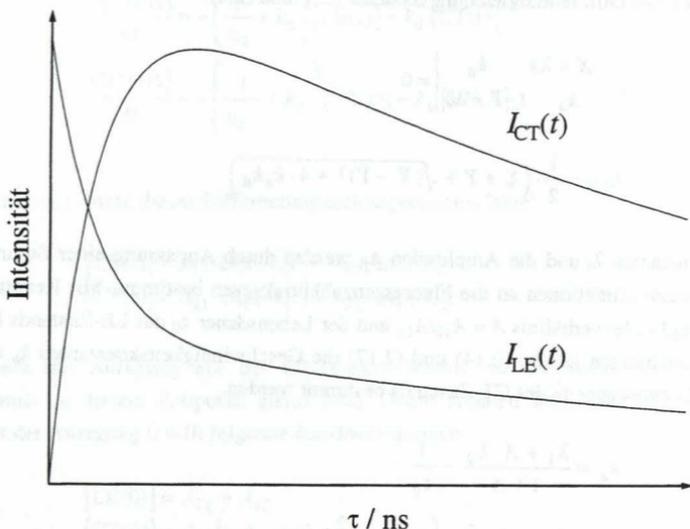


Abb. 2.1: Schematische Darstellung des zweifachexponentiellen Fluoreszenzintensitätsverlaufs $I_{LE}(t)$ und $I_{CT}(t)$ in einem gekoppelten Zwei-Zustands Systems nach Anregung mit einem δ -förmigen Lichtpuls.

Temperaturabhängigkeit der Zerfallskonstanten und Amplituden

Bei hohen bzw. tiefen Temperaturen vereinfachen sich die Ausdrücke für die Zerfallskonstanten λ_i . Folgende Grenzfälle sind zu unterscheiden:

a) Hochtemperaturbereich ($k_a, k_d \gg 1/\tau_0, 1/\tau_0'$)

Im Hochtemperaturbereich sind die Geschwindigkeitskonstanten k_a und k_d so groß, daß die Einstellung des thermischen Gleichgewichts zwischen den beiden angeregten Zuständen schneller erfolgt als die Deaktivierung in den Grundzustand. Für die Zeitkonstante λ_1 erhält man aus Gl. (2.17):

$$\lambda_1 = \frac{1 + \frac{k_a}{\tau_0}}{\tau_0 + \frac{k_a}{\tau_0' \cdot k_d} + \frac{k_a}{k_d}} \quad (2.21)$$

Da im allgemeinen der vorexponentielle Faktor der Geschwindigkeitskonstanten der Rückreaktion sehr viel größer ist als der der Hinreaktion ($k_a^0 \ll k_d^0$), strebt das Verhältnis

k_a/k_d bei hohen Temperaturen gegen Null. Damit folgt aus Gl. (2.21) im Grenzfall hoher Temperatur Gl. (2.22):

$$\lambda_1 \longrightarrow \frac{1}{\tau_0}. \quad (2.22)$$

Aus Gl. (2.17) erhält man für die Abklingkonstante λ_2 :

$$\lambda_2 = \left(k_a + \frac{1}{\tau_0} \right) + \left(k_d + \frac{1}{\tau_0} - \frac{1}{\tau_0} \right) \longrightarrow \infty \quad (2.23)$$

und für das Amplitudenverhältnis A aus Gl. (2.13) und (2.14):

$$A = \frac{A_{12}}{A_{11}} = \frac{X - \lambda_1}{\lambda_2 - X} \longrightarrow 0. \quad (2.24)$$

Die Abklingkonstante λ_1 nähert sich im Grenzfall hoher Temperatur der inversen Lebensdauer des LE-Zustands. Der Nachweis des Abklingkonstanten λ_2 wird in diesem Grenzbereich nicht nur durch die Zeitauflösung der Meßapparatur bestimmt, sondern auch durch den geringen Wert des zugehörigen Amplitudenverhältnisses A .

b) Tieftemperaturbereich ($k_d \ll 1/\tau_0'$)

Im Tieftemperaturbereich wird für $E_d > E_a$ zuerst die Rückreaktion vernachlässigbar langsam ($k_d \ll k_a$). Hierbei sind weiter zwei Fälle zu unterscheiden:

$$(i) \quad \frac{1}{\tau_0} + k_a > \frac{1}{\tau_0'}. \quad (2.25)$$

In diesem Grenzfall erhält man für die Abklingkonstanten λ_1 und λ_2 aus Gl. (2.17):

$$\lambda_1 \longrightarrow Y = k_d + \frac{1}{\tau_0'} \longrightarrow \frac{1}{\tau_0'} \quad (2.25)$$

$$\lambda_2 \longrightarrow X = k_a + \frac{1}{\tau_0}, \quad (2.26)$$

wobei die Bezeichnung der Abklingkonstanten λ_1 und λ_2 hier vertauscht ist, da nach Gl. (2.17) definitionsgemäß λ_1 kleiner als λ_2 ist. Das Amplitudenverhältnis geht gegen unendlich.

$$A = \frac{A_{12}}{A_{11}} = \frac{X - \lambda_1}{\lambda_2 - X} \longrightarrow \infty. \quad (2.27)$$

In diesem Grenzfall klingt die LE-Fluoreszenz einfachexponentiell mit der Abklingkonstanten λ_2 ab. Die Abklingkonstante λ_1 ist aufgrund des gegen unendlich strebenden Amplitudenverhältnisses nicht mehr nachweisbar. Der CT-Zustand wird mit der Zeitkonstanten λ_2 gebildet und klingt mit $1/\tau_0'$ ab.

$$(ii) \quad \frac{1}{\tau_0'} > \frac{1}{\tau_0} + k_a.$$

Für die Abklingkonstanten λ_1 und λ_2 erhält man aus Gl. (2.17):

$$\lambda_1 \longrightarrow X = k_a + \frac{1}{\tau_0} \quad (2.28)$$

$$\lambda_2 \longrightarrow Y = k_d + \frac{1}{\tau_0} \longrightarrow \frac{1}{\tau_0} \quad (2.29)$$

und für das Amplitudenverhältnis:

$$A = \frac{A_{12}}{A_{11}} = \frac{X - \lambda_1}{\lambda_2 - X} \longrightarrow 0. \quad (2.30)$$

Die LE-Fluoreszenz klingt einfachexponentiell mit der Zerfallskonstante λ_1 ab, da das Amplitudenverhältnis gegen Null geht. Die Fluoreszenzabklingkurve des CT-Zustands bleibt zweifachexponentiell. Der CT-Zustand wird nach Gl. (2.29) mit seiner inversen Lebensdauer gebildet und klingt mit der Zerfallskonstanten λ_1 ab.

Bestimmung der Aktivierungsenergien E_b , der Stabilisierungsenthalpie ΔH und der Stabilisierungsentropie ΔS

Zur Bestimmung der Aktivierungsenergien E_a und E_d der Hin- bzw. Rückreaktion wird angenommen, daß die Aktivierungsenergien ebenso wie die vorexponentiellen Faktoren k_a^0 und k_d^0 temperaturunabhängig sind und sich die Temperaturabhängigkeit von k_a und k_d durch das Arrheniusgesetz beschreiben läßt.

$$k_i = k_i^0 \cdot \exp(-E_i / RT) \quad (2.31)$$

Die Aktivierungsenergien E_i erhält man dann durch eine Auftragung von $\ln(k_i)$ gegen $1/T$ aus der Steigung m der Regressionsgeraden, die vorexponentiellen Faktoren k_i^0 aus dem Achsenabschnitt b .

Die Stabilisierungsenthalpie des CT-Zustands gegenüber dem LE-Zustand ergibt sich aus der Differenz der Aktivierungsenergien.

$$\Delta H = E_a - E_d \quad (2.32)$$

Mit $S = k_B \cdot \ln W$ (W Anzahl der Realisierungsmöglichkeiten) erhält man aus dem Verhältnis der vorexponentiellen Faktoren die Entropieänderung ΔS der Reaktion.

$$\Delta S = R \cdot \ln \left(\frac{k_a^0}{k_d^0} \right) \quad (2.33)$$

Die Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenzlebensdauern des LE- und CT-Zustands τ_0 bzw. τ_0' kann im Gegensatz zur Temperaturabhängigkeit von k_a und k_d nicht durch das Arrheniusgesetz beschrieben werden, da sich die reziproken Lebensdauern als Summe mehrere Prozesse ergeben, die unterschiedliche Beträge besitzen (siehe Seite 21). Die Angabe einer Aktivierungsenergie ist in diesem Fall nicht sinnvoll.

2.1.2 Photostationäre Fluoreszenz

Unter photostationären Bedingungen (zeitlich konstante Anregung) sind die Besetzungsdichten des LE- und CT-Zustands konstant, d.h.

$$\frac{d[\text{LE}(t)]}{dt} = \frac{d[\text{CT}(t)]}{dt} = 0. \quad (2.34)$$

Die Fluoreszenzquantenausbeute Φ ist definiert als das Verhältnis der Anzahl von emittierten zu absorbierten Photonen. Für einen einzelnen angeregten Zustand gilt:

$$\Phi = \frac{k_f}{k_f + k_{IC} + k_{ISC}} = k_f \cdot \tau_0. \quad (2.35)$$

In einem gekoppelten Zwei-Zustands System (Schema 1) gilt für das Verhältnis der Fluoreszenzquantenausbeuten Φ'/Φ von CT- und LE-Zustand [51, 52]:

$$\frac{\Phi'}{\Phi} = \frac{k_f' \cdot [\text{CT}]}{k_f \cdot [\text{LE}]} = \frac{k_f'}{k_f} \cdot \frac{k_a}{k_d + 1/\tau_0'} \quad (2.36)$$

Das Verhältnis der Fluoreszenzquantenausbeuten wird aus den Flächenverhältnissen der Emissionsbanden bestimmt. Es lassen sich zwei Grenzfälle unterscheiden:

a) Tieftemperaturbereich $k_d \ll 1/\tau_0'$

$$\frac{\Phi'}{\Phi} = \frac{k_f'}{k_f} \cdot k_a \tau_0' \quad (2.37)$$

b) Hochtemperaturbereich mit $k_d \gg 1/\tau_0'$

$$\frac{\Phi'}{\Phi} = \frac{k_f'}{k_f} \cdot \frac{k_a}{k_d} \quad (2.38)$$

Vernachlässigt man die geringe Temperaturabhängigkeit von τ_0' und nimmt an, daß die Strahlungskonstanten k_f' und k_f die selbe Temperaturabhängigkeit besitzen, der Quotient k_f'/k_f folglich temperaturunabhängig ist, lassen sich aus dem Verhältnis Φ'/Φ von CT- und LE-Zustand die Aktivierungsenergien der Elektronenübertragungs- bzw. Elektronenrückübertragungsreaktion E_a und E_d bestimmen. Dazu trägt man nach Stevens und Ban [53] $\ln(\Phi'/\Phi)$ gegen die reziproke Temperatur auf und beschreibt die Temperaturabhängigkeit von k_a und k_d durch den Arrheniusansatz $k_i = k_i^0 \cdot \exp(-E_i/RT)$.

Aus Gl. (2.37) und (2.38) erhält man nach Logarithmierung:

$$\ln\left(\frac{\Phi'}{\Phi}\right) = \ln\left(\frac{k_f'}{k_f}\right) + \ln(k_a^0 \cdot \tau_0') - \frac{E_a}{RT} \quad (2.39)$$

$$\ln\left(\frac{\Phi'}{\Phi}\right) = \ln\left(\frac{k_f'}{k_f}\right) + \ln\left(\frac{k_a^0}{k_d^0}\right) - \frac{(E_a - E_d)}{RT} \quad (2.40)$$

Aus den Steigungen der Grenzgeraden im Tief- bzw. Hochtemperaturbereich ist die Aktivierungsenergie E_a bzw. die Differenz der Aktivierungsenergien $E_a - E_d = \Delta H$ zugänglich. Alternativ können die Aktivierungsenergien durch eine Anpassung von Gl. (2.36) an die experimentellen Daten mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ermittelt werden. Aufgrund der oben genannten Annahmen (Temperaturunabhängigkeit von τ_0' und k_f'/k_f), sind die mittels Stevens-Ban Auftragungen erhaltenen Aktivierungsenergien jedoch kritisch zu betrachten. Zudem wird bei vielen Molekülen der Hoch- oder Tieftemperaturbereich nicht oder nur teilweise erreicht, was bei der Bestimmung der Aktivierungsenergien zu Fehlern führt.

2.1.3 Potentialverlauf im ersten elektronisch angeregten Zustand

Bei den in dieser Arbeit untersuchten Molekülen läßt sich die Ladungsübertragungsreaktion im angeregten Zustand formal durch ein System von zwei gekoppelten Zuständen (LE und CT) beschreiben. Der mögliche Potentialverlauf eines solchen Systems im elektronischen Grundzustand S_0 und im ersten elektronisch angeregten Zustand S_1 ist schematisch in Abbildung 2.2 dargestellt.

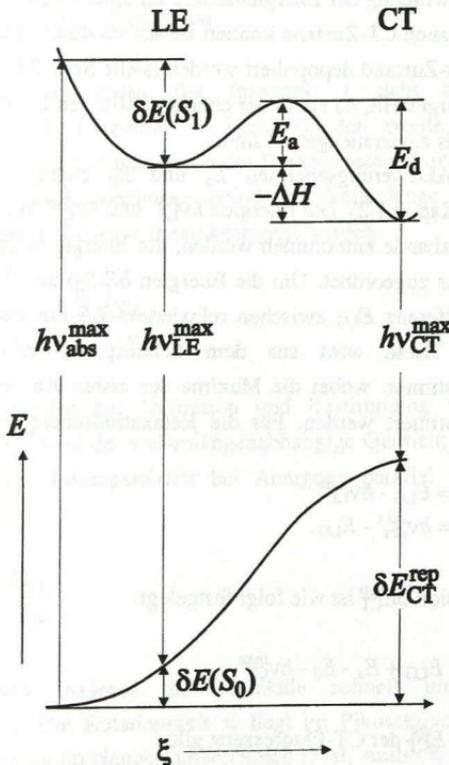


Abb. 2.2: Schematische Darstellung des Potentialverlaufs im elektronischen Grundzustand S_0 und im ersten elektronisch angeregten Zustand S_1 (siehe Text).

Durch Absorption eines Lichtquants der Energie $h\nu_{\text{abs}}^{\text{max}}$ wird das Molekül vom Grundzustand in den Franck-Condon Zustand des angeregten Zustands S_1 oder des zweiten angeregten Zustands S_2 angeregt. Im Subpikosekundenbereich erfolgt anschließend durch interne Konversion und thermische Energieabgabe des Energiebetrags $\delta E(S_1)$ an die Umgebung die Relaxation in den Schwingungsgrundzustand des ersten angeregten Zustands S_1 (LE-Zustand).

Der LE-Zustand wird auf zwei Wegen depopuliert. Zum einen kann durch Abgabe eines Fluoreszenzphotons der Energie $h\nu_{LE}^{\max}$ das Molekül in den Franck-Condon Zustand des Grundzustands S_0 zurückkehren, um durch thermische Energieabgabe vom Betrag $\delta E(S_0)$ in den Schwingungsgrundzustand von S_0 zu gelangen, zum anderen kann durch thermische Aktivierung die Energiebarriere E_a überwunden und der CT-Zustand besetzt werden.

Der CT-Zustand wird analog zum LE-Zustand depopuliert. Abgabe eines Fluoreszenzphotons der Energie $h\nu_{CT}^{\max}$ führt über den Franck-Condon Grundzustand unter anschließender thermischer Energieabgabe vom Betrag $\delta E_{CT}^{\text{rep}}$ zum Erreichen des Schwingungsgrundzustands von S_0 . Ebenso ist eine Entvölkerung des CT-Zustands durch thermisch aktivierte Überwindung der Energiebarriere E_d unter Population des LE-Zustands möglich. Sowohl LE- als auch CT-Zustand können zusätzlich durch interne Konversion und Übergänge in den Triplett-Zustand depopuliert werden (siehe Seite 21). Diese Prozesse sind in Abbildung 2.2 nicht dargestellt, da sie in der charakteristischen Lebenszeit $1/\tau_0$ bzw. $1/\tau'_0$ des LE- bzw. CT-Zustands zusammengefaßt sind.

Die Bestimmung der Aktivierungsenergien E_a und E_d erfolgt durch zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen (Kap. 2.1.2). Die Energien $h\nu_{LE}^{\max}$ und $h\nu_{CT}^{\max}$ können den Maxima der LE- bzw. CT-Fluoreszenzbande entnommen werden, die Energie $h\nu_{abs}^{\max}$ ist dem Maximum des Absorptionsspektrums zugeordnet. Um die Energien $\delta E(S_0)$ und $\delta E(S_1)$ zu bestimmen, führt man die Energiedifferenz E_{LG} zwischen relaxiertem LE-Zustand und equilibriertem Grundzustand S_0 ein. Diese wird aus dem Schnittpunkt von Absorptions- und Fluoreszenzspektrum bestimmt, wobei die Maxima der ersten Absorptionsbande und der LE-Fluoreszenzbande normiert werden. Für die Relaxationsenergien $\delta E(S_0)$ und $\delta E(S_1)$ erhält man:

$$\delta E(S_0) = E_{LG} - h\nu_{LE}^{\max} \quad (2.41)$$

$$\delta E(S_1) = h\nu_{abs}^{\max} - E_{LG}. \quad (2.42)$$

Die Grundzustandsrepulsion $\delta E_{CT}^{\text{rep}}$ ist wie folgt festgelegt:

$$\delta E_{CT}^{\text{rep}} = E_{LG} + E_a - E_d - h\nu_{CT}^{\max}. \quad (2.43)$$

Für die Rotverschiebung E_{CT}^{rot} der CT-Fluoreszenz gilt:

$$E_{CT}^{\text{rot}} = E_{LG} - h\nu_{CT}^{\max} = \delta E_{CT}^{\text{rep}} - \Delta H. \quad (2.44)$$

Zur genauen Bestimmung der Grundzustandsrepulsion ist somit auch die Kenntnis der Aktivierungsenergien E_a und E_d notwendig. Der Betrag der Grundzustandsrepulsion $\delta E_{CT}^{\text{rep}}$ wird jedoch hauptsächlich durch E_{LG} und das Maximum der CT-Fluoreszenz $h\nu_{CT}^{\max}$ bestimmt. Der Beitrag der Aktivierungsenergien liegt bei etwa zehn Prozent.

2.2 Polarisierung der Fluoreszenz

2.2.1 Photostationäre Polarisierung der Fluoreszenz

Die Polarisierung P ist definiert als [54]:

$$P = \frac{I_{||} - I_{\perp}}{I_{||} + I_{\perp}} = \frac{I_{VV} - I_{VH}}{I_{VV} + I_{VH}} \quad (2.45)$$

Der erste Buchstabe im Index der Intensität I steht für die Position des Anregungspolarisators (H: Horizontal, V: Vertikal), der zweite für die Position des Emissionspolarisators. Da die Transmission des Spektrometers durch Depolarisationseffekte an Gittern und Linsen von Beobachtungswinkel und Wellenlänge abhängt, muß Gl. (2.45) mit einem Korrekturfaktor G entsprechend korrigiert werden.

$$P = \frac{I_{VV} - G \cdot I_{VH}}{I_{VV} + G \cdot I_{VH}} \quad (2.46)$$

Verschiedene Möglichkeiten zur Definition und Bestimmung von G werden in [55] diskutiert. Zur Korrektur wird der wellenlängenabhängige Quotient ($I_{||} / I_{\perp}$) kurz unterhalb der Siedetemperatur des Lösungsmittels bei Anregung parallel zur Beobachtungsebene bestimmt.

$$G = \frac{I_{HV}}{I_{HH}} \quad (2.47)$$

Bei dieser Temperatur rotieren die Moleküle schnell im Vergleich zu ihrer Fluoreszenzlebensdauer. Die Rotationszeit τ_r liegt im Pikosekundenbereich, die Fluoreszenzlebensdauer τ dagegen im Nanosekundenbereich (z. B. Anilin $\tau_r = 4.2$ ps bei 20°C [56]). Polarisierungseffekte haben daher keinen Einfluß auf die Fluoreszenzintensität und das Verhältnis der Intensitäten $I_{||} / I_{\perp}$ hängt nur vom Transmissionsverhalten des Spektrometers ab.

Die Polarisierung wird nach Gl. (2.48) durch den Winkel ϕ zwischen Absorptions- und Emissionsübergangsdipolmoment bestimmt [57, 58].

$$P = \frac{3 \cos^2 \phi - 1}{\cos^2 \phi + 3} \quad (2.48)$$

P kann Werte zwischen $1/2$ bei parallelen Übergangsdipolmomenten und $-1/3$ bei exakt senkrecht aufeinander stehenden Übergangsdipolmomenten annehmen.

Der Zusammenhang zwischen der Polarisation P und der Polarisation zum Zeitpunkt $t = 0$, P_0 , ist durch Gl. (2.49) gegeben [54]:

$$\left(\frac{1}{P} - \frac{1}{3}\right) = \left(\frac{1}{P_0} - \frac{1}{3}\right) \left(1 + \frac{3\tau}{\tau_r}\right). \quad (2.49)$$

Die Bestimmung von P_0 aus stationären Messungen ist demnach nur dann möglich, wenn die Rotationszeit des Moleküls τ_r wesentlich größer ist als die Fluoreszenzlebensdauer τ . Aus diesem Grund werden photostationäre Polarisationsmessungen in Lösung meist bei 77 K in Lösungsmitteln durchgeführt, die transparente Gläser bilden.

Bei Lumineszenzmessungen in Gläsern wird außer der Fluoreszenz aus dem Singulettzustand auch Phosphoreszenz aus dem Triplettzustand registriert. Um Phosphoreszenz- und Fluoreszenzintensität zu trennen, wird das Anregungslicht mit einer rotierenden Lochscheibe (Chopper) periodisch unterbrochen. Die registrierte Intensität ist bei Fluoreszenz bis zur Basislinie moduliert, da die Dunkelphasen während der Anregung (ca. 0.1 s) sehr viel länger als die Fluoreszenzlebensdauern sind. Aufgrund der langen Lebensdauern der Triplettzustände nimmt die Phosphoreszenzintensität in diesem Zeitraum hingegen nicht ab. Dies führt zu nicht-modulierten Intensitätssignalen bei Phosphoreszenz. Das Verhältnis von modulierter zu nicht-modulierter Fläche im Lumineszenzspektrum entspricht dem Verhältnis von Fluoreszenz zu Phosphoreszenz.

2.2.2 Zeitaufgelöste Anisotropie der Fluoreszenz

Zur Diskussion von zeitaufgelösten Polarisationsmessungen bedient man sich gewöhnlicherweise der Anisotropie r [59].

$$r = \frac{I_{||} - I_{\perp}}{I_{||} + 2 I_{\perp}} \quad (2.50)$$

Die Gleichungen für die Zeitabhängigkeit von $I_{||}$ und I_{\perp} wurden von Spencer und Weber für den Fall abgeleitet, daß nur eine Rotationsdiffusionszeit τ_r vorliegt [60, 61].

$$I_{||}(t) = \exp(-t/\tau) \cdot [1 + 2r_0 \exp(-t/\tau_r)] \quad (2.51)$$

$$I_{\perp}(t) = \exp(-t/\tau) \cdot [1 - r_0 \exp(-t/\tau_r)] \quad (2.52)$$

Die Gesamtfluoreszenzintensität $F(t)$ beträgt:

$$F(t) = I_{||} + 2I_{\perp} = 3 \cdot \exp(-t/\tau). \quad (2.53)$$

Die zeitabhängige Anisotropie $r(t)$ ist durch Gl. (2.54) gegeben:

$$r(t) = \frac{I_{||}(t) - I_{\perp}(t)}{I_{||}(t) + 2 \cdot I_{\perp}(t)} = r_0 \cdot \exp(-t/\tau_r). \quad (2.54)$$

Die Polarisation P ist für zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen keine geeignete Größe, da der Polarisationsgrad nicht unabhängig von der Fluoreszenzlebensdauer ist, wie sich durch Einsetzen von Gl. (2.51) und (2.52) in (2.45) verifizieren läßt. P_0 und r_0 stehen in folgendem Verhältnis:

$$P_0 = \frac{I_{||}(0) - I_{\perp}(0)}{I_{||}(0) + I_{\perp}(0)} = \frac{3 r_0}{2 + r_0}. \quad (2.55)$$

Wird die Rotationsdiffusion ausschließlich mechanisch beschrieben, führt die Verwendung hydrodynamischer Modelle, bei denen das Lösungsmittel als Kontinuum betrachtet wird zu einer Proportionalität von Rotationsdiffusionszeit und Viskosität η des Lösungsmittels. Der Zusammenhang zwischen der durch das Medium ausgeübte Reibung ζ und der Rotationsdiffusionszeit τ_r eines sphärischen Moleküls mit Volumen V ist durch die Stokes-Einstein-Debye Gleichung (SED-Gleichung) gegeben [62-64]:

$$\tau_r = \frac{\zeta}{k_B T} = \frac{\eta V}{k_B T}. \quad (2.56)$$

k_B : Boltzmann-Konstante

Die modifizierte SED-Gleichung berücksichtigt die Form des Moleküls durch einen Formfaktor f , sowie unterschiedliche Randbedingungen bei der Lösung der hydrodynamischen Gleichungen durch den Parameter C [65]. τ_0 bezeichnet die Rotationsdiffusionszeit für $\eta = 0$.

$$\tau_r = \frac{\eta f C V}{k_B T} + \tau_0 \quad (2.57)$$

Für den Parameter C werden zwei Grenzfälle unterschieden. Nimmt man an, daß eine infinitesimale Lösungsmittelsphäre mit dem Molekül rotiert, ist C in Gl. (2.57) gleich eins zu setzen (*stick*-Grenzfall mit der Randbedingung C_{stick}). Wenn dagegen die Tangentialkomponente der Reibung auf die Oberfläche des rotierenden Körpers Null ist, d.h. das Lösungsmittel nicht mit dem Molekül rotiert, kann C wesentlich kleinere Werte als eins

annehmen. Dieser Grenzfall wird als *slip*-Grenzfall (C_{slip}) bezeichnet. Für einen ideal sphärischen Körper ist $C_{\text{slip}} = 0$. Eine Reibung bei nichtsphärischen Molekülen resultiert, da bei der Rotation andere Moleküle verdrängt werden.

Slip-Randbedingungen werden meist verwendet, wenn die Größe des Moleküls vergleichbar mit der Größe der Lösungsmittelmoleküle ist. *Stick*-Randbedingungen sind dagegen zu verwenden, wenn das rotierende Molekül größer ist als die umgebenden Lösungsmittelmoleküle.

Aufbauend auf mikroskopischen Vorgängen wurde in quasihydrodynamischen Modellen versucht, die molekulare Natur der Rotationsdynamik zu berücksichtigen. Von einer Vielzahl von Modellen werden nur das Modell der Mikroreibung von Gierer und Wirtz (GW) [66], sowie das von Dote, Kivelson und Schwartz (DKS) entwickelte Modell erwähnt [67].

DKS-Modell

Im Rahmen des DKS-Modells werden die intermolekularen Freiräume im Lösungsmittel betrachtet. Diese Freiräume führen bei kleineren Molekülen zu einem verminderten physikalischen Kontakt und zu einer Abnahme der Reibung ζ . Der Parameter C ist im DKS-Modell durch Gl. (2.58) gegeben [67, 68]:

$$C = \left[1 + \frac{\tau_{\text{SED}}}{\tau_{\text{slip}}} \cdot \frac{\Delta V}{V_P} \cdot \left(4 \cdot \left(\frac{V_P}{V_L} \right)^{2/3} + 1 \right) \right]^{-1} \quad (2.58)$$

V_P und V_L bezeichnen die Volumina von Proben- und Lösungsmittelmolekül, τ_{SED} und τ_{slip} die Rotationsdiffusionszeiten nach Gl. (2.56) bzw. (2.57) mit C_{slip} . ΔV ist empirisch mit der isothermen Kompressibilität des Lösungsmittels β , der Viskosität η und dem Hildebrand-Batschinski Parameter B verknüpft und ein Maß für das kleinste freie Volumen pro Lösungsmittelmolekül.

$$\Delta V = \beta \cdot \eta \cdot B \cdot k_B \cdot T \quad (2.59)$$

GW-Modell

Im GW-Modell wird das Lösungsmittel als in Schalen um das Probenmolekül angeordnet betrachtet. Jede Schale rotiert mit einer konstanten Winkelgeschwindigkeit, wobei die Winkelgeschwindigkeit der Schalen mit zunehmender Entfernung vom rotierenden Probenmolekül abnimmt [66].

Für C gilt [67]:

$$C = \sigma / C_0 \quad (2.60)$$

$$\text{mit } \sigma = \left(1 + 6(V_L / V_P)^{1/3} C_0^{-1}\right)^{-1} \quad (2.61)$$

$$\text{und } C_0 = \frac{6(V_L / V_P)^{1/3}}{\left(1 + 2(V_L / V_P)^{1/3}\right)^4} + \frac{1}{\left(1 + 4(V_L / V_P)^{1/3}\right)^3} \quad (2.62)$$

Für sehr große Moleküle $V_P \gg V_L$ ergibt sich aus Gl. (2.60) - (2.62) die *stick*-Randbedingung mit $C = 1$. Ist das Probenmolekül dagegen sehr viel kleiner als die Lösungsmittelmoleküle, kann C kleinere Werte als im hydrodynamischen *slip*-Grenzfall bis hin zu Null annehmen.

3 Experimentelles

3.1 Absorptionsspektren

Aufbau und Durchführung

Die Absorptionsspektren wurden mit einem UV-VIS Spektrometer Lambda 7 der Firma Perkin Elmer aufgenommen. Das Gerät wird über eine RS-232 Schnittstelle von einem PC gesteuert, der auch zur Speicherung der Daten dient.

Die Probenküvette wird mit Hilfe eines Kyrastaten (Haake F3) auf 25°C temperiert. Zur Aufnahme von Absorptionsspektren in einem größeren Temperaturbereich (-160°C-250°C) kann die Temperierung der Probenküvette auch mit abgekühltem gasförmigem Stickstoff und elektrischem Heizen erfolgen. Der optische Weg betrug bei allen Messungen 10 mm.

Extinktionskoeffizienten

Zur Bestimmung der Extinktionskoeffizienten wurde ca. 1 mg der zu untersuchenden Substanz eingewogen, in 10 ml Lösungsmittel gelöst und die Lösung anschließend im Verhältnis 1:10 verdünnt. Die Messung wurde jeweils zweimal durchgeführt und der Mittelwert gebildet. Die Abweichungen mehrerer Messungen betragen etwa 2% des zu bestimmenden Werts.

3.2 Photostationäre Fluoreszenzmessungen

Aufbau und Durchführung

Die Aufnahme der photostationären Fluoreszenzspektren erfolgte mit einem Shimadzu RF-5001 PC Spektrophotometer. Das Gerät wird über eine IEEE-488 Schnittstelle von

einem PC gesteuert. Die Probe befindet sich in einem Kupferblock, der von einem Quarzdewar umgeben ist. Die Temperierung des Kupferblocks erfolgt durch abgekühlten gasförmigen Stickstoff und elektrisches Gegenheizen. Die Temperatur läßt sich auf $\pm 0.5^\circ\text{C}$ einstellen. Die Temperaturschwankungen können jedoch durch Mittelwertbildung über einen Zeitraum von 15 min weitgehend kompensiert werden.

Zur Berücksichtigung der wellenlängenabhängigen Empfindlichkeit der Detektionseinheit (Emissionsmonochromator und Photomultiplier) wurde das Gerät mit einer vom 'National Bureau of Standards' geprüften Halogenlampe kalibriert. Die Kalibrierung des Anregungsmonochromators wurde mit einer Quecksilberdampfampe durchgeführt. Die Korrektur der Anregungsspektren zur Berücksichtigung der spektralen Intensitätsverteilung der Anregungslampe (Xenonlampe, Osram) und des Anregungsmonochromators erfolgte durch Multiplikation mit dem wellenlängenabhängigem Quotienten der Intensitäten des Absorptions- und Anregungsspektrums von p-Terphenyl in n-Pentan.

Das Spektrofluorometer nimmt Datenpunkte in konstanten Intervallen bezüglich der Wellenlänge in Nanometern auf. Daher sind die Spektren wegen $\bar{\nu} = 1/\lambda$ und $-d\lambda = \lambda^2 \cdot d\bar{\nu}$ bei Darstellung auf einer linearen Energieskala in reziproken Zentimetern mit λ^2 zu multiplizieren.

Die Verarbeitung und Darstellung der Spektren erfolgt mit dem Programm Fludif [69]. Zur spektralen Trennung der Emissionsbanden dual fluoreszierender Moleküle werden Modellsubstanzen verwendet, die nur aus dem LE-Zustand fluoreszieren. Dazu wird das Fluoreszenzspektrum der Modellsubstanz im gleichen Lösungsmittel und bei gleicher Temperatur unter Skalierung von Intensität und energetischer Lage an die LE-Bande des dual fluoreszierenden Moleküls angepaßt. Durch Integration erhält man die Intensitäten der einzelnen Banden.

Polarisationsmessungen

Zur Aufnahme von Polarisationspektren wurden in den Strahlengang zwischen Anregungsspalt und Probe, sowie zwischen Probe und Emissionsspalt jeweils ein Polarisationsfilter eingebaut (Spindler & Hoyer Nr. 374402 bzw. L.O.T. Oriol Nr. 3-27341). Das Anregungslicht wird senkrecht zur Beobachtungsebene eingestrahlt und die Fluoreszenz parallel und senkrecht dazu gemessen.

Die Polarisationsmessungen wurden vorwiegend in EPA (Diethylether:Isobutan:Ethanol im Verhältnis 5:5:2) bei 77 K durchgeführt. Zur Temperierung wurde die Küvette direkt in flüssigen Stickstoff eingetaucht, der sich in einem Quarzdewar befand.

Fluoreszenzquantenausbeuten

Die Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeuten Φ_f erfolgte relativ zu Chininsulfat in 1N H_2SO_4 ($\Phi_f = 0.546$ [70]). Die optischen Dichten der Lösungen wurden bei der

Anregungswellenlänge gleich gewählt. Das Verhältnis der integrierten Intensitäten I der Fluoreszenzspektren ist unter diesen Bedingungen gleich dem Verhältnis der Fluoreszenzquantenausbeuten:

$$\Phi_f = 0.546 \cdot \frac{I}{I_{\text{Chininsulfat}}} \quad (3.1)$$

Die Fluoreszenzquantenausbeute dual fluoreszierender Moleküle ergibt sich als Summe der Fluoreszenzquantenausbeuten von LE- und CT-Zustand. Somit gilt für die absoluten Quantenausbeuten Φ des LE- und Φ' des CT-Zustands:

$$\Phi = \Phi_f + \Phi' \quad (3.2)$$

und

$$\Phi' = \frac{\Phi_f \cdot \Phi'}{\Phi + \Phi'} \quad (3.3)$$

3.3 Zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen

Grundlagen

Die zeitaufgelösten Fluoreszenzmessungen wurden mit der Methode der zeitkorrelierten Einzelphotonenzählung (TCSPC, *Time Correlated Single Photon Counting*) durchgeführt [59, 71].

Hierbei wird die zu untersuchende Probe mit einem kurzen Laserpuls angeregt und die Fluoreszenzantwort detektiert. Die Fluoreszenzphotonenausbeute ist bei dieser Methode wesentlich kleiner als ein Photon pro Laserpuls. In der Regel wird nur ca. ein Photon pro hundert Anregungspulse detektiert. Die zeitliche Zuordnung des Fluoreszenzphotons geschieht durch Registrierung der Zeitdifferenz zwischen dem Zeitpunkt der Anregung der Probe und dem Zeitpunkt der Detektion des Photons. Diese Zeitdifferenz wird mit Hilfe eines Zeit-Amplituden-Konverters in ein Spannungssignal übersetzt. Die Fluoreszenzantwort erhält man als Histogramm von konvertierten Spannungssignalen. Die Zeitauflösung der Methode ist durch die Antwort des Photomultipliers bestimmt.

Die Methode beruht auf der Annahme, daß die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Detektion eines Photons nach der Anregung der zeitlichen Intensitätsverteilung aller Photonen entspricht, die emittiert werden. TCSPC hat den Vorteil, daß das Meßsignal Poisson Statistik besitzt, was eine genaue Analyse und Simulation der Daten ermöglicht.

Die Messungen wurden auf drei unterschiedlichen TCSPC-Anlagen durchgeführt (bezüglich Kalibrierung und Vergleich der Anlagen untereinander siehe Seite 45). Es handelt sich um eine Apparatur für Messungen im Nanosekundenbereich, bei der eine stickstoffgefüllte Blitzlichtlampe (199F Edinburgh Instruments) als Anregungsquelle dient [72, 73]. Die Repetitionsrate des Lampenpulses beträgt 100 kHz, die Pulse werden durch ein Thyatron (EEV FX 2530 D) getriggert. Für die Detektion der Fluoreszenz wird ein Photomultiplier (Valvo PM 2254B) verwendet. Die Halbwertsbreite des Anregungspulses beträgt ca. 2.5 ns. Diese Apparatur bietet die Möglichkeit einer Anregung mit geringer Intensität, was besonders für die Untersuchung von Molekülen von Vorteil ist, die unter Laserbestrahlung zu photochemischen Nebenreaktionen neigen.

Weiterhin steht eine TCSPC-Apparatur mit Pikosekunden-Zeitauflösung zur Verfügung [30, 32, 74]. Als Lichtquelle dient hier eine Argonionenlaser-Farbstofflaserkombination (Coherent Innova 100-10 und Coherent 700), die Lichtpulse mit einer Halbwertsbreite von ca. 3 ps erzeugt. Zur Detektion wird ein Mikrokanalplatten-Photovervielfacher der Firma Hamamatsu (R 2809 U-07) verwendet. Die Halbwertsbreite der Apparatefunktion des Systems liegt bei ca. 30 ps.

Da diese TCSPC-Systeme bereits mehrfach beschrieben wurden [30, 32, 72-74], wird auf eine nähere Darstellung verzichtet. Im folgenden soll dagegen auf das im Rahmen dieser Arbeit entstandene Titan-Saphir TCSPC-System eingegangen werden.

Aufbau der Titan-Saphir TCSPC-Apparatur

Als Anregungslichtquelle dient ein Lasersystem bestehend aus einem Argonionenlaser und einem Titan-Saphir-Resonator mit nachfolgender Frequenzverdopplung bzw. -verdreifachung (Abb. 3.1). Der als Primärlichtquelle verwendete Argonionenlaser (Ar^+ , Coherent 415) wird im sichtbaren Bereich im *multiline* Dauerstrichmodus (*cw*-Modus) betrieben und besitzt eine Ausgangsleistung von bis zu 14 Watt. Eine servokontrollierte Ausrichtung des Auskopplungsspiegels gestattet es, den Spiegel automatisch in der Position maximaler Ausgangsleistung zu halten. Vorteile dieses Systems sind eine Stabilisierung der Ausgangsleistung und der Strahlage.

Der Argonionenlaser dient als Pumplaser für einen passiv modegelockten Titan-Saphir-Resonator (TISA, Coherent MIRA 900-F), der mit einer Koinzidenzeinheit (CONT, Coherent) verbunden ist. Das Modelocking im Titan-Saphir-Resonator wird mit Hilfe des optischen Kerreffekts erzielt. Der optische Resonator ist speziell ausgelegt, um Veränderungen im räumlichen Profil des Strahls auszunutzen, die aus der Selbstfokussierung durch den optischen Kerreffekt resultieren. Zusätzlich ist im Resonator ein variabler Spalt installiert, der im *cw*-Modus höhere Verluste bedingt als im modegelockten Betrieb.

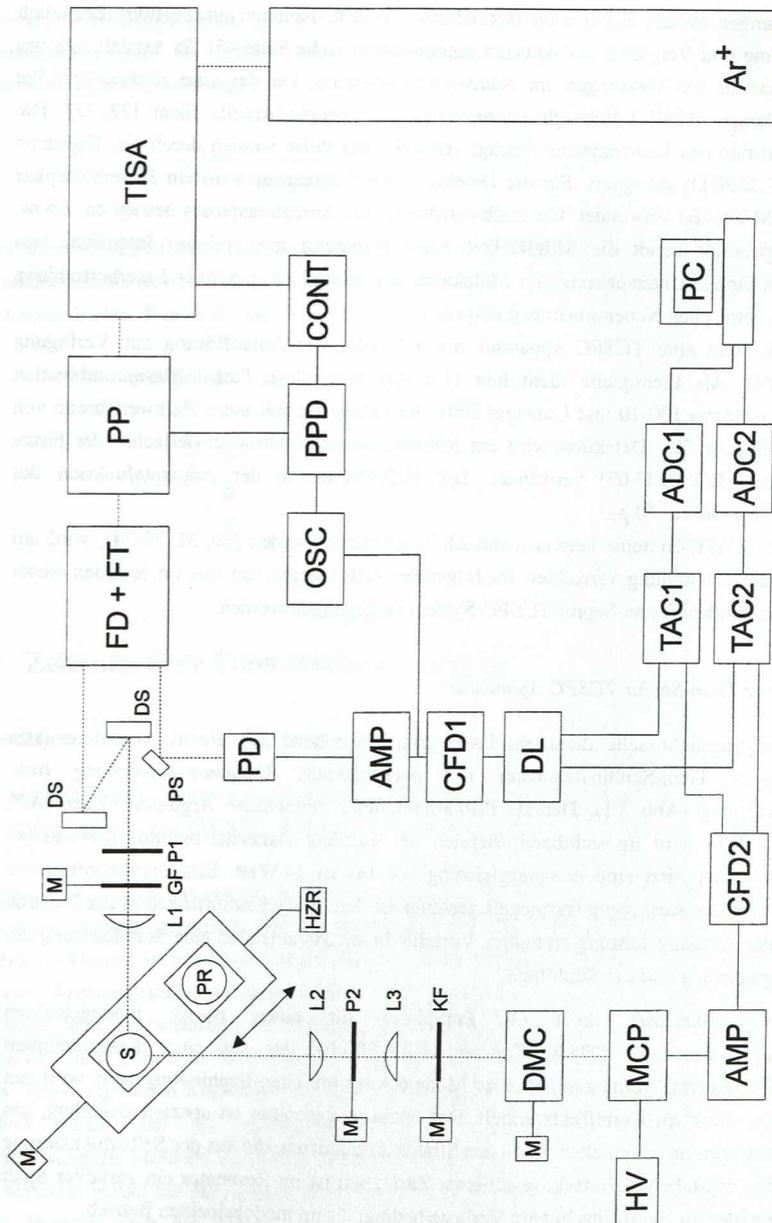


Abb. 3.1: Schematischer Aufbau der TCSPC-Anlage (siehe Text).

Die Kompensation der durch die optischen Elemente bedingten Dispersion erfolgt durch eine Kombination von zwei Prismen. Es werden Pulse mit einer Halbwertsbreite von ca. 200 Femtosekunden und einer Repetitionsrate von 76 MHz erhalten. Der modegelockte Betrieb kann auf einem schnellen Oszilloskop (OSZ, Tektronix 2465 A 350 MHz) verfolgt werden. Die Wellenlänge läßt sich mittels eines 'Birefringence'-Filters innerhalb des Resonators selektieren und mit Hilfe verschiedener Spiegelsätze zwischen 710 und 990 nm variieren. Meist wurde Licht einer Wellenlänge von 900 nm verwendet. Die Ausgangsleistung beträgt bei dieser Wellenlänge ca. 1 Watt.

Ein *Pulse-Picker* (PP, Coherent Model 9200), der über einen Steuerungseinheit (PPD, Pulse Picker Driver Coherent) mit dem Titan-Saphir-Resonator synchronisiert ist, koppelt mit Hilfe eines elektrooptischen Modulators Pulse mit einer variablen Frequenz von 9.28 kHz bis 4.75 MHz aus. Bei den vorliegenden Messungen wurde eine Repetitionsrate von 3.8 MHz gewählt. Der zeitliche Abstand zwischen zwei Anregungspulsen beträgt dann 263 ns.

Um ultraviolettes Licht der Wellenlänge von 280 nm bis 320 nm zu erzeugen, wird der Strahl zunächst in einen Frequenzverdopplerkristall fokussiert. Die neben dem frequenzverdoppelten Licht ebenfalls aus dem Kristall austretenden Grundwelle wird mit einem Strahlteiler abgetrennt, über eine variable Verzögerungsstrecke geführt und anschließend im Verdreifacherkristall mit der zweiten Harmonischen gemischt. Die Ausgangsleistung des Systems (FD + FT, Inrad M/N 5-050) liegt in Abhängigkeit von der erzeugten Frequenz bei 0.2 - 1 mW.

Die ebenfalls aus dem System austretende Grundwelle wird über einen Planspiegel (PS) zur Triggerung auf eine schnelle Photodiode (PD, Antel AR-S3) fokussiert und das verstärkte Signal (AMP, MTS TVV 588) der Photodiode auf den Eingang eines Diskriminators (CFD1, Tennelec TC 453) gegeben, der im *constant-fraction* Modus betrieben wird. Die Stabilität der Triggerung wird auf einem Oszilloskop (OSZ, Tektronix 2465 A 350 MHz) kontrolliert.

Das erzeugte vertikal polarisierte UV-Licht wird über zwei dielektrische Konkavspiegel (DS, Eberhardt Lasertechnik) auf eine optische Höhe von 160 mm gebracht und durchläuft anschließend einen Glan-Polarisator (P1, Halle). Die Intensität des Strahls kann mit Graufiltern (GF, Lambda Physics) reguliert werden, die auf einer schrittmotorbetriebenen (M) Drehscheibe befestigt sind. Schließlich wird das Licht durch eine Quarzlinse (L1, $f = 100$ mm) in das Zentrum einer 10 mm langen Probenküvette (PR) fokussiert.

Die Küvette befindet sich auf einem schrittmotorbetriebenen Wagen in einem temperierbaren Kupferblock. Die Temperierung erfolgt durch Kühlung mit abgekühltem gasförmigem Stickstoff und elektrischem Gegenheizen. Die Ist-Temperatur wird mit einem Pt-100 gemessen und über einen Heizungsregler (HZR, JUMO Dicon SM) gesteuert. Ein zweiter Pt-100 dient der Temperaturüberwachung.

3.3 Zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen

Zur Messung der Apparatefunktion befindet sich neben der Probenküvette eine Küvette mit Streulösung (S, Ludox Du Pont-Nemours) auf dem Wagen, die ebenfalls in den Strahlengang gefahren werden kann. Um eine vergleichbare Abschwächung der Strahlintensitäten von Streu- und Probenlösung zu erhalten, liegt die scheinbare optische Dichte der Streulösung im Bereich der optischen Dichte der verwendeten Probenlösungen ($OD \approx 0.8$).

Die Fluoreszenz der Lösungen wird senkrecht zur Anregung gemessen. Das divergente Strahlenbündel wird über ein Kondensorlinsensystem (L_2 und L_3 , $f = 120$ mm und $f = 250$ mm) auf den Spalt eines subtraktiven Doppelmonochromators fokussiert (DMC, Konstruktion J. Jasny). Zwischen den Kondensorlinsen befindet sich im parallelen Teil des Strahlengangs ein schrittmotorgesteuerter Glan Polarisator. Die Detektion der Fluoreszenz erfolgt normalerweise im magischen Winkel zur Anregung (54.75°). Zwecks Messung der Anisotropie der Fluoreszenz (Kap. 2.2.2) ist es möglich, die Fluoreszenzintensität sowohl parallel als auch senkrecht zur Anregung aufzunehmen.

Zur Vermeidung der Detektion von Streulicht befinden sich vor dem Spalt des Gittermonochromators auf einer zweiten schrittmotorgesteuerten Drehscheibe Kantenfilter (KF, BG38 Schott), die während der Fluoreszenzdetektion in den Strahlengang gefahren werden. Eventuell auftretende unerwünschte Reflexionen können durch Einbau einer Irisblende oder eines zusätzlichen Spalts zwischen Kondensorlinsensystem und Kantenfiltern unterdrückt werden.

Der Monochromator (Gitterkonstante 600 Linien pro mm) selektiert schrittmotorgesteuert (M) die Emissionswellenlänge mit einer Auflösung von typischerweise 1.0 nm. Der Austrittsspalt des Monochromators wird über ein zweites Kondensorlinsensystem ($f = 50$ mm) auf die Photokathode eines Mikrokanalplatten-Photovervielfachers (MCP, Hamamatsu R 2809 U-07) abgebildet. Das MCP wird mit einer Spannung von -3200 V betrieben (HV, fug HCN-14-6500) und ist zur Reduktion von Dunkelströmen in einem durch zwei Peletierelemente auf -10°C gekühltem Gehäuse untergebracht.

Das Ausgangssignal des MCP wird verstärkt (AMP, MTS TVV 558) und auf den Eingang eines im *constant fraction* Modus betriebenen Diskriminators (CDF2, Tennelec TC 454) gegeben. Die Ausgangssignale der beiden Diskriminatoren CFD1 und CFD2 dienen als Stop- bzw. Startsignal für zwei Zeit-Amplituden-Konverter (TAC1 und TAC2, Tennelec TC 862 bzw. TC 864). Beide TAC's erzeugen entsprechen der Zeitdifferenz ein Spannungssignal zwischen 0 und +10V. Ein 1 V breites Spannungsintervall des TAC1 wird anschließend nochmals linear durch einen Verstärker (Canberra Biased Amplifier 1467) aufgespreizt. Der Einsatz von zwei unabhängigen Zeit-Amplituden-Konvertern ermöglicht die simultane Messung mit zwei unterschiedlichen Zeitskalen. Dadurch können Abklingzeiten, die sich um mehr als einen Faktor hundert unterscheiden simultan bestimmt werden.

Aufgrund der hohen Repetitionsrate von 3.8 MHz wird die Anlage im umgekehrten Modus betrieben, d.h. das verzögerte Signal (Philipps Scientific 792) der Photodiode dient als

Stopsignal, das Signal des Mikrokanalplatten-Photovervielfachers als Startsignal für die Zeit-Amplituden Konvertierung. Dieser Betrieb vermeidet eine Aufladung der Spannungsrampe im Zeit-Amplituden-Konverter mit einer Frequenz von 3.8 MHz.

In zwei Analog-Digital-Wandlern (ADC1 und ADC2, Silena 7423 UHS) werden die Ausgangsspannungen der Zeit-Amplituden-Konverter einer Kanaladresse zugeordnet. Die ADC's verarbeiten Eingangsspannungen von 0 - 8V, die linear auf 8096 Kanäle verteilt werden können. Die zeitliche Auflösung läßt sich damit pro Kanal von 0.5 bis 2 Pikosekunden für ADC 2 und von 5 bis 10 Pikosekunden für ADC1 variieren. Bei den vorliegenden Messungen wurden jeweils 2048 Kanäle mit einer zeitlichen Auflösung von 2 bzw. 10 Pikosekunden pro Kanal verwendet.

Nach jedem Zählereignis wird die Kanalzahl über eine Schnittstelle (Silena ADC Interface 8919) in einem Zwischenspeicher (Silena Memory Buffer 7329-16k) aufaddiert und regelmäßig über eine IEEE-488 Schnittstelle von einem PC ausgelesen, der ebenfalls Temperaturregelung und Schrittmotoren steuert [75].

Dekonvolution der Apparatefunktion

Die Fluoreszenzabklingkurven $I(t)$ entsprechen aufgrund der endlichen Breite des Anregungspulses $A(t)$ und der Antwort des Detektionssystems $D(t)$ nicht den wahren Fluoreszenzintensitätsverläufen $F(t)$. Die endliche Breite des Anregungspulses führt dazu, daß einige Moleküle bereits emittieren, während andere noch angeregt werden. Die Faltung des Anregungspulses mit der Antwort des Detektionssystem wird als Apparatefunktion $P(t)$ bezeichnet [59].

$$P(t) = A(t) \otimes D(t) \quad (3.4)$$

Die aufgenommene Abklingkurve $I(t)$ ist mit der Apparatefunktion konvolviert.

$$I(t) = P(t) \otimes F(t) \quad (3.5)$$

Den wahren Fluoreszenzintensitätsverlauf $F(t)$ erhält man durch Lösen des Konvolutionsintegrals

$$I(t) = \int_0^t P(t') F(t-t') dt' , \quad (3.6)$$

wenn $I(t)$ und $P(t)$ bei gleicher Antwort des Detektionssystems bekannt sind. Hierbei stößt man auf ein generelles Problem der Methode der zeitkorrelierten Einzelphotonenzählung, da die Apparatefunktion $P(t)$ meist mittels einer Streulösung bei der Anregungswellenlänge, die Fluoreszenz jedoch dazu rotwellig verschoben detektiert wird. Die Antwort des hier

verwendeten Mikrokanalplatten-Photovervielfachers ist jedoch im Rahmen der experimentellen Genauigkeit unabhängig von der Wellenlänge, so daß die für die Dekonvolution genannte Voraussetzung erfüllt ist.

Die Zählrate lag bei den durchgeführten Messungen in der Regel unterhalb 10000 /s. Es wurde darauf geachtet, daß die Zählrate von Apparatefunktion und Fluoreszenz etwa gleich groß war.

Die Intensität des Lasers ist zeitlich und örtlich nicht vollkommen konstant, was bei längeren Messungen zu einer Verschiebung des Triggerzeitpunkts führen kann. Aus diesem Grund werden Apparatefunktion und Fluoreszenz in mehreren aufeinanderfolgenden Zyklen gemessen und aufaddiert. Um eine optimale Dekonvolution zu erhalten müssen Apparatefunktion und Fluoreszenz einige Pikosekunden gegeneinander verschoben werden. Ursache hierfür ist die wellenabhängige Laufzeit des Lichts im Monochromator.

Analyse der Fluoreszenzabklingkurven

Die erhaltenen Meßdaten wurden auf eine DEC Alpha 3000/500 übertragen und mit dem interaktiven Programm *SANDY* [76] analysiert. Das Programm ermöglicht die Anpassung von bis zu drei Exponentialfunktionen an die Meßdaten, zusätzlich eines vierten Exponentialterms mit fest vorgegebener Zerfallszeit. Die Startwerte werden mittels der Methode der modulierten Funktionen [77-79] ermittelt und müssen nicht vorgegeben werden. Weiterhin besteht die Möglichkeit zwei Abklingkurven simultan zu analysieren, die mit der selben Apparatefunktion konvolviert sind. Dieses Vorgehen, welches man als globale Analyse bezeichnet [77], gestattet es Zerfallszeiten mit kleiner Amplitude zuverlässiger zu bestimmen.

Die Qualität der Anpassung kann anhand der folgenden Kriterien beurteilt werden:

a) Die Summe der reduzierten Fehlerquadrate χ_v^2 :

$$\chi_v^2 = \frac{\chi^2}{n_2 - n_1 + 1 - p} \quad (3.7)$$

mit
$$\chi^2 = \sum_{i=n_1}^{n_2} \frac{[I_0(t_i) - Y(t_i)]^2}{I(t_i)} . \quad (3.8)$$

Hierbei steht n_1 und n_2 für den ersten bzw. letzten Kanal des Bereichs, für den die Analyse ausgeführt wird und p für die Anzahl der Variablen Parameter in der angepaßten Funktion. $Y(t_i)$ bezeichnet den Wert der angepaßten Funktion und $I(t_i)$ und $I_0(t_i)$ den bezüglich des Untergrunds korrigierten bzw. unkorrigierten Meßwert [59]. Bei guter Wahl der angepaßten Funktion liegt χ_v^2 im Bereich von 0.8 bis 1.1. Starke Abweichungen in wenigen Kanälen,

z.B. durch eine nicht berücksichtigte Zerfallskomponente führen jedoch nur zu einer geringen Abweichung und Verschlechterung von χ^2_v .

b) Die graphische Auftragung der gewichteten Abweichungen $r(t)$:

$$r(t_i) = \frac{I_0(t_i) - Y(t_i)}{\sqrt{I(t_i)}} \quad (3.9)$$

Bei guter Anpassung erhält man bei der Auftragung der Abweichungen $r(t)$ gegen die Kanalzahl eine Gerade mit statistischem Rauschen um Null. Wellenförmige Oszillationen weisen auf eine unberücksichtigte Zerfallskomponente hin, können jedoch auch durch technische Verzerrungen (Interferenz, Reflexionen) hervorgerufen werden. Abweichungen im Pulsbereich lassen dagegen auf eine mangelhafte Dekonvolution schließen. Deshalb ist $r(t)$ besonders bei der Bestimmung von Zerfallskomponenten deren Abklingzeit in der Größenordnung der Halbwertsbreite der Apparatefunktion liegen ein wichtiges Kriterium für die Güte der Anpassung.

c) Die graphische Auftragung der Autokorrelationsfunktion der gewichteten Abweichungen $a(j)$:

$$a(j) = \frac{\frac{1}{m} \sum_{i=n_1}^{n_1+m-1} r(t_i) r(t_{i+j})}{\frac{1}{n_3} \sum_{i=n_1}^{n_2} [r(t_i)]^2} \quad (3.10)$$

mit $n_3 = n_2 - n_1 + 1$ und $m = n_3 - j$. $a(j)$ bezeichnet die Korrelation zwischen der Abweichung in Kanal i und der Abweichung in Kanal $i+j$, summiert über eine bestimmte Anzahl von Kanälen i . Für $j = 0$ gilt definitionsgemäß $a(0) = 1$, was bedeutet, daß jede Abweichung vollständig mit sich selbst korreliert ist. Für $j \neq 0$ zeigt die Autokorrelationsfunktion bei guten Anpassungen geringe hochfrequente Oszillationen um Null. Bleiben lange Zerfallskomponenten in der Anpassung unberücksichtigt weicht $a(j)$ systematisch von Null ab.

Kalibrierung der Zeitskalen

Die Fluoreszenzabklingkurven wurden bei allen Messungen simultan auf zwei unterschiedlichen Zeitskalen registriert. Die Auflösung ist bei Zeitskala 1 zwischen 0.5 und 2 ps/Kanal, bei Zeitskala 2 zwischen 5 und 20 ps/Kanal variierbar.

Die Kalibrierung von Zeitskala 2 erfolgte mittels eines Zeitkalibrators (Ortec 462). Das Gerät erzeugt Start-Stop-Sequenzen variabler Frequenz, die auf den Ein- und Ausgang des

Zeit-Amplituden-Konverters geleitet werden. Bei bekannter Frequenz ist das Zeitintervall pro Kanal bestimmbar.

Die Kalibrierung von Zeitskala 1 wurde mit einer optischen Verzögerungsstrecke zwischen Stop- und Startsignal vorgenommen. Eine definierten Variation des optischen Weges erzeugt eine Verschiebung der Apparatefunktion um eine bestimmte Anzahl von Kanälen. Aus dieser Verschiebung ist das Zeitintervall pro Kanal berechenbar.

Die Übereinstimmung beider Zeitskalen beträgt ein Prozent. Die Überprüfung der Kalibrierung der Zeitskalen der drei verwendeten TCSPC-Anlagen untereinander erfolgte durch Bestimmung der Fluoreszenzlebensdauer von Anthracen in Toluol bei 20°C. Die Differenz der auf den unterschiedlichen Anlagen erhaltenen Fluoreszenzlebensdauern war kleiner als ein Prozent.

Zeitaufgelöste Anisotropiemessungen

Bei zeitaufgelösten Anisotropiemessungen wird die Fluoreszenz nacheinander parallel, senkrecht und im magischen Winkel zum Anregungslicht aufgenommen. Wie auch bei den Messungen unter magischem Winkel wird die Fluoreszenzintensität simultan auf zwei Zeitskalen registriert. Um eine optimale Mittelung zu erreichen und Instabilitäten bestmöglich zu kompensieren, werden die Fluoreszenzintensitäten zusätzlich zu den gewöhnlichen Meßzyklen Apparatefunktion-Fluoreszenz-Apparatefunktion selbst in mehreren kleinen Zyklen akkumuliert. Die so erreichten maximalen Zählereignisse in einem Kanal betragen 6000-10000 auf der Zeitskala mit 2 ps/Kanal und entsprechend 30000-50000 auf der Zeitskala mit 10 ps/Kanal.

Die Anpassung der Fluoreszenzabklingkurven I_{\parallel} und I_{\perp} erfolgte mittels globaler Analyse. Aus den zweifachexponentiellen Abklingkurven ist nach Gl. (2.51) und (2.52) die Fluoreszenzlebensdauer τ , die Rotationsdiffusionszeit τ_r und die Anisotropie zum Zeitpunkt $t = 0$, r_0 , zugänglich.

Um das System auf eventuelle instrumentelle Depolarisationseffekte hin zu überprüfen wurde r_0 von Diphenylbutadien in n-Heptan bestimmt. Von diesem Molekül ist bekannt, daß r_0 den maximalen Wert von 0.4 annimmt [80]. Die Literaturangaben konnten mit einer Genauigkeit von $\pm 10\%$ reproduziert werden.

Zeitaufgelöste Fluoreszenzspektren

Die zeitaufgelösten Fluoreszenzspektren wurden ausgehend von einer Reihe, im Bereich der Fluoreszenzbande im Intervall von 2-10 nm aufgenommener Fluoreszenzabklingkurven konstruiert. Zur Dekonvolution wurden die einzelnen Abklingkurven mit einer Summe von bis zu drei Exponentialfunktionen angepaßt. Das Spektrum zur Zeit t , $S(t, \nu)$, läßt sich aus den Fitfunktionen $F(t, \nu)$ durch Normalisierung auf das stationäre Fluoreszenzspektrum $F_0(\nu)$ nach Gl. (3.11) erhalten.

$$S(t, \nu) = F(t, \nu) \frac{F_0(\nu)}{\int_0^{\infty} F(t, \nu) dt} \quad (3.11)$$

Die Methode zur Bestimmung der Korrelationsfunktion der spektralen Verschiebung $c(t)$ ist in Kapitel 4.2.10 erläutert.

3.4 Druckexperimente

Der Aufbau der Hochdruckanlage ist schematisch in Abb. 3.2 dargestellt. Zur Druck-erzeugung wird das System zunächst mit einer Vakuumpumpe (AEG, ADEB 63N4R3) evakuiert, anschließend wird das Druckübertragungsmedium angesaugt und mit einer Spindelpresse komprimiert. Als Druckübertragungsmedium wurde n-Hexan (UVASOL, Merck) eingesetzt.

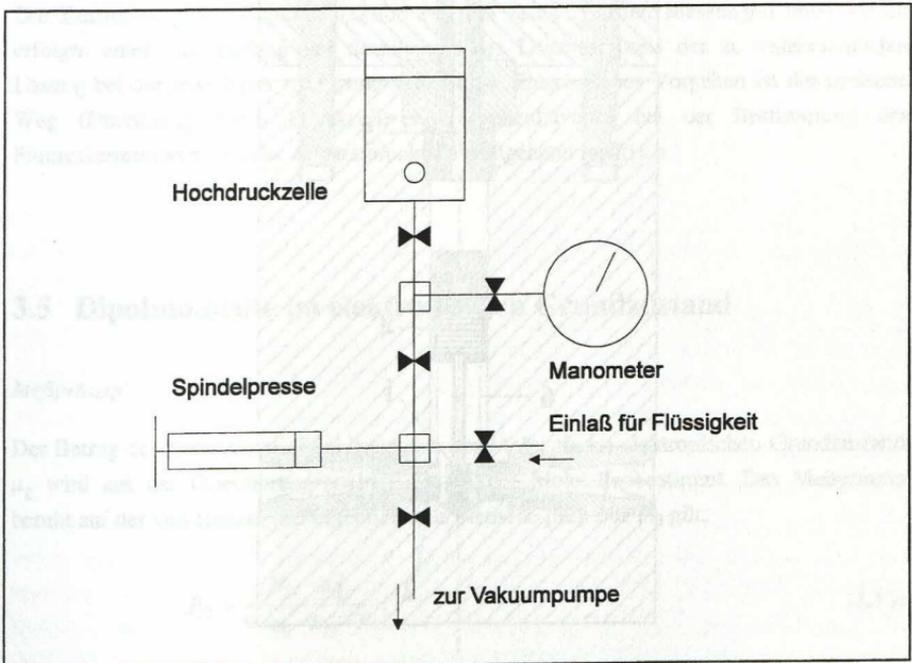


Abb. 3.2: Schematische Darstellung des Aufbaus der Hochdruckanlage.

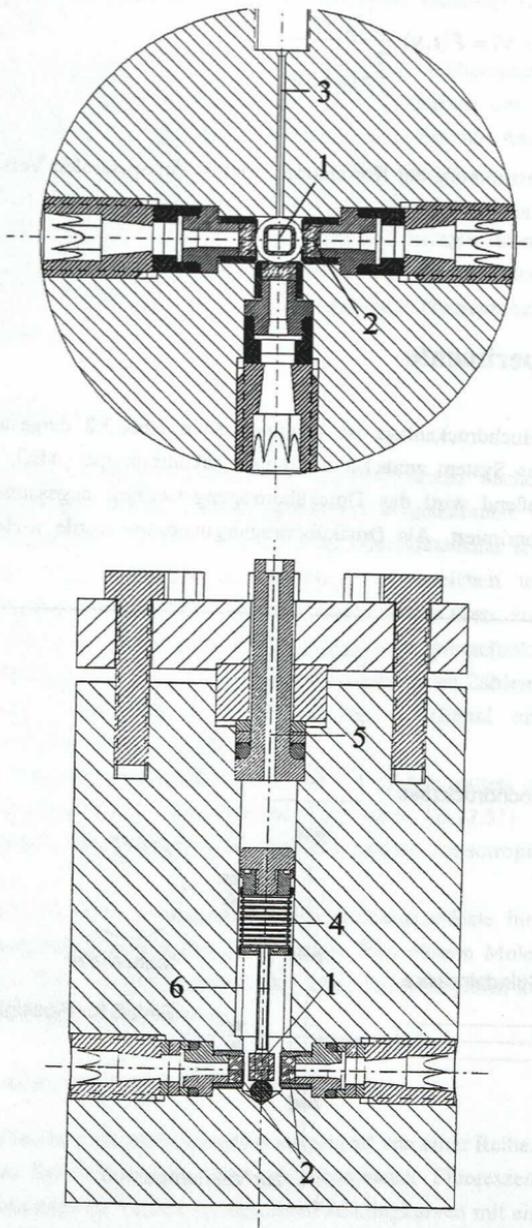


Abb. 3.3: Hochdruckzelle. 1 Probenküvette, 2 Saphirfenster, 3 Einlaß für Thermoelement, 4 Faltenbalg, 5 Einlaß für Druckübertragungsflüssigkeit, 6 Stützing.

Der Druck wird auf einem Manometer (NOVA 0-7000 bar) überwacht und läßt sich zwischen 1 bar und 7000 bar mit einer Genauigkeit von ± 20 bar einstellen. Mehrere Ventile dienen zum Be- und Entfüllen des Systems. Die Hochdruckzelle ist aus Stahl (Werkstoffnr. 2.4632) gefertigt und mit drei Saphir Fenstern (Roditi, PS-08) in 90°-Anordnung versehen (Abb. 3.3). Ein weiterer Einlaß dient zur Messung der Temperatur mittels eines Chrom-Nickel Thermoelements. Die Apparatur ist für Drücke bis maximal 7000 bar konzipiert. Detaillierte Beschreibungen vergleichbarer Apparaturen finden sich beispielsweise in [81]. Um eine ausreichende Thermostatisierung zu gewährleisten, wurde der Druck vor Beginn der Messung 15 min konstant gehalten. Die Temperatur betrug bei allen Messungen $20.5 \pm 1.5^\circ\text{C}$.

In der Hochdruckzelle wird der Druck über den Faltenbalg der Probenküvette auf die zu untersuchende Lösung übertragen. Die räumliche Trennung von Probe und Druckübertragungsmedium ermöglicht die Untersuchung sehr kleiner Substanzmengen.

Zur Vermeidung von Reflexionen wurde bei allen Messungen die Rück- und Seitenwand der Küvette mit Plakafarbe (Pelikan) schwarz gefärbt. Eigenfluoreszenz der Farbe wurde nicht festgestellt. Zum Entgasen der Lösungen wurden diese durch Einleiten von Stickstoff in einer separaten Küvette von Sauerstoff befreit und anschließend in einer Stickstoffatmosphäre in die Probenküvette gefüllt.

Die Bestimmung der Apparatefunktion bei den zeitaufgelösten Messungen unter Druck erfolgte unter Verwendung des Streulichtes des Lösungsmittels der zu untersuchenden Lösung bei der jeweiligen Anregungswellenlänge. Durch dieses Vorgehen ist der optische Weg (Durchgang durch Druckzelle und Probenküvette) bei der Bestimmung der Fluoreszenzantwort und der Apparatefunktion weitgehend identisch.

3.5 Dipolmomente im elektronischen Grundzustand

Meßprinzip

Der Betrag des permanenten Dipolmoments der Moleküle im elektronischen Grundzustand μ_g wird aus der Orientierungspolarisation P_O der Moleküle bestimmt. Das Meßprinzip beruht auf der von Hedstrand beschriebenen Methode [82]. Für P_O gilt:

$$P_O = \frac{N_A \cdot \mu_g^2}{9 \cdot \epsilon_0 \cdot k_B \cdot T} \quad (3.12)$$

N_A : Avogadrozahl, k_B : Boltzmann-Konstante, ϵ_0 : Dielektrizitätskonstante im Vakuum

Die Orientierungspolarisation P_O erhält man aus der Gesamtpolarisation P_{ges} abzüglich der Verschiebungspolarisation P_V .

$$P_O = P_{\text{ges}} - P_V \quad (3.13)$$

$$P_{\text{ges}} = \frac{M}{\rho} \cdot \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \quad (3.14)$$

M : Molare Masse, ρ : Dichte.

Die Verschiebungspolarisation ist additiv aus der Atompolarisation P_A und der Elektronenpolarisation P_E zusammengesetzt.

$$P_V = P_A + P_E \quad (3.15)$$

Die Atompolarisation beträgt ungefähr 15 % der Elektronenpolarisation, so daß für die Verschiebungspolarisation P_V näherungsweise gilt:

$$P_V = 1.15 \cdot P_E \quad (3.16)$$

Die Elektronenpolarisation kann über den optischen Brechungsindex n bestimmt werden (Gleichung von Lorenz-Lorenz):

$$P_E = \frac{M}{\rho} \cdot \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \quad (3.17)$$

Durchführung

Zunächst wird die Gesamtpolarisation P_{ges} in einem niederfrequenten Wechselfeld aus der Messung der Dielektrizitätskonstanten bestimmt. Die Meßfrequenz beträgt typischerweise einige Megahertz. Anschließend wird die Verschiebungspolarisation P_V aus der Messung des Brechungsindex und der Dichte bestimmt. Damit läßt sich nach Gl. (3.12) das Dipolmoment berechnen. Aufgrund der Temperaturabhängigkeit der Meßgrößen ist eine genaue Temperaturkontrolle erforderlich.

Die Messungen wurden in 1,4-Dioxan bei fünf verschiedenen Molenbrüchen ($x_1 = 0.005$ - 0.03) durchgeführt und die Ergebnisse nach Null extrapoliert. Das Lösungsmittel selbst besitzt kein permanentes Dipolmoment. Die Messung der Dielektrizitätskonstanten erfolgte mit einem Multi-Dekameter (WTW Typ DK 06, Wissenschaftlich-Technische-Werkstätten GmbH) nach dem Überlagerungsverfahren.

3.6 Dipolmomente im elektronisch angeregten Zustand

Meßprinzip

Dipolmomente im angeregten Zustand können mittels TRMC-Messungen (TRMC, *Time Resolved Microwave Conductivity*) bestimmt werden. Meßgrundlage ist die Wechselwirkung der elektrischen Feldkomponente der Mikrowellen mit einem schwach leitenden Medium, woraus sowohl Absorption (Änderung der Amplitude der Mikrowellen), als auch eine Phasenverschiebung der einfallenden Wellen resultieren [83, 84].

Im allgemeinen beschreibt man die Ausbreitung von elektromagnetischen Wellen in einem dielektrischen Medium durch die relative frequenzabhängige Permittivität $\epsilon'(\omega)$ des Mediums.

$$\epsilon'(\omega) = \epsilon(\omega) - i\epsilon''(\omega) \quad (3.18)$$

Der Realteil $\epsilon(\omega)$, die relative Dielektrizitätskonstante, beschreibt die Phase der Welle relativ zu der Phase im Vakuum und der Imaginärteil $\epsilon''(\omega)$, die Abschwächung der Amplitude der Wellen bei der Ausbreitung im jeweiligen Medium. Die komplexe Leitfähigkeit $\sigma'(\omega)$ ist nach Gl. (3.19) mit der Dielektrizitätskonstanten im Vakuum ϵ_0 verknüpft.

$$\sigma'(\omega) = i\omega\epsilon_0\epsilon'(\omega) = \omega\epsilon_0\epsilon''(\omega) + i\omega\epsilon_0\epsilon(\omega) = \sigma(\omega) + i\sigma''(\omega) \quad (3.19)$$

Die Messung der Leitfähigkeit $\sigma(\omega)$ gestattet deshalb die Bestimmung der Abschwächung der Welle im jeweiligen Medium.

Die Leitfähigkeit einer geringen Konzentration dipolarer Probenmoleküle in einem unpolaren Lösungsmittel ist gegeben als [85]:

$$\sigma(\omega) = a \cdot N \cdot \mu^2 \quad (3.20)$$

$$\text{mit } a = \frac{(\epsilon(\omega) + 2)^2 \cdot F}{27 \cdot k_B \cdot T \cdot \tau_D} \quad (3.21)$$

In Gl. (3.21) bezeichnet μ den Betrag des Dipolmoments und N die Konzentration der Probenmoleküle, k_B die Boltzmann-Konstante und T die absolute Temperatur. F wird als Debyedispersionsterm bezeichnet und ist bei Molekülen, die durch eine einfachexponentielle Relaxation des Dipols beschrieben werden durch Gl. (3.22) gegeben [86].

$$F = \frac{(\omega \cdot \tau_D)^2}{1 + (\omega \cdot \tau_D)^2} \quad (3.22)$$

Bei Kenntnis des Dipolmoments des Grundzustands μ_g , läßt sich durch Messung der Änderung der Leitfähigkeit bei Lichtanregung mittels Gl. (3.20) das Dipolmoment des angeregten Zustands der Probenmoleküle bestimmen.

Aufbau

Eine eingehende Diskussion der Methode und eine genaue Beschreibung der Apparatur zur Messung von Dipolmomenten im angeregten Zustand mittels TRMC findet sich in [87-90]. Die mit CO₂ entgasten Probenlösungen werden mit einem Eximer Laser (Lumonics Hyper EX-400) mit einer Wellenlänge von 308 nm angeregt (Halbwertsbreite des Anregungspulses ca. 7 ns). Die Form des Anregungspulses wird mittels einer schnellen Photodiode und einem transienten Digitalisierer (Tektronix 7912), die Lichtintensität mit einem Energiemeßkopf (Scientech 365) bestimmt.

Eine Lösung von 4-Dimethylamino-4-nitrostilben dient als internes Aktinometer, um den erhaltenen Energiemeßwert in den in die Zelle einfallenden Photonenfluß umzurechnen und die Konzentration der Moleküle im angeregten Zustand zu bestimmen. Die aus der Photolyse resultierende zeitliche Intensitätsänderung der in der Zelle reflektierten Mikrowellen wird mit einer Diode nahe der Resonanzfrequenz der Zelle von ungefähr 10 GHz gemessen. Das Ausgangssignal der Diode wird ebenfalls auf den Eingang des Digitalisierers gegeben, wobei sich bis zu 64 Einzelaufnahmen aufsummiert lassen.

Aus der zeitlichen Intensitätsänderung ist unter Berücksichtigung der Apparatefunktion die Änderung der Leitfähigkeit und nach Gl. (3.20) das Dipolmoment der Probenmoleküle im angeregten Zustand zugänglich.

3.7 Probenherstellung und Lösungsmittel

Die in dieser Arbeit untersuchten Moleküle wurden in der Arbeitsgruppe von Dr. W. Kühnle synthetisiert. Die Endreinigung der Substanzen erfolgte mit dem Verfahren der HPLC (HPLC, *High Pressure Liquid Chromatographie*). Die Lösungsmittel wurden vor Verwendung chromatographisch gereinigt und in der Fluoreszenz auf Verunreinigungen geprüft. Alkane wurden bei Merck (UVASOL), Ether bei Aldrich und Acetonitril bei Baker (HPLC-Reagent) bezogen. Das Entgasen der Probenküvetten erfolgte entweder durch Einleiten von Stickstoff während 15 min oder mit der *freeze-pump-thaw* Methode. Hierzu werden die Lösungen in einer Vakuumapparatur in fünf aufeinanderfolgenden Zyklen bei

der Temperatur von flüssigem Stickstoff eingefroren und anschließend die Probenküvette evakuiert.

Der Wassergehalt der verwendeten Lösungen wurde mit der Karl-Fischer Methode bestimmt. Der prozentuale Anteil an Wasser war in Alkanen kleiner als $5 \cdot 10^{-4}\%$ und betrug in Diethylether $\approx 0.017\%$.

Die optische Dichte der Lösungen lag bei der Anregungswellenlänge in der Regel bei 0,6, was bei den untersuchten Verbindungen einer Konzentration von ca. $3 \cdot 10^{-5}$ mol/l entspricht. Durch Verwendung dieser geringen Konzentrationen werden unerwünschte Nebenreaktionen wie Reabsorption und Dimerisierung ausgeschlossen.

3.8 Photochemische Nebenreaktionen

Die untersuchten Moleküle sind nach HPLC-Reinigung nicht unbegrenzt haltbar. Besonders Flüssigkeiten werden schnell (innerhalb von Tagen oder Wochen) oxidativ angegriffen. Dies führt im photostationären Fluoreszenzspektrum zu einer Zunahme der Intensität an der blauen Flanke der Fluoreszenzbande, in zeitaufgelösten Fluoreszenzmessungen zu zusätzlichen Zerfallskomponenten. Aus diesem Grund wurde als Referenzmessung direkt nach der HPLC-Reinigung jeweils ein Fluoreszenzspektrum und eine zeitaufgelöste Fluoreszenzmessung der jeweiligen Substanz aufgenommen.

Bei Bestrahlung von Lösungen der untersuchten Moleküle kommt es in einigen Fällen bereits nach Sekunden bis Stunden zu photochemischen Nebenreaktionen, die zur Entstehung von Produkten mit relativ hohen Fluoreszenzquantenausbeuten führen. In zeitaufgelösten Fluoreszenzmessungen treten dann häufig zusätzliche Zerfallszeiten im Nanosekundenbereich auf, was bei dual fluoreszierenden Molekülen zu einer Verkleinerung des Amplitudenverhältnisses A_{12}/A_{11} führt, da die Zeiten nur schlecht oder gar nicht analytisch von anderen Zerfallszeiten getrennt werden können. Bei solchen Molekülen kann das Amplitudenverhältnis als Funktion der Bestrahlungsdauer bestimmt und auf den Zeitpunkt $t = 0$ zurückextrapoliert werden. Bei Lösungen der Moleküle NMC5 und NMC6 waren die auf photochemische Nebenreaktionen zurückführbaren Zerfallszeiten wesentlich kürzer und lagen im Pikosekundenbereich.

Selbst ohne Bestrahlung sind die Lösungen der untersuchten Verbindungen nicht unbegrenzt haltbar. In Abhängigkeit von Molekül und Lösungsmittel kommt es bereits nach Stunden bis Tagen zu Nebenreaktionen, die zur Veränderung des Fluoreszenzverhaltens führen. Die Lösungen wurden deshalb stets erst kurz vor Verwendung angesetzt.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Dynamische Aspekte der

ICT-Reaktion in Aminobenzonitrilen

Untersuchungen der intramolekularen Ladungsübertragung (ICT, *Intramolecular Charge Transfer*) als Funktion der Temperatur in einer Reihe von Lösungsmitteln stellen die klassische Methode zur Bestimmung der kinetischen und thermodynamischen Parameter einer ICT-Reaktion dar.

Bei Reaktionen deren Reaktionsgeschwindigkeit sowohl von der Polarität als auch der Viskosität des Lösungsmittels abhängt, hat es sich aber als schwierig erwiesen, mit dieser Methode zwischen Polaritäts- und Viskositätseinflüssen zu unterscheiden [91]. Weiterhin kann durch ein solches Vorgehen dem Einfluß lösungsmittelspezifischer Wechselwirkungen nicht Rechnung getragen werden.

Von Vorteil sind in diesem Zusammenhang Untersuchungen als Funktion des auf das Lösungsmittel ausgeübten hydrostatischen Drucks. Diese gestatten es, die Eigenschaften eines Lösungsmittels bei *konstanter Temperatur* in einem weiten Bereich zu variieren.

In den folgenden Abschnitten werden Ergebnisse zur ICT-Reaktion von 4-(Dimethylamino)benzonitril (DMABN) und 4-(Di(n-decyl)amino)benzonitril (DDABN) unter verschiedenen Bedingungen vorgestellt (Variation der Temperatur, des Drucks und des Lösungsmittels) und die einzelnen Methoden verglichen.

4.1.1 Variation der Temperatur

Die Wahl der Lösungsmittel zur Untersuchung der ICT-Reaktion von 4-(Dimethylamino)benzonitril (DMABN) wird durch zwei wesentliche Faktoren bestimmt: zum einen durch die Stabilität der Verbindung unter Lichtanregung im jeweiligen Lösungsmittel, zum anderen durch die Geschwindigkeit der ICT-Reaktion.

In unpolaren Lösungsmitteln wird bei DMABN der CT-Zustand kaum besetzt [33], wodurch in zeitaufgelösten Messungen das Amplitudenverhältnis A_{12}/A_{11} gegen Null tendiert. Eine genaue Bestimmung der Ratenkonstanten der Ladungsübertragungsreaktion ist somit nicht möglich (Kap. 2.1.1).

In sehr polaren Lösungsmitteln, wie z.B. Acetonitril, ist dagegen die ICT-Reaktion so schnell, daß die Ratenkonstanten der Ladungsübertragung an der Grenze der Zeitauflösung der Meßapparatur liegen [50]. Daneben kommt es in diesem Lösungsmittel zu photochemischen Nebenreaktionen [50]. Eine Untersuchung der ICT-Reaktion in Alkoholen ist aufgrund des komplizierten Relaxationsverhaltens dieser Lösungsmittel ebenfalls schwierig. Aus diesen Gründen wurde für die folgenden Untersuchungen die Lösungsmittelreihe der Di(n-alkyl)ether gewählt.

Absorptionsspektren

Die Absorptionsspektren von DMABN in der Reihe der Di(n-alkyl)ether Diethylether (DEE), Di(n-propyl)ether (DPrE), Di(n-butyl)ether (DBE) und Di(n-pentyl)ether (DPE) unterscheiden sich nur geringfügig (in Abb. 4.1 dargestellt für DEE und DPE). Das Maximum der Absorptionsbande ist von 35.0 kK in DEE auf 35.1 kK in DPE verschoben (Tab. 4.1). Die Halbwertsbreite der Bande ist in DPE mit 4.00 kK um 0.14 kK geringer als in DEE.

Der Ausläufer der L_b -Bande, der in n-Hexan deutlich an der Vibrationsstruktur an der roten Flanke der Absorptionsbande erkennbar ist, wird in den Di(n-alkyl)ethern nicht mehr beobachtet (Abb. 4.1).

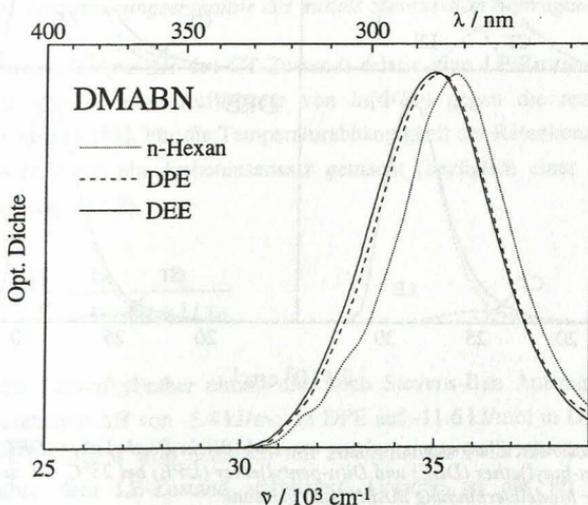


Abb. 4.1: Absorptionsspektren von DMABN in n-Hexan, Di(n-pentyl)ether (DPE) und Diethylether (DEE) bei 25°C.

Die höhere Polarität der Ether führt zu einer stärkeren Überlagerung von L_a - und L_b -Übergang. Demnach ist die Energielücke $\Delta E(S_1, S_2)$ in den Di(n-alkyl)ethern kleiner als in n-Hexan.

Photostationäre Fluoreszenzspektren

In der Reihe der Di(n-alkyl)ether wird bei DMABN duale Fluoreszenz beobachtet (Abb. 4.2). Das Verhältnis der relativen Fluoreszenzquantenausbeuten von CT- und LE-Zustand Φ'/Φ nimmt bei 25°C von 0.30 in DEE bis auf 0.04 in DPE ab (Tab. 4.1). Somit geht auch der Anteil der CT-Emission an der Gesamtintensität in der Reihe DEE-DPE zurück. Da die Fluoreszenzquantenausbeute des CT-Zustands kleiner ist als die des LE-Zustands, wird in der selben Reihenfolge eine Zunahme der Gesamtfluoreszenzquantenausbeute Φ_f von 0.11 in DEE auf 0.15 in DPE beobachtet.

Die Lage des Maximums der CT-Fluoreszenz $h\nu_{CT}^{max}$ ist, bedingt durch das große Dipolmoment des CT-Zustands ($\mu_{LE} \approx 10$ D, $\mu_{CT} \approx 17$ D [33]), wesentlich stärker von der

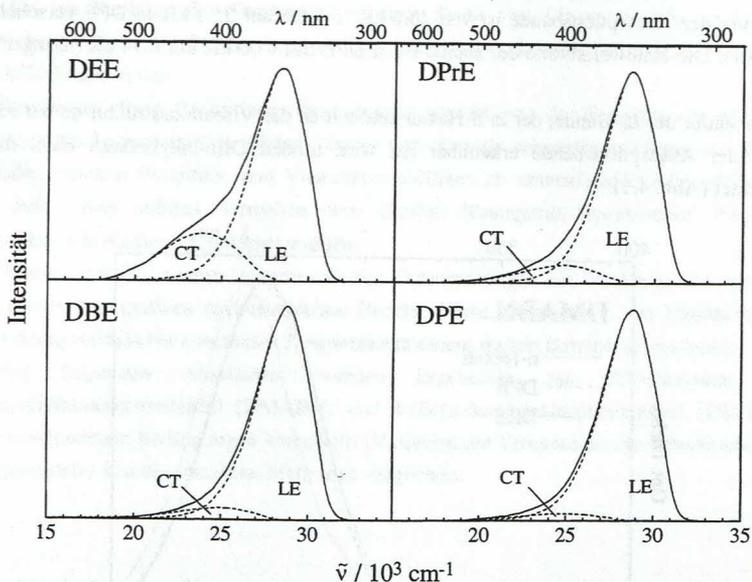


Abb. 4.2: Photostationäre Fluoreszenzspektren von DMABN in Diethylether (DEE), Di(n-propyl)-ether (DPrE), Di(n-butyl)ether (DBE) und Di(n-pentyl)ether (DPE) bei 25°C. LE- und CT-Emission wurden mittels der Modellverbindung MABN (LE) getrennt.

	Φ_f	$\Phi'/\Phi^a)$	$h\nu_{abs}^{max}$ / kK	$h\nu_{LE}^{max}$ / kK	$h\nu_{CT}^{max}$ / kK	E_{LG} / kK	$\delta E(S_1)$ / kK	$\delta E(S_0)$ / kK	E_{CT}^{rot} / kK
DEE	0.11	0.30	35.0	28.5	23.9	31.1	3.9	2.6	7.2
DPrE	0.15	0.12	35.1	28.7	24.8	31.2	3.8	2.5	6.4
DBE	0.14	0.07	35.1	28.8	25.3	31.3	3.8	2.5	6.0
DPE	0.15	0.04	35.1	28.8	25.7 ^{b)}	31.3	3.8	2.5	5.6

Tab. 4.1: Spektrale Daten von DMABN in Diethylether (DEE), Di(n-propyl)ether (DPrE), Di(n-butyl)ether (DBE) und Di(n-pentyl)ether (DPE) bei 25°C. Φ_f : Fluoreszenzquantenausbeute, Φ'/Φ : Quotient der Fluoreszenzquantenausbeuten von CT- und LE-Zustand, $h\nu_{abs}^{max}$: Maximum der Absorption, $h\nu_{LE}^{max}$: Maximum der LE-Fluoreszenz, $h\nu_{CT}^{max}$: Maximum der CT-Fluoreszenz, E_{LG} : Schnittpunkt von Absorptions- und Fluoreszenzspektrum, $\delta E(S_1)$: Relaxationsenergie $h\nu_{abs}^{max} - E_{LG}$ im LE-Zustand nach Anregung mit $h\nu_{abs}^{max}$, $\delta E(S_0)$: Relaxationsenergie $E_{LG} - h\nu_{LE}^{max}$ im Grundzustand nach der Emission aus dem LE-Zustand, E_{CT}^{rot} : Rotverschiebung $E_{LG} - h\nu_{CT}^{max}$ des Maximums der CT-Fluoreszenz gegenüber E_{LG} .

a) Extrapoliert aus der Stevens-Ban Auftragung (Abb. 4.5).

b) Extrapoliert aus der Polaritätsabhängigkeit von $h\nu_{CT}^{max}$ in DEE, DPrE und DBE.

Polarität des Lösungsmittels abhängig als das Maximum der LE-Fluoreszenz (Tab. 4.1). $h\nu_{CT}^{max}$ ist in DEE verglichen mit DPE um 1.8 kK rotverschoben, $h\nu_{LE}^{max}$ dagegen nur um 0.3 kK.

Aus der Betrachtung von E_{LG} , $\delta E(S_1)$ und $\delta E(S_0)$ geht hervor (Tab. 4.1), daß sich der Potentialverlauf des LE-Zustands und des Grundzustands im Bereich der LE-Emission nur geringfügig in der Reihe der untersuchten Lösungsmittel ändert.

Bestimmung der Stabilisierungsenthalpie ΔH mittels Stevens-Ban Auftragung

Die Stabilisierungsenthalpie ΔH des CT-Zustands relativ zum LE-Zustand läßt sich nach Stevens und Ban durch eine Auftragung von $\ln(\Phi'/\Phi)$ gegen die reziproke absolute Temperatur bestimmen [53]. Für die Temperaturabhängigkeit der Ratenkonstanten k_a und k_d in Gl. (2.36) wird dabei ein Arrheniusansatz gemacht (bezüglich einer Erläuterung des Verfahrens siehe Kap. 2.1.2).

$$\frac{\Phi'}{\Phi} = \frac{k_f'}{k_f} \cdot \frac{k_a}{k_d + 1/\tau_0} \quad (2.36)$$

In der Reihe der Di(n-alkyl)ether nimmt die durch Stevens-Ban Auftragungen erhaltene Stabilisierungsenthalpie ΔH von -5.4 kJ/mol in DPE auf -11.6 kJ/mol in DEE ab (Tab. 4.2, Seite 62). Der CT-Zustand wird demnach mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels stärker gegenüber dem LE-Zustand stabilisiert. Ursache ist das im Vergleich zum LE-Zustand um ca. 6-7 Debye größere Dipolmoment des CT-Zustands [33].

Bei dieser Art der Bestimmung von ΔH wird die Temperatur in einem weiten Bereich variiert. Die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten ϵ und des Brechungsindex n bewirken eine Änderung der Polarität mit der Temperatur. Dadurch ist auch ΔH eine Funktion der Temperatur ($\Delta H = f(\epsilon, n)$ und $\epsilon = f(T)$, $n = f(T)$). Die mittels Stevens-Ban Auftragung für ΔH erhaltenen Werte sind deshalb als 'gemittelte' Werte in einem Polaritätsintervall zu verstehen.

Bestimmung der Stabilisierungsenthalpie ΔH unter Berücksichtigung des Einflusses der Lösungsmittelpolarität

Im folgenden wird ein neues Verfahren vorgestellt, welches die Bestimmung von ΔH in Abhängigkeit von der Polarität des Lösungsmittels ermöglicht.

Abb. 4.3 stellt einen Schnitt durch die Potentialfläche der ICT-Reaktion dar. Die Energie des CT- und LE-Zustands E_{CT} bzw. E_{LE} ist gegeben als Summe des Emissionsmaximums und der Grundzustandsrepulsion (Abb. 2.2 Seite 29):

$$E_{CT} = h\nu_{CT}^{\max} + \delta E_{CT}^{\text{rep}} \quad (4.1)$$

$$E_{LE} = h\nu_{LE}^{\max} + \delta E(S_0) \quad (4.2)$$

Sowohl $h\nu_{CT}^{\max}$, $\delta E_{CT}^{\text{rep}}$ als auch $h\nu_{LE}^{\max}$ variieren linear mit der Polaritätsfunktion $\Delta f = f - 1/2 \cdot f'$ (siehe Abb. 4.6, Tab. 4.3 und Solvatochromie in [39]). Die Grundzustandsrepulsion $\delta E(S_0)$ kann näherungsweise als unabhängig von der Lösungsmittelpolarität angesehen werden (Tab. 4.1). Die linearen Änderungen dieser Größen als Funktion von Δf lassen sich mit a_i und b_i als Parametern ausdrücken:

$$h\nu_{CT}^{\max} = a_1 \cdot \Delta f + b_1 \quad (4.3)$$

$$h\nu_{LE}^{\max} = a_2 \cdot \Delta f + b_2 \quad (4.4)$$

$$\delta E_{CT}^{\text{rep}} = a_3 \cdot \Delta f + b_3 \quad (4.5)$$

$$\delta E(S_0) = b_4 \quad (4.6)$$

Die Differenz $E_{CT} - E_{LE}$ entspricht der Stabilisierungsenthalpie ΔH (Abb. 2.2). Die polaritätsbedingte Änderung der Stabilisierungsenthalpie, $\Delta(\Delta H)$, ist damit entsprechend Gl. (4.7) gegeben. Durch Einsetzen von Gl. (4.1)-(4.6) in (4.7) erhält man Gl. (4.8).

$$\Delta(\Delta H) = \Delta H_2 - \Delta H_1 = (E_{CT,2} - E_{LE,2}) - (E_{CT,1} - E_{LE,1}) \quad (4.7)$$

$$\Delta(\Delta H) = (a_1 - a_2 + a_3) \cdot \Delta(\Delta f) \quad (4.8)$$

$\Delta(\Delta H)$ ist nach Gl. (4.8) linear von der Polaritätsänderung $\Delta(\Delta f) = \Delta f_2 - \Delta f_1$ abhängig ($\Delta f_2 > \Delta f_1$). Der Term $(a_1 - a_2 + a_3)$ wird im folgenden als ΔH^P bezeichnet und charakterisiert die Änderung der Stabilisierungsenthalpie mit der Lösungsmittelpolarität.

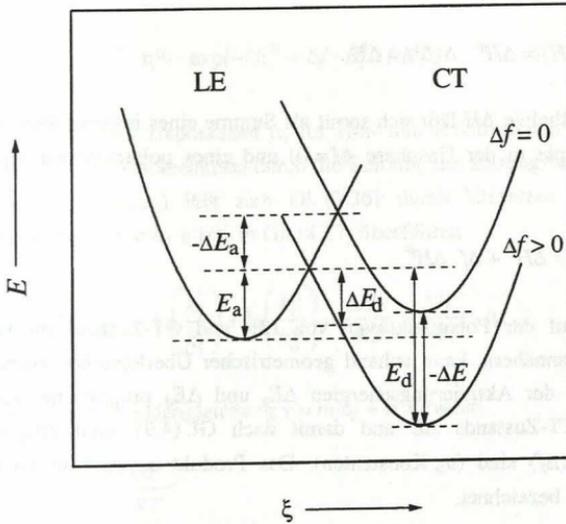


Abb. 4.3: Schematische Darstellung der relativen Stabilisierung ΔE des CT-Zustands gegenüber LE (Übergang von der Gasphase ($\Delta f = 0$) zu einem Lösungsmittel mit $\Delta f > 0$). E_a und E_d bezeichnen die Aktivierungsenergien für $\Delta f > 0$, ΔE_a und ΔE_d die Änderung der Aktivierungsenergien.

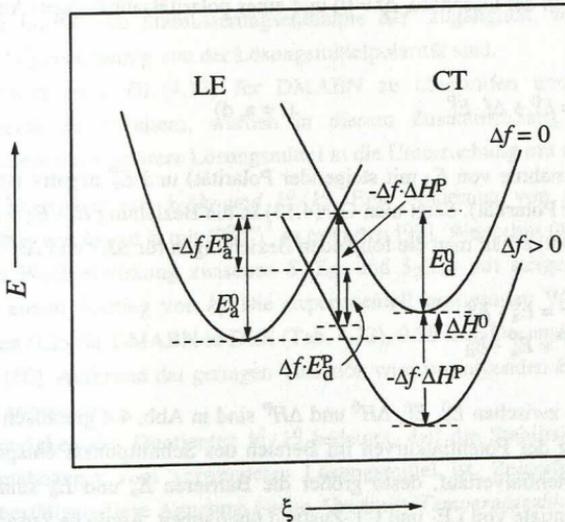


Abb. 4.4: Schematische Darstellung der relativen Stabilisierung des CT-Zustands gegenüber LE (Übergang von der Gasphase ($\Delta f = 0$) zu einem Lösungsmittel mit $\Delta f > 0$). E_a^0 : Aktivierungsenergien für $\Delta f = 0$, ΔH^0 : Stabilisierungsenthalpie für $\Delta f = 0$, $\Delta f \cdot E_a^0$: Änderung der Aktivierungsenergien, $\Delta f \cdot \Delta H^P$: Änderung der Stabilisierungsenthalpie.

$$\Delta(\Delta H) = \Delta H^P \cdot \Delta(\Delta f) = \Delta E \quad (4.9)$$

Die Stabilisierungsenthalpie ΔH läßt sich somit als Summe eines intrinsischen Anteils ΔH^0 (Stabilisierungsenthalpie in der Gasphase $\Delta f = 0$) und eines polaritätsabhängigen Anteils $\Delta f \cdot \Delta H^P$ ausdrücken.

$$\Delta H = \Delta H^0 + \Delta f \cdot \Delta H^P \quad (4.10)$$

Läßt sich der Verlauf der Potentialkurven von LE- und CT-Zustand im Bereich des Schnittpunkts linear annähern, kann anhand geometrischer Überlegungen gezeigt werden, daß die Änderungen der Aktivierungsenergien ΔE_a und ΔE_d proportional zur relativen Stabilisierung des CT-Zustands ΔE und damit nach Gl. (4.9) auch proportional zur Polaritätsänderung $\Delta(\Delta f)$ sind (a_i , Konstanten). Das Produkt $a_i \cdot \Delta H^P$ in Gl. (4.11) und Gl. (4.12) wird als E_i^P bezeichnet.

$$\Delta E_a = a_4 \cdot \Delta E = a_4 \cdot \Delta H^P \cdot \Delta(\Delta f) = E_a^P \cdot \Delta(\Delta f) \quad (4.11)$$

$$\Delta E_d = a_5 \cdot \Delta E = a_5 \cdot \Delta H^P \cdot \Delta(\Delta f) = E_d^P \cdot \Delta(\Delta f) \quad (4.12)$$

Somit lassen sich auch die Aktivierungsenergien als Summe einer intrinsischen Barriere E_i^0 (Aktivierungsenergie in der Gasphase, $\Delta f = 0$) und eines polaritätsabhängigen Anteils $\Delta f \cdot E_i^P$ ausdrücken,

$$E_i = E_i^0 + \Delta f \cdot E_i^P \quad (i = a, d) \quad (4.13)$$

wobei E_a^P positiv (Zunahme von E_d mit steigender Polarität) und E_d^P negativ ist (Abnahme von E_a mit steigender Polarität). Setzt man Gl. (4.13) in die Beziehung $E_a - E_d = \Delta H$ ein und vergleicht mit Gl. (4.10) erhält man die folgenden Beziehungen für ΔH^0 und ΔH^P :

$$\Delta H^0 = E_a^0 - E_d^0 \quad (4.14)$$

$$\Delta H^P = E_a^P - E_d^P \quad (4.15)$$

Die Zusammenhänge zwischen E_i^0 , E_i^P , ΔH^0 und ΔH^P sind in Abb. 4.4 graphisch dargestellt. Die lineare Näherung der Potentialkurven im Bereich des Schnittpunkts entspricht um so mehr dem realen Potentialverlauf, desto größer die Barrieren E_a und E_d sind und desto weniger sich die Potentiale von LE- und CT-Zustand überlappen. Ähnliche Zusammenhänge sind aus linearen Freien-Enthalpie Beziehungen bekannt [92].

Die Ratenkonstanten k_i der Hin- und Rückreaktion sind somit von der Polarität des Lösungsmittels abhängig. Ein eventueller Einfluß der Lösungsmittelviskosität läßt sich durch den empirischen Ansatz η^{α_i} berücksichtigen.

$$k_i = k_i^0 \cdot \eta^{\alpha_i} \cdot \exp(-(E_i^0 + \Delta f \cdot E_i^P) / RT) \quad (4.16)$$

Unter Annahme ähnlicher Exponenten α_i für Hin- und Rückreaktion (dies entspricht der Annahme, daß Hin- und Rückreaktion durch die Reibung des Lösungsmittels gleichermaßen beeinflusst werden, $\alpha_a \equiv \alpha_d$) läßt sich Gl. (2.36) durch Einsetzen von Gl. (4.16) im Hochtemperaturbereich mit $k_d \gg 1/\tau_0'$ in Gl. (4.17) überführen

$$\ln\left(\frac{\Phi'}{\Phi}\right) = \ln\left(\frac{k_f'}{k_f}\right) + \ln\left(\frac{k_a^0}{k_d^0}\right) - \frac{\Delta H^0}{RT} - \frac{\Delta H^P}{RT} \cdot \Delta f, \quad (4.17)$$

welche die Form einer Geradengleichung $y = m \cdot \Delta f + b$ aufweist.

$$m = -\frac{\Delta H^P}{RT} \quad (4.18)$$

$$b = \ln\left(\frac{k_f'}{k_f}\right) + \ln\left(\frac{k_a^0}{k_d^0}\right) - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (4.19)$$

Aus einer Auftragung von $\ln(\Phi'/\Phi)$ bei einer Temperatur in der Reihe der Di(n-alkyl)ether gegen den Polaritätsparameter Δf , ist sowohl der polaritätsabhängige Anteil von ΔH , ΔH^P , als auch die intrinsische Stabilisierungsenthalpie ΔH^0 zugänglich, wenn die Quotienten k_f'/k_f und k_a^0/k_d^0 unabhängig von der Lösungsmittelpolarität sind.

Um den Ansatz nach Gl. (4.17) für DMABN zu überprüfen und den zugänglichen Polaritätsbereich zu erweitern, wurden in diesem Zusammenhang zusätzlich zu den Di(n-alkyl)ethern auch polarere Lösungsmittel in die Untersuchung mit einbezogen.

Polaritätsabhängigkeit von k_f'/k_f und k_a^0/k_d^0 . Eine Änderung von k_f'/k_f ist durch die Proportionalität von k_f und k_f' mit $(\sqrt[n]{\nu_{flu}})^3$ zu erwarten [93]. Weiterhin führt die Zunahme der vibronischen Wechselwirkung zwischen $S_1(L_b)$ und $S_2(L_a)$ mit steigender Lösungsmittelpolarität zu einem Anstieg von k_f . Die experimentell bestimmten Werte des Quotienten k_f'/k_f betragen 0.25 für DMABN in DEE (Tab. 4.22), 0.38 in n-Decansäurenitril und 0.20 in Butyronitril [50]. Aufgrund der geringen Variation wird im folgenden k_f'/k_f näherungsweise als konstant angesehen.

Die Unabhängigkeit des Quotienten k_a^0/k_d^0 bedeutet, daß die Stabilisierungsentropie nach Gl. (2.33) unabhängig vom verwendeten Lösungsmittel ist. Zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen bestätigen diese Annahme (siehe Abschnitt 'Temperaturabhängigkeit von k_a und k_d - Arrheniusauftragungen' und Kap. 4.1.2).

Stabilisierungsenthalpien ΔH^P und ΔH^0 . Der polaritätsabhängige Anteil der Stabilisierungsenthalpie ΔH^P ergibt sich aus der Auftragung nach Gl. (4.17) aus der Steigung der Regressionsgeraden zu $-71.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (Abb. 4.5).

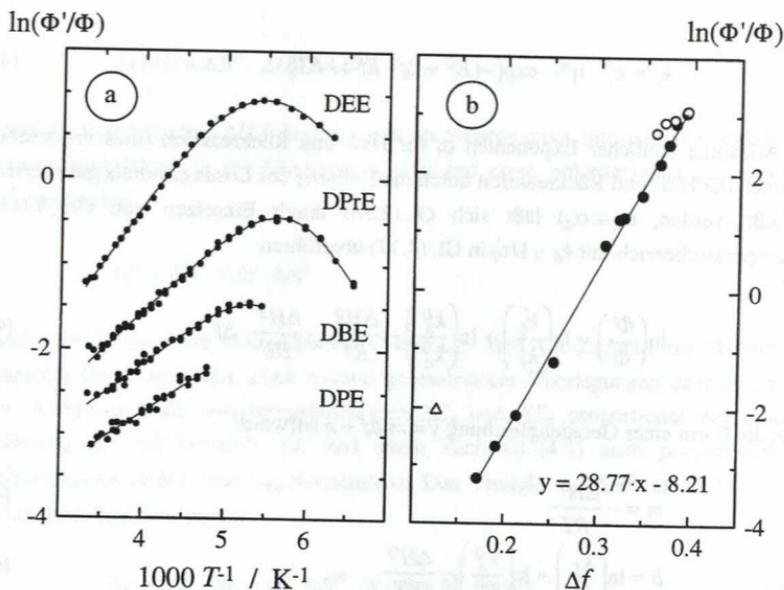


Abb. 4.5: (a) Stevens-Ban Auftragung für DMABN in Diethylether (DEE), Di(n-propyl)ether (DPrE), Di(n-butyl)ether (DBE) und Di(n-pentyl)ether (DPE). Die durchgezogenen Linien stellen die Anpassungen nach Gl. (2.36) dar. (b) Polaritätsabhängigkeit von $\ln(\Phi'/\Phi)$ bei 25°C. Gefüllte Kreise: Reihe der Di(n-alkyl)ether, Tetrahydrofuran und Reihe der n-Alkylnitrile (Tab. 4.2), offene Kreise: Methanol - n-Butanol, offenes Dreieck: Toluol. Die durchgezogene Linie stellt die Regressionsgerade nach Gl. (4.17) dar. Offene Symbole wurden nicht in die Regression einbezogen (siehe Text).

	$f - 1/2f'$	Φ'/Φ	Φ'/Φ	ΔH_T / kJ mol ⁻¹	$\Delta H_{\Delta f}$ / kJ mol ⁻¹
		exp	calc		
Di(n-pentyl)ether	0.171	0.04	0.04	-5.4	+3.2
Di(n-butyl)ether	0.192	0.07	0.07	-6.1	+1.7
Di(n-propyl)ether	0.213	0.12	0.12	-7.7	+0.2
Diethylether	0.253	0.30	0.40	-11.6	-2.6
Tetrahydrofuran	0.308	2.2	1.8	—	-6.6
n-Undecansäurenitril	0.322	3.4	2.9	-12.5	-7.6
n-Decansäurenitril	0.327	3.5	3.3	-13.2	-7.9
n-Octansäurenitril	0.347	5.1	5.8	-15.9	-9.3
Valeronitril	0.361	8.8	9.9	-16.7	-10.3
Butyronitril	0.371	12.3	12.9	-18.7	-11.1
Propionitril	0.382	17.6	15.8	-20.7	-11.8
Acetonitril	0.393	21.3	21.6	-21.7	-12.6

Tab. 4.2: Stabilisierungsenthalpie ΔH von DMABN. $f - 1/2f'$: Polaritätsparameter Δf , ΔH_T : Stabilisierungsenthalpie bestimmt aus Stevens-Ban Auftragsungen als Funktion der Temperatur, $\Delta H_{\Delta f}$: Stabilisierungsenthalpie bestimmt nach Gl. (4.17) bei 25°C, Φ'/Φ : experimentell bestimmte (exp) und nach Gl. (4.17) berechnete (calc) Verhältnis der Fluoreszenzquantenausbeute von CT- und LE-Zustand. Φ'/Φ und ΔH_T n-Undecansäurenitril - Acetonitril siehe [50].

Die Bestimmung von ΔH^0 aus Gl. (4.19) ist dagegen nur unter Berücksichtigung der Daten aus zeitaufgelösten Messungen möglich. Der für ΔH^0 erhaltene Wert hängt entscheidend vom Wert der zur Berechnung verwendeten vorexponentiellen Faktoren ab (siehe auch Seite 88). Unter Verwendung von $k_t^0/k_f = 0.25$ (Tab. 4.22) und den unter Berücksichtigung der Polaritätsänderung in Kap. 4.1.2 bestimmten Werten für k_a^0 und k_d^0 (Tab. 4.8) erhält man $\Delta H^0 = 15.4$ kJ/mol. Der CT-Zustand in DMABN ist demnach in der Gasphase gegenüber dem LE-Zustand destabilisiert. Dies steht in Übereinstimmung mit der Beobachtung, daß im Düsenstrahl keine duale Fluoreszenz beobachtet wird [94]. Φ^0/Φ ist unter diesen Bedingungen gleich Null.

Die mittels ΔH^0 und ΔH^P bei 25°C berechneten effektiven Stabilisierungsenthalpien sind in Tab. 4.2 zusammengefaßt. Erwartungsgemäß sind die durch Stevens-Ban Auftragungen bestimmten Werte für ΔH kleiner als die nach Gl. (4.17) berechneten Werte. Die Zunahme der Polarität beim Kühlen der Lösung bewirkt, daß die nach Stevens und Ban im gesamten Temperaturintervall bestimmten Aktivierungsenergien E_a kleiner sind als der ursprüngliche Wert bei 25°C. Die Barriere der Rückreaktion E_d wird aus den selben Gründen zu groß bestimmt. Daher resultieren nach Stevens und Ban negativere Werte für ΔH als nach Gl. (4.17), in der Polaritätsänderungen mit der Temperatur berücksichtigt sind. Mit Kenntnis der Parameter ΔH^0 und ΔH^P ist jetzt die Stabilisierungsenthalpie in beliebigen Lösungsmitteln berechenbar, die noch nicht mittels zeitaufgelöster Fluoreszenzmessungen untersucht worden sind.

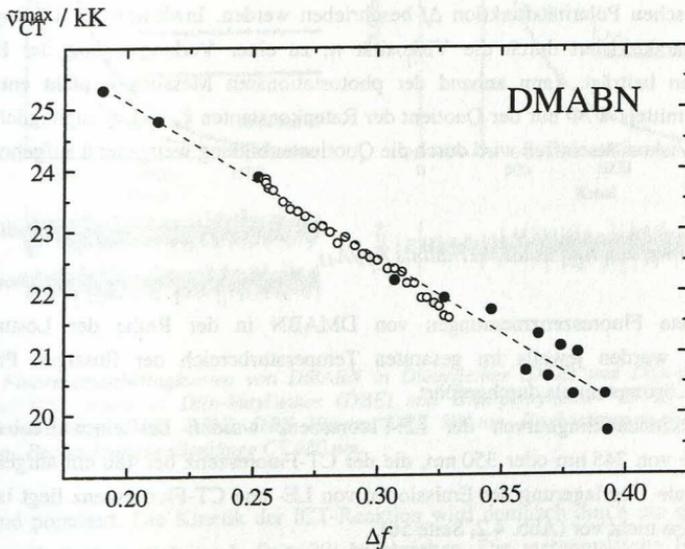


Abb. 4.6: Energie des Maximums der CT-Emission von DMABN als Funktion der Polarität des Lösungsmittels. Gefüllte Symbole: Solvatochromie bei 25°C [39], offene Symbole: Thermochromie in Diethylether. Die gestrichelte Linie stellt die Regressionsgerade der Solvatochromie dar.

In n-Butanol, n-Propanol und Ethanol liegt Φ'/Φ bei 25°C nicht vollständig im Hochtemperaturbereich [95], d. h. in diesen Lösungsmitteln gilt $k_d \approx 1/\tau'_0$, was zu Abweichungen bei der Auftragung nach Gl. (4.17) in Abb. 4.5 führt.

Ebenfalls zeigt sich die Sonderstellung des Lösungsmittels Toluol, welches eine hohe lokale Polarität aufweist, die nicht mittels der makroskopischen Polaritätsfunktion Δf beschrieben werden kann (siehe auch Kap. 4.2.10). Der effektive Polaritätseinfluß von Toluol bei der ICT-Reaktion von DMABN entspricht nach Abb. 4.5 etwa dem des Lösungsmittels DPrE.

Hicks et al. bestimmten die Polaritätsabhängigkeit der freien Stabilisierungsenthalpie ΔG durch Untersuchung der ICT-Reaktion von DMABN in einer Reihe von n-Alkylnitrilen, sowie n-Alkylnitril/n-Alkan-Mischungen mittels des Polaritätsparameters $E_T(30)$ [46]. Sie beobachteten eine Abnahme des Betrags der freien Enthalpie ΔG mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels, was bei konstanter Stabilisierungsentropie einer Abnahme von ΔH mit zunehmender Lösungsmittelpolarität entspricht.

Aus der Gültigkeit von Gl. (4.17) in einem weiten Polaritätsbereich, sowie dem übereinstimmenden Verlauf der Energie des Fluoreszenzmaximums als Funktion der Temperatur und des Lösungsmittels wird geschlossen (Abb. 4.6), daß spezifische Wechselwirkungen zwischen Probenmolekül und Lösungsmittel keinen wesentlichen Einfluß auf die Kinetik der ICT-Reaktion in DMABN ausüben.

Der Einfluß des Lösungsmittels auf die Kinetik der ICT-Reaktion kann nach Gl. (4.16) mit guter Genauigkeit durch die Dielektrizitätskonstante ϵ und den Brechungsindex n mittels der makroskopischen Polaritätsfunktion Δf beschrieben werden. Inwieweit die Lösungsmittelreibung, charakterisiert durch die Viskosität η , zu einer Verlangsamung der Hin- und Rückreaktion beiträgt, kann anhand der photostationären Messungen nicht entschieden werden, da mittels Φ'/Φ nur der Quotient der Ratenkonstanten k_a und k_d zugänglich ist. Ein möglicher Viskositätseinfluß wird durch die Quotientenbildung weitgehend aufgehoben.

Abklingzeiten τ_i und Amplitudenverhältnis A_{12}/A_{11}

Zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen von DMABN in der Reihe der Lösungsmittel DEE - DPE wurden jeweils im gesamten Temperaturbereich der flüssigen Phase des jeweiligen Lösungsmittels durchgeführt.

Die Fluoreszenzabklingkurven der LE-Fluoreszenz wurden bei einer Beobachtungswellenlänge von 345 nm oder 350 nm, die der CT-Fluoreszenz bei 480 nm aufgenommen. Eine spektrale Überlagerung der Emissionen von LE- und CT-Fluoreszenz liegt bei diesen Wellenlängen nicht vor (Abb. 4.2, Seite 56).

Die Fluoreszenzabklingkurven lassen sich bei globaler Analyse zweifachexponentiell anpassen (Abb. 4.7). Die Summe der Amplituden der CT-Fluoreszenz beträgt Null, d.h. der CT-Zustand wird nicht direkt durch Lichtanregung besetzt, sondern ausschließlich über den

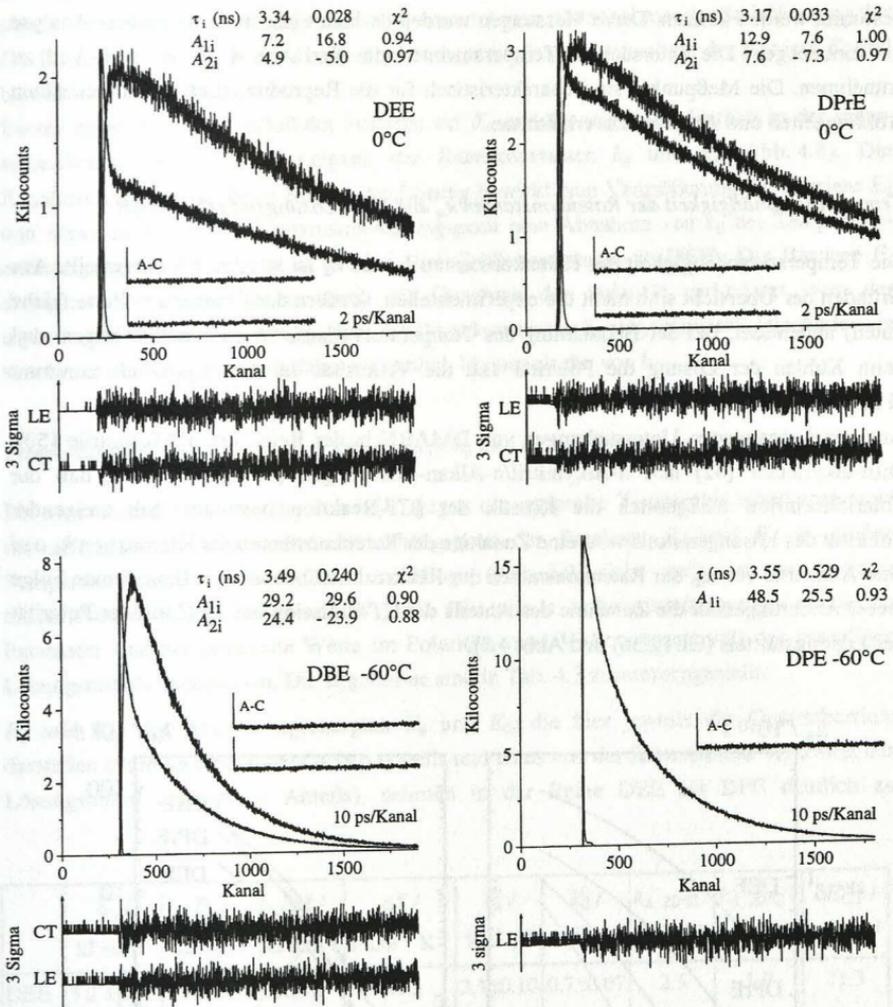


Abb. 4.7: Fluoreszenzabklingkurven von DMABN in Diethylether (DEE) und Di(*n*-propyl)ether (DPrE) bei 0°C, sowie in Di(*n*-butyl)ether (DBE) und Di(*n*-pentyl)ether (DPE) bei -60°C. Anregungswellenlänge DEE, DPrE, DBE 298 nm, DPE 304 nm, Beobachtungswellenlänge LE 345-350 nm, Beobachtungswellenlänge CT 480 nm.

LE-Zustand populiert. Die Kinetik der ICT-Reaktion wird demnach durch ein gekoppeltes Zwei-Zustands System (Schema 1, Seite 20) beschrieben. Die mathematische Behandlung eines solchen Systems ist in Kap. 2.1.1 dargelegt. Kleine Amplitudenverhältnisse A_{12}/A_{11} bei höheren Temperaturen bzw. der geringe Unterschied der Abklingzeiten τ_1 und τ_2 bei tiefen Temperaturen führen dazu, daß die Ratenkonstanten in DPrE - DPE bei Temperaturen

größer als -10°C und in DPrE bei Temperaturen unterhalb -100°C nicht mehr genau bestimmt werden können. Diese Messungen wurden deshalb nicht in die kinetische Analyse mit einbezogen. Die untersuchten Temperaturintervalle sind Abb. 4.10 und Abb. 4.11 zu entnehmen. Die Meßpunkte sind charakteristisch für die Reproduzierbarkeit der einzelnen Abklingzeiten und Amplitudenverhältnisse.

Temperaturabhängigkeit der Ratenkonstanten k_a und k_d - Lösungsmittelpolarität

Die Temperaturabhängigkeit der Ratenkonstanten k_a und k_d ist in Abb. 4.8 dargestellt. Aus Gründen der Übersicht sind nicht die experimentellen, sondern die simulierten Werte (siehe unten) abgebildet. Bei der Betrachtung des Temperaturverlaufs ist zu berücksichtigen, daß beim Kühlen der Lösung die Polarität und die Viskosität des Lösungsmittels zunimmt (Tab. 4.4, Seite 74).

Aus vorangegangenen Untersuchungen von DMABN in der Reihe der n-Alkylnitrile [50], Di(n-alkyl)ether [32] und n-Alkylnitril/n-Alkan-Mischungen [46] geht hervor, daß der Polaritätseinfluß maßgeblich die Kinetik der ICT-Reaktion bestimmt. Mit steigender Polarität des Lösungsmittels wird eine Zunahme der Ratenkonstanten der Hinreaktion k_a und eine Abnahme von k_d , der Ratenkonstanten der Rückreaktion beobachtet. Eine direkte Folge dieser Änderungen ist die Zunahme des Anteils der CT-Emission bei 25°C mit der Polarität des Lösungsmittels (Gl. (2.36) und Abb. 4.5).

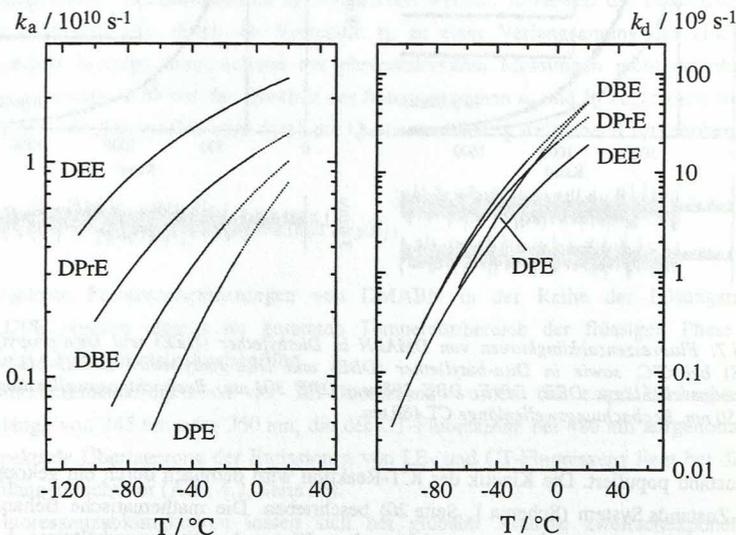


Abb. 4.8: Temperaturabhängigkeit der Ratenkonstanten k_a und k_d von DMABN in Diethylether (DEE), Di(n-propyl)ether (DPrE), Di(n-butyl)ether (DBE) und Di(n-pentyl)ether (DPE). Die gestrichelten Linien stellen extrapolierte Werte dar.

In einem einfachem Modell (Seite 59), in dem LE- und CT-Zustand als zwei sich überschneidende Parabeln dargestellt sind, erwartet man mit zunehmender Stabilisierung des CT-Zustands (zunehmende Polarität des Lösungsmittels) eine Abnahme der Barriere E_a und eine Zunahme von E_d .

Dieser gegensätzliche Einfluß der Polarität auf E_a und E_d zeigt sich deutlich in der unterschiedlichen Temperaturabhängigkeit der Ratenkonstanten k_a und k_d (Abb. 4.8). Die Zunahme der Polarität beim Kühlen der Lösung bewirkt eine Vergrößerung der Barriere E_d und somit zusätzlich zur Boltzmann-Abhängigkeit eine Abnahme von k_d bei Temperaturerniedrigung (Variation von k_d um fast drei Größenordnungen in DEE). Die Barriere E_a dagegen, wird beim Kühlen durch die Zunahme der Polarität verkleinert, was der eigentlichen Boltzmann-Abhängigkeit der Ratenkonstanten k_a entgegenwirkt. Die Änderung von k_a mit der Temperatur ist daher wesentlich kleiner als die von k_d .

Temperaturabhängigkeit der Ratenkonstanten k_a und k_d - Arrhenius-Auftragungen

Bei einer Arrheniusauftragung von $\ln(k_i)$ gegen die reziproke Temperatur erhält man trotz der offensichtlich starken Polaritätsabhängigkeit der Barrieren E_a und E_d in großen Temperaturbereichen lineare Zusammenhänge (Abb. 4.9, siehe auch den bei Leinhos beschriebenen 'Kompensationseffekt' [32]). Die mittels Arrheniusauftragungen erhaltenen Parameter sind als gemittelte Werte im Polaritäts- und Viskositätsintervall des jeweiligen Lösungsmittels aufzufassen. Die Ergebnisse sind in Tab. 4.3 zusammengestellt.

E_a und E_d . Die Aktivierungsenergien E_a und E_d , die hier jeweils die Gesamtbarriere darstellen (Summe eines intrinsischen Anteils und eines von der Polarität und Viskosität des Lösungsmittel abhängigen Anteils), nehmen in der Reihe DEE bis DPE deutlich zu

	$E_a /$ kJ mol ⁻¹	$E_d /$ kJ mol ⁻¹	$\Delta H /$ kJ mol ⁻¹	$\Delta S /$ J mol ⁻¹ K ⁻¹	$k_a^0 /$ 10 ¹¹ s ⁻¹	$k_d^0 /$ 10 ¹⁴ s ⁻¹	$k_a, 20^\circ\text{C} /$ 10 ¹⁰ s ⁻¹	$k_d, 20^\circ\text{C} /$ 10 ¹⁰ s ⁻¹	$\delta E_{\text{CT}}^{\text{rep}} /$ kJ mol ⁻¹
DEE	5.2 ± 0.10	20.0 ± 0.14	-14.9	-48.5	2.1 ± 0.10	0.7 ± 0.07	2.5	1.9	71.3
DPrE	7.1 ± 0.13	19.7 ± 0.14	-12.6	-51.5	2.5 ± 0.2	1.2 ± 0.10	1.4	3.8	64.0
DBE	10.7 ± 0.2	21.3 ± 0.2	-10.7	-49.9	8.1 ± 0.9	3.3 ± 0.4	1.0	5.2	61.3
DPE	15.9 ± 1.0	25.6 ± 0.5	-9.7	-48.9	54 ± 28	19 ± 5	0.8	5.3	57.3

Tab. 4.3: Kinetische und thermodynamische Daten von DMABN in Diethylether (DEE), Di(n-propyl)ether (DPrE), Di(n-butyl)ether (DBE) und Di(n-pentyl)ether (DPE) aus Arrheniusauftragungen. E_a : Aktivierungsenergie der Hinreaktion, E_d : Aktivierungsenergie der Rückreaktion, ΔH : Stabilisierungsenthalpie $E_a - E_d$, ΔS : Stabilisierungsentropie zwischen LE- und CT-Zustand Gl. (2.33), k_a^0 : vorexponentieller Faktor der Ratenkonstante der Hinreaktion k_a , k_d^0 : vorexponentieller Faktor der Ratenkonstante der Rückreaktion k_d , $\delta E_{\text{CT}}^{\text{rep}}$: Repulsionsenergie nach Emission aus dem CT-Zustand. Die angegebenen Fehler beziehen sich auf die Anpassung der Regressionsgeraden in Abb. 4.9.

(E_a : DEE 5.2 kJ/mol, DPE 15.9 kJ/mol, E_d : DEE 20.0 kJ/mol, DPE 25.6 kJ/mol). Gleichzeitig wird ein Anstieg der vorexponentiellen Faktoren k_a^0 und k_d^0 beobachtet.

Eine Zunahme von E_a mit abnehmender Polarität des Lösungsmittels wurde auch bei der Untersuchung von DMABN in der Reihe der n-Alkylnitrile festgestellt [50]. Andere Aminobenzonitrile wie z. B. 3-Methyl-4-(azetidiny)benzonitril M4C [74], 4-(Piperazinyl)benzonitril (P6N) [30] und NMC7 (Kap. 4.2.6) zeigen ebenfalls polaritätsabhängige Barrieren E_a , was auf einen verglichen mit dem LE-Zustand polarerem Übergangszustand hinweist.

Eine Zunahme von E_d mit sinkender Lösungsmittelpolarität kann in einem Modell zweier sich überschneidender Parabeln (Abb. 4.3 Seite 59) nicht nachvollzogen werden. Dies würde bedeuten, daß die Aktivierungsenergie der Rückreaktion in der Gasphase ($\Delta f = 0$) größer wäre als in polaren Lösungsmitteln. Da mittels eines Arrheniusansatzes erhaltene Aktivierungsenergien wie bereits erwähnt verschiedene Beiträge enthalten (siehe oben), ist eine physikalische Deutung des Verlaufs von E_a und E_d aufgrund des komplexen Zusammenwirkens von Polarität und Viskosität des Lösungsmittels äußerst schwierig. In der Reihe der polaren n-Alkylnitrile nimmt E_d dagegen mit sinkender Lösungsmittelpolarität ab [50].

Möglicherweise führt in den relativ unpolaren Di(n-alkyl)ethern auch die Abnahme der vibronischen Wechselwirkung zwischen S_1 und S_2 zu einer zusätzlichen Verkleinerung der Ratenkonstanten k_a und k_d . Die Absorptionsspektren von DMABN in DEE und DPE unterscheiden sich allerdings kaum voneinander (Abb. 4.1).

ΔH und ΔS . Die Stabilisierungsenthalpie ΔH nimmt von -9.7 kJ/mol in DPE auf -14.9 kJ/mol in DEE ab. Erwartungsgemäß wird der polare CT-Zustand in DEE stärker gegenüber dem LE-Zustand stabilisiert als in DPE. Die zeitaufgelösten Messungen liefern etwa 3 - 4 kJ/mol negativere Werte für ΔH als man mittels Stevens-Ban Auftragungen aus photostationären Fluoreszenzspektren erhält (Tab. 4.2).

Die Stabilisierungsentropie ΔS ist in der Reihe DPE-DEE unabhängig vom Lösungsmittel (Tab. 4.3). Bei der ICT-Reaktion von DMABN handelt es sich um eine unimolekulare Reaktion, ohne große strukturelle Änderungen (es tritt lediglich eine Änderung der Konformation der Aminogruppe auf). Daher ist anzunehmen, daß der Beitrag der intramolekularen Entropieänderung vernachlässigbar klein ist. ΔS wird somit hauptsächlich durch die unterschiedliche Orientierung der Lösungsmittelmoleküle in LE- und CT-Zustand bestimmt. Diese liefert offensichtlich in der Reihe DPE-DEE unabhängig vom Lösungsmittel den selben Beitrag zu ΔS .

Repulsionsenergie δE_{CT}^{rep} . Die Repulsionsenergie δE_{CT}^{rep} , die sowohl die intramolekularen Veränderungen bei der Relaxation aus dem Franck-Condon Grundzustand, als auch die damit verbundene Umorientierung der Lösungsmittelmoleküle umfaßt, ist mit 57.3 kJ/mol in DPE deutlich kleiner als mit 71.3 kJ/mol in DEE. Das Dipolmoment des CT-Zustands ist weitgehend unabhängig von der Lösungsmittelpolarität [33]. Daher ist die Ursache für die Zunahme der Grundzustandsrepulsion in polarerer Lösungsmitteln hauptsächlich in den in diesen Lösungsmitteln größeren repulsiven Wechselwirkungen zwischen Probenmolekül und Lösungsmittel zu suchen.

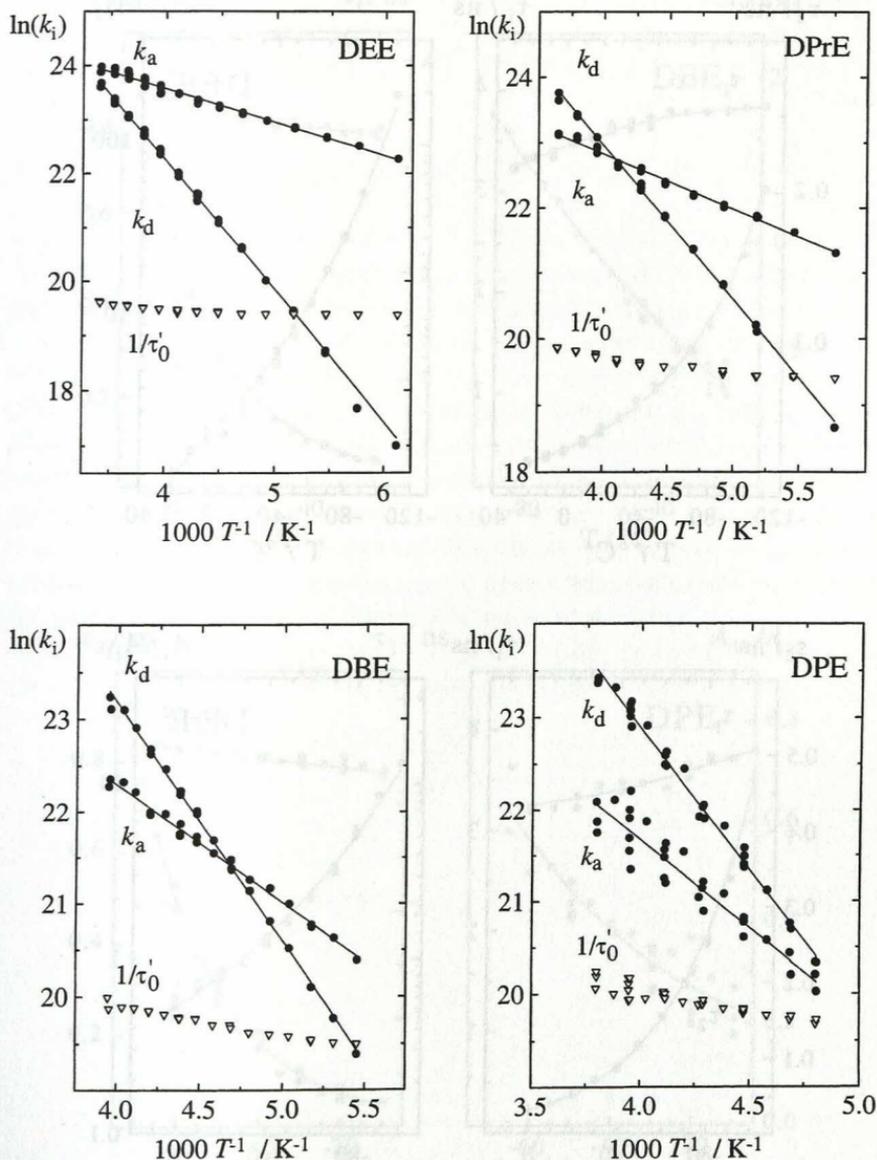


Abb. 4.9: Arrheniusauftragungen der Ratenkonstanten k_a und k_d von DMABN in Diethylether (DEE), Di(n-propyl)ether (DPrE), Di(n-butyl)ether (DBE) und Di(n-pentyl)ether (DPE). $1/\tau'_0$ bezeichnet die reziproke Lebensdauer des CT-Zustands.

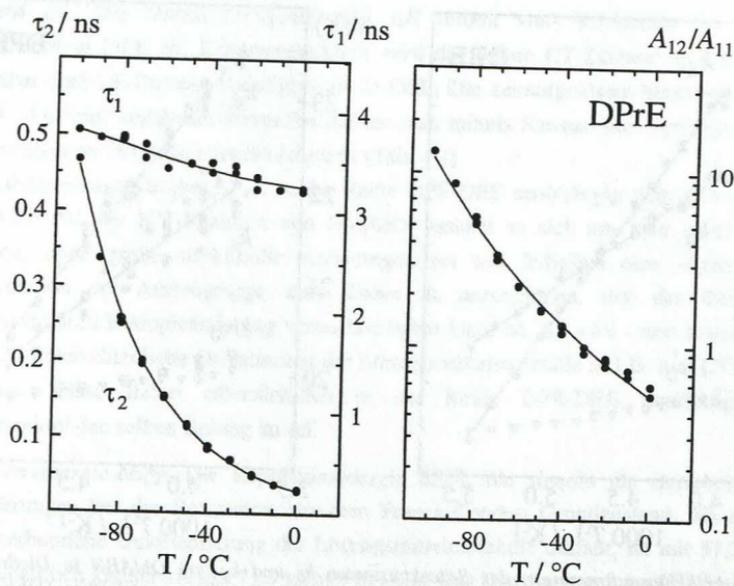
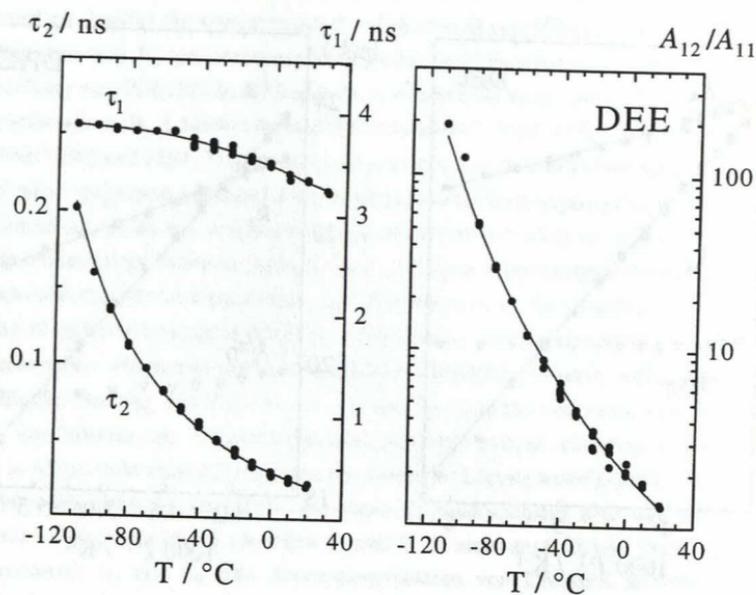


Abb. 4.10: Zerfallszeiten τ_i und Amplitudenverhältnis A_{12}/A_{11} von DMABN in Diethylether (DEE) und Di(n-propyl)ether (DPrE). Die durchgezogenen Linien stellen die simulierten Werte dar.

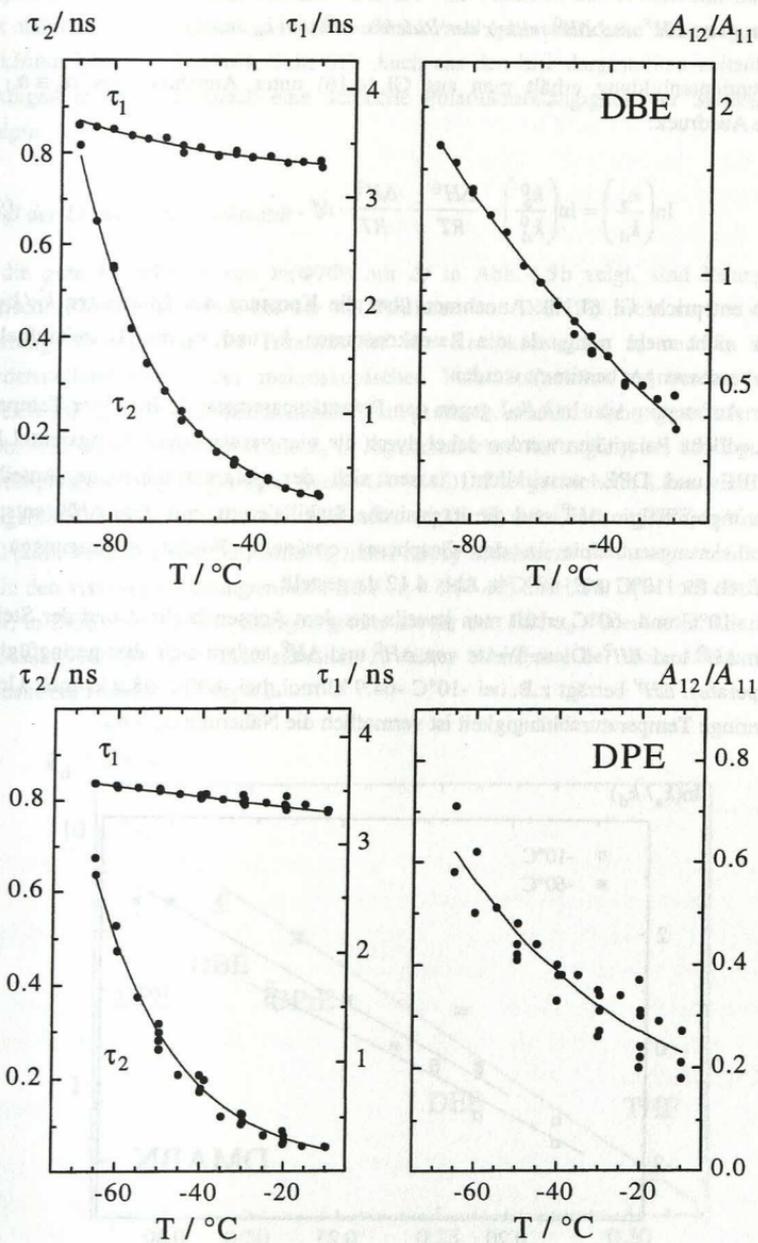


Abb. 4.11: Zerfallszeiten τ_i und Amplitudenverhältnis A_{12}/A_{11} von DMABN in Di(n-butyl)ether (DBE) und Di(n-pentyl)ether (DPE). Die durchgezogenen Linien stellen die simulierten Werte dar.

Bestimmung von ΔH^P und ΔH^0 mittels der Ratenkonstanten k_a und k_d

Durch Quotientenbildung erhält man aus Gl. (4.16) unter Annahme von $\alpha_a \equiv \alpha_d$ den folgenden Ausdruck:

$$\ln\left(\frac{k_a}{k_d}\right) = \ln\left(\frac{k_a^0}{k_d^0}\right) - \frac{\Delta H^0}{RT} - \frac{\Delta H^P}{RT} \cdot \Delta f. \quad (4.20)$$

Gl. (4.20) entspricht Gl. (4.17). Annahmen über die Konstanz des Quotienten k_f'/k_f sind jetzt aber nicht mehr nötig, da die Ratenkonstanten k_a und k_d mittels zeitaufgelöster Fluoreszenzmessungen bestimmt wurden.

Aus einer Auftragung von $\ln(k_a/k_d)$ gegen den Polaritätsparameter Δf bei einer Temperatur (unterschiedliche Polaritäten werden dabei durch die vier verwandten Lösungsmittel DEE, DPrE, DBE und DPE verwirklicht) lassen sich der polaritätsabhängige Anteil der Stabilisierungsenthalpie ΔH^P und die intrinsische Stabilisierungsenthalpie ΔH^0 (entspricht der Stabilisierungsenthalpie in der Gasphase) ermitteln. Solche Auftragungen sind exemplarisch für -10°C und -60°C in Abb. 4.12 dargestellt.

Zwischen -10°C und -60°C erhält man jeweils aus dem Achsenabschnitt und der Steigung Werte für ΔH^0 und ΔH^P . Diese Werte von ΔH^0 und ΔH^P ändern sich aber geringfügig mit der Temperatur. ΔH^P beträgt z.B. bei -10°C -64.9 kJ/mol, bei -60°C -58.9 kJ/mol. Ursache für die geringe Temperaturabhängigkeit ist vermutlich die Näherung $\alpha_a \equiv \alpha_d$.

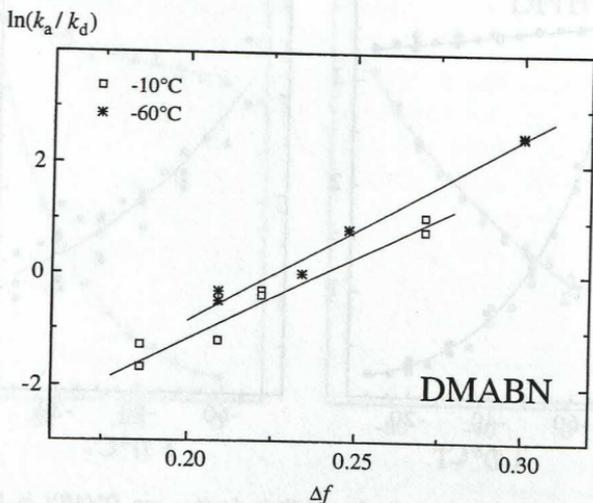


Abb. 4.12: Bestimmung von ΔH^P und ΔH^0 der ICT-Reaktion von DMABN (siehe Text).

Extrapoliert man den Verlauf von ΔH^0 und ΔH^P als Funktion der Temperatur nach 25°C , ergibt sich $\Delta H^0 = 15.7 \text{ kJ/mol}$ und $\Delta H^P = -69.3 \text{ kJ/mol}$ (photostationäre Messungen ergaben 15.4 kJ/mol bzw. -71.3 kJ/mol , Seite 61). Auch aus den hier dargestellten zeitaufgelösten Messungen resultiert demnach eine deutliche Polaritätsabhängigkeit der Stabilisierungsenthalpie.

Einfluß der Lösungsmittelviskosität

Wie die gute Korrelation von $\ln(\Phi/\Phi)$ mit Δf in Abb. 4.5b zeigt, sind lösungsmittelspezifische Polaritätseinflüsse bei der ICT-Reaktion von DMABN nicht von wesentlicher Bedeutung. Der Einfluß der Polarität auf die Ratenkonstanten k_a und k_d läßt sich zufriedenstellend mittels der makroskopischen Polaritätsfunktion Δf beschreiben. Der Vergleich von k_a und k_d in verschiedenen Lösungsmitteln erscheint daher gerechtfertigt.

In Abb. 4.13 ist die Ratenkonstante k_d in logarithmischer Auftragung bei 20°C gegen den Polaritätsparameter Δf aufgetragen (siehe Gl. (4.16)). Die gestrichelte Linie verbindet die Lösungsmittel annähernd gleicher Viskosität ($\eta(\text{DPrE}) = 0.42 \text{ cP}$, $\eta(\text{THF}) = 0.49 \text{ cP}$). Für $\alpha_d = 0$ (kein Viskositätseinfluß) sollte k_d linear mit Δf abnehmen.

k_d ist in den viskosereren Lösungsmitteln DBE ($\eta = 0.67 \text{ cP}$) und DPE ($\eta = 1.10 \text{ cP}$, Tab. 4.4) kleiner, in DEE ($\eta = 0.23 \text{ cP}$) dagegen größer als für den Fall $\alpha_d = 0$ erwartet. Die Reibung des Lösungsmittels führt offensichtlich zu einer Abnahme der Ratenkonstanten der Rückreaktion. Demnach ist $\alpha_d \neq 0$.

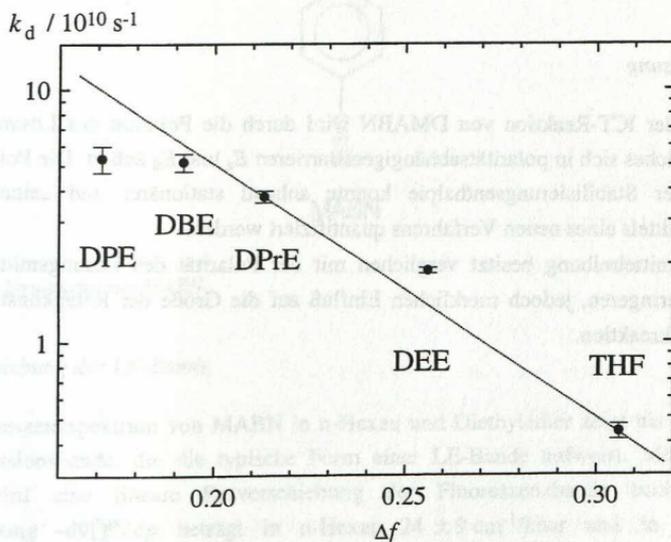


Abb. 4.13: Ratenkonstante k_d von DMABN in Diethylether (DEE), Di(*n*-propyl)ether (DPrE), Di(*n*-butyl)ether (DBE), Di(*n*-pentyl)ether (DPE) und Tetrahydrofuran (THF) bei 20°C (Fehlerbalken siehe Angaben in Tab. 4.3). Die gestrichelte Linie steht für isoviskose Bedingungen (siehe Text).

	$\Delta f = f - 1/2f'$		η / cP	
	20°C	- 60°C	20°C	- 60°C
Diethylether	0.255	0.301	0.23	0.63
Di(n-propyl)ether	0.213	0.247	0.42	1.43
Di(n-butyl)ether	0.196	0.234	0.67	3.13
Di(n-pentyl)ether	0.171	0.21 ^{a)}	1.10	≈ 8 ^{a)}

Tab. 4.4: Änderung von Polarität ($\Delta f = f - 1/2f'$) und Viskosität (η) in der Reihe der Di(n-alkyl)ether als Funktion der Temperatur [96-98].

^{a)} Extrapoliert.

Ursache für die Beobachtungen könnte auch eine nichtlineare Variation von E_d mit dem Parameter Δf sein. Diese Möglichkeit konnte durch Messungen als Funktion des Drucks nicht bestätigt werden (Kap. 4.1.2).

Auch die Ratenkonstante k_a der Hinreaktion nimmt mit zunehmender Lösungsmittelviskosität deutlich ab, wie der Vergleich von k_a in THF ($\eta = 0.49 \text{ cP}$) und n-Undecansäurenitril (UCN, $\eta = 3.98 \text{ cP}$) verdeutlicht. Obwohl die Polarität von UCN ($\Delta f = 0.322$) größer ist als die von THF ($\Delta f = 0.306$), ist k_a mit $2.7 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$ in UCN mehr als zweimal kleiner als in THF ($k_a = 6.2 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$) [50, 95].

Die an dieser Stelle anhand des Vergleichs von k_a und k_d in verschiedenen Lösungsmitteln erhaltenen qualitativen Schlußfolgerungen, stehen in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Messungen als Funktion des hydrostatischen Drucks (Kap. 4.1.2).

Zusammenfassung

Die Kinetik der ICT-Reaktion von DMABN wird durch die Polarität des Lösungsmittels bestimmt, welches sich in polaritätsabhängigen Barrieren E_a und E_d äußert. Die Polaritätsabhängigkeit der Stabilisierungsenthalpie konnte anhand stationärer und zeitaufgelöster Messungen mittels eines neuen Verfahrens quantifiziert werden.

Die Lösungsmittelreibung besitzt verglichen mit der Polarität des Lösungsmittels einen wesentlich geringeren, jedoch merklichen Einfluß auf die Größe der Ratenkonstanten der Hin- und Rückreaktion.

4.1.2 Variation des hydrostatischen Drucks

Untersuchungen als Funktion des Drucks bieten den Vorteil, die Eigenschaften *eines* Lösungsmittels wie Polarität und Viskosität bei *konstanter Temperatur* in einem weiten Bereich variieren zu können, was sonst nur durch Studien in einer Reihe verwandter Lösungsmittel (z. B. die Reihe der n-Alkane oder der Di(n-alkyl)ether) möglich ist. Lösungsmittelspezifische Einflüsse können daher minimiert werden.

Die Modellverbindung MABN (4-(Methylamino)benzonitril)

Die Verbindung MABN zeigt im angeregten Zustand keine Ladungsübertragungsreaktion LE \rightarrow CT und wird als Modellverbindung für den LE-Zustand dual fluoreszierender Verbindungen verwendet. Da bisher kaum Erkenntnisse über den Druckeinfluß bei der ICT-Reaktion von DMABN vorliegen [49, 99-101], wird zunächst die Modellverbindung MABN untersucht.

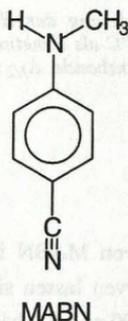


Abb. 4.14: Strukturformel MABN.

Rotverschiebung der LE-Bande

Das Fluoreszenzspektrum von MABN in n-Hexan und Diethylether zeigt bis 6000 bar nur eine Emissionsbande, die die typische Form einer LE-Bande aufweist. Mit steigendem Druck wird eine lineare Rotverschiebung der Fluoreszenzbande beobachtet. Die Verschiebung $-d\bar{\nu}_{LE}^{max}/dp$ beträgt in n-Hexan $24 \pm 9 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ und in Diethylether $50 \pm 9 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$. Die Halbwertsbreite des Spektrums bleibt im wesentlichen unverändert (Tab. 4.5).

Der erste angeregte Singulettzustand S_1 ist bei MABN, unabhängig von der Polarität des Lösungsmittels, vom Typ 1L_b . Andere Aminobenzonitrile bei denen S_1 ebenfalls ein L_b -Zustand ist, zeigen vergleichbare Verschiebungen der Energie des Fluoreszenzmaximums als Funktion des Drucks [99]. Größere Rotverschiebungen werden beobachtet, wenn S_1 von Typ 1L_a ist, wie beispielsweise bei Aminobenzoesäureestern in polaren Lösungsmitteln [99].

Qualitativ lassen sich die spektralen Verschiebungen aufgrund dielektrischer Wechselwirkungen zwischen Probenmolekül und Lösungsmittel verstehen. Die Zunahme der Polarisierbarkeit (Zunahme des Brechungsindizes n) und die Zunahme von Dipol/Dipol-Wechselwirkungen mit steigendem Druck (Zunahme der Dielektrizitätskonstanten ϵ), führen zu einer Stabilisierung des ersten angeregten Zustands. Aus diesem Grund werden für Zustände mit höherem Dipolmoment auch größere Verschiebungen beobachtet.

Eine Rotverschiebung der Fluoreszenzbande tritt auch bei reinen aromatischen Molekülen, wie Benzol oder Anthracen, auf [102, 103].

MABN	$-\frac{d\bar{\nu}_{LE}^{max}}{dp}$ / $\text{cm}^{-1} \text{ kbar}^{-1}$	$\frac{d\Delta_{1/2}}{dp}$ / $\text{cm}^{-1} \text{ kbar}^{-1}$
n-Hexan	24 ± 9	5 ± 9
Diethylether	50 ± 9	5 ± 8

Tab. 4.5: Spektrale Verschiebung und Änderung der Halbwertsbreite der Emissionsbande von MABN in n-Hexan und Diethylether bei 20°C als Funktion des Drucks p (Ergebnisse der linearen Regression). $\bar{\nu}_{LE}^{max}$: Maximum der Fluoreszenzbande, $\Delta_{1/2}$: Halbwertsbreite der Fluoreszenzbande.

Fluoreszenzlebensdauer τ

Zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen von MABN in Diethylether wurden von 1 bar bis 5000 bar durchgeführt. Die Abklingkurven lassen sich einfachexponentiell anpassen. Die Fluoreszenzlebensdauer τ nimmt von 3.90 ns bei 1 bar auf 3.45 ns bei 5000 bar ab.

Mittels der Fluoreszenzquantenausbeute Φ_f von 0.23 bei 1 bar läßt sich unter Annahme einer druckunabhängigen Quantenausbeute die Fluoreszenzstrahlungsrate k_f bestimmen. k_f nimmt von $5.9 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ bei 1 bar auf $6.7 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ bei 5000 bar zu (Tab. 4.6). Die Zunahme beruht auf dem Ansteigen des Brechungsindizes (Zunahme der Dichte) und der Proportionalität von k_f mit n^2 [51]. Die mit n_D^2 korrigierten Werte sind druckunabhängig (Tab. 4.6). Die Proportionalität von k_f mit $(\bar{\nu}_{LE}^{max})^3$ [93] spielt aufgrund der geringen Verschiebung der Fluoreszenzbande hier keine Rolle.

Die Einflüsse des Lösungsmittels auf das Emissionsverhalten von MABN in n-Hexan und Diethylether bei Ausübung hydrostatischen Drucks können demnach im untersuchten

DMABN (4-(Dimethylamino)benzotrile)*DMABN in n-Hexan*

Photostationäre Fluoreszenzspektren von DMABN in n-Hexan wurden bei 20°C von 1 bar bis 6000 bar aufgenommen. Die Fluoreszenzspektren zeigen unabhängig vom Druck nur eine Bande, die die Form einer LE-Bande aufweist. Das Maximum der Bande wird mit steigendem Druck leicht rotverschoben (Tab. 4.7). Die Rotverschiebung entspricht der bei MABN beobachteten (Tab. 4.5) was zeigt, daß in n-Hexan die emittierenden Zustände beider Verbindungen vom Typ 1L_b sind.

Aus Untersuchungen einer Reihe von 4-(Di(n-alkyl)amino)benzotrilen geht hervor, daß auch bei DMABN in unpolaren Lösungsmitteln ein sehr geringer Anteil der Fluoreszenz auf der Emission aus dem CT-Zustand beruht ($\Phi'/\Phi \approx 0.02$ [33]). Eine Zunahme oder Abnahme des Anteils der CT-Emission unter Druck kann aufgrund des kleinen Werts von Φ'/Φ nicht festgestellt werden. Die Halbwertsbreite der Fluoreszenzbande ist im untersuchten Druckbereich konstant.

Photostationäre Fluoreszenzspektren von DMABN in Di(n-alkyl)ethern

DMABN zeigt im gesamten Druckbereich (1 - 6000 bar) in den Di(n-alkyl)ethern Di(n-butyl)ether (DBE), Di(n-propyl)ether (DPrE) und Diethylether (DEE) duale Fluoreszenz.

Rotverschiebung von LE- und CT-Bande. Das Maximum der CT-Emission wird mit steigendem Druck verglichen mit dem Maximum der LE-Emission wesentlich stärker rotverschoben (Tab. 4.7 und Abb. 4.15). Auch bei anderen Verbindungen die einen Ladungsübertragungszustand bilden, wie 9,9'-Bianthryl (BA) [104] oder 4-(9-Anthrylmethyl)-N,N-dimethylanilin (AMDMA) [105], wird aufgrund der Größe von μ_{CT} eine starke Verschiebung der CT-Emission mit steigendem Druck beobachtet (BA 220 $\text{cm}^{-1}/\text{kbar}$, AMDMA 300 $\text{cm}^{-1}/\text{kbar}$).

Lösungsmittel	$-\frac{d\sqrt{I}_{LE}^{max}}{dp}$ / $\text{cm}^{-1} \text{ kbar}^{-1}$	$-\frac{d\sqrt{I}_{CT}^{max}}{dp}$ / $\text{cm}^{-1} \text{ kbar}^{-1}$	$d\Delta_{1/2}/dp$ / $\text{cm}^{-1} \text{ kbar}^{-1}$
n-Hexan	27 ± 3	—	—
Di(n-butyl)ether	57 ± 3	132 ± 23	— a)
Di(n-propyl)ether	60 ± 3	138 ± 10	— a)
Diethylether	62 ± 5	162 ± 6	31 ± 15

Tab. 4.7: Spektrale Verschiebung der LE- und CT-Bande sowie Änderung der Halbwertsbreite der CT-Emission von DMABN bei 20°C als Funktion des Drucks p (Ergebnisse der linearen Regression). \sqrt{I}_{LE}^{max} : Maximum der LE-Fluoreszenz, \sqrt{I}_{CT}^{max} : Maximum der CT-Fluoreszenz, $\Delta_{1/2}$: Halbwertsbreite der CT-Emission.

a) kann aufgrund der geringen Intensität der CT-Emission nicht genau bestimmt werden.

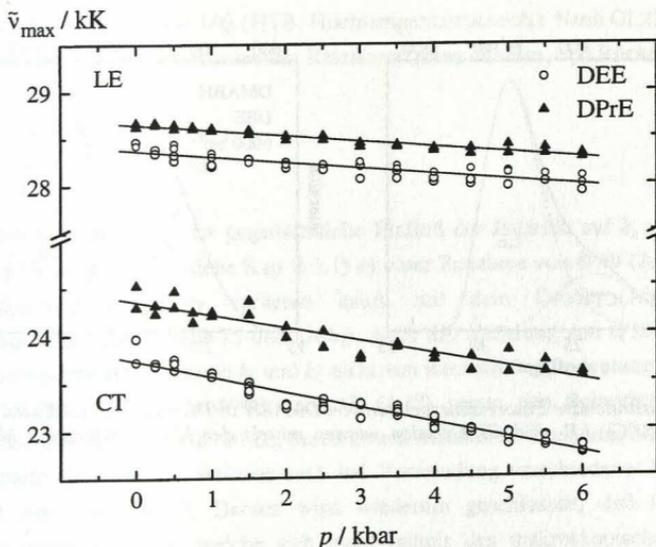


Abb. 4.15: Verschiebung der Maxima von LE- und CT-Emission von DMABN in Diethylether (DEE) und Di(n-propyl)ether (DPrE) bei 20°C als Funktion des Drucks. LE- und CT-Emission wurden mittels der Modellverbindung MABN (LE) getrennt.

Ursache für die Zunahme der Rotverschiebung von LE- und CT-Emission in der Reihe DBE-DEE ist die Zunahme des Gradienten $d\Delta f / dp$.

Die bei DMABN in DEE mit $62 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ verglichen mit MABN ($50 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$) größere Verschiebung der LE-Bande ist durch die kleinere Energielücke $\Delta E(S_1, S_2)$ in DMABN [74] bedingt. Durch die vibronische Wechselwirkung zwischen S_1 und S_2 erhält der erste angeregte Zustand im Vergleich zu MABN vermehrt L_a -Charakter und wird daher mit steigendem Druck stärker stabilisiert.

In DEE wird mit steigendem Druck eine geringfügige Zunahme der Halbwertsbreite der CT-Bande beobachtet ($d\Delta_{1/2}/dp = 31 \pm 15 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$, entspricht einer Zunahme von 0.1-0.2 kK im untersuchten Druckbereich). Der Grund könnte eine unter Druck geringfügig andere Anordnung der Lösungsmittelmoleküle in der Nähe des Probenmoleküls sein.

Die spektrale Form der CT-Emission ist jedoch einer direkten Messung nicht zugänglich. Sie resultiert aus der Subtraktion der LE-Bande von MABN vom Gesamtspektrum. Die erhaltenen Halbwertsbreiten sind deshalb mit einem größeren Fehler behaftet als die Werte der Emissionsmaxima. Die Bestimmung der Änderung der Halbwertsbreite der CT-Emission ist in DPrE und DBE aufgrund des geringen Anteils der CT-Emission nicht möglich.

Verhältnis Φ'/Φ . Das Verhältnis der Fluoreszenzquantenausbeuten von CT- und LE-Zustand Φ'/Φ nimmt sowohl in DEE, als auch in DPrE und DBE mit steigendem Druck zu (Abb. 4.16 und Abb. 4.17). Dies kann wie folgt verstanden werden: Bei 20°C ist die Ratenkonstante der Rückreaktion k_d in Di(n-alkyl)ethern wesentlich größer als die inverse

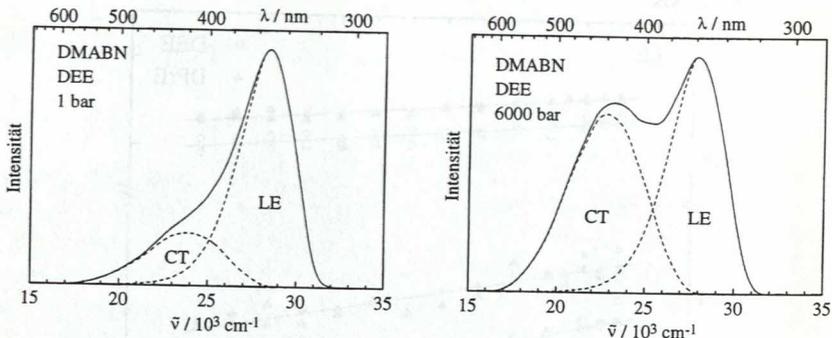


Abb. 4.16: Photostationäre Fluoreszenzspektren von DMABN in Diethylether (DEE) bei 1 bar und 6000 bar ($T = 20^\circ\text{C}$). LE- und CT-Emission wurden mittels der Modellverbindung MABN (LE) getrennt.

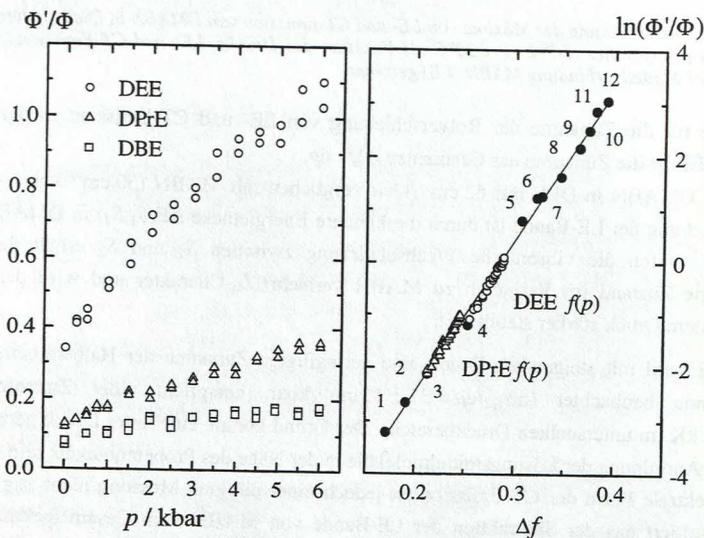


Abb. 4.17: Abhängigkeit des Verhältnisses der relativen Fluoreszenzquantenausbeuten von CT- und LE-Zustand Φ'/Φ von DMABN in Di(*n*-butyl)ether (DBE), Di(*n*-propyl)ether (DPrE) und Diethylether (DEE) vom Druck p bei 20°C und vom Polaritätsparameter Δf bei 20°C und 1 bar. Gefüllte Symbole: Φ'/Φ in einer Reihe von Lösungsmitteln bei 25°C , durchgezogene Linie: Regressionsgerade nach Gl. (4.17), siehe Abb. 4.5.

1 Di(*n*-pentyl)ether, 2 Di(*n*-butyl)ether, 3 Di(*n*-propyl)ether, 4 Diethylether, 5 Tetrahydrofuran
6 *n*-Undecansäurenitril, 7 *n*-Decansäurenitril, 8 *n*-Octansäurenitril, 9 Valeronitril, 10 Butyronitril,
11 Propionitril, 12 Acetonitril.

Lebensdauer des CT-Zustands $1/\tau_0'$ (HTB, Hochtemperaturbereich). Nach Gl. (2.38) ist Φ'/Φ im HTB proportional zum Quotienten der Ratenkonstanten der Hin- und Rückreaktion k_a/k_d .

$$\frac{\Phi'}{\Phi} \cong \frac{k_f'}{k_f} \cdot \frac{k_a}{k_d} \quad (2.38)$$

Mit steigendem Druck führt der gegensätzliche Einfluß der Polarität auf k_a (Zunahme mit Δf) und k_d (Abnahme mit Δf , siehe Kap. 4.1.1) zu einer Zunahme von Φ'/Φ (Abb. 4.17). Die Fluoreszenzstrahlungsraten k_f variieren kaum mit dem Druck (Abschnitt 'Die Modellverbindung MABN' Seite 75 und [106]). Auch die Änderung von k_f' ist aufgrund der starken Polaritätsabhängigkeit von k_a und k_d nicht von wesentlicher Bedeutung.

Bei einer Auftragung von $\ln(\Phi'/\Phi)$ nach Gl. (4.17) gegen den Polaritätsparameter Δf entspricht der Verlauf von $\ln(\Phi'/\Phi)$ bei durch Druck induzierter Änderung der Polarität des Lösungsmittels dem Verlauf, welcher auch bei Verwendung verschiedener Lösungsmittel beobachtet wird (Abb. 4.17). Daraus wird wiederum geschlossen, daß lösungsmittelspezifische Polaritätseffekte, welche sich nicht mittels des makroskopischen Polaritätsparameters $\Delta f(\epsilon, n)$ beschreiben lassen, keinen wesentlichen Einfluß auf den Wert des Quotienten der Ratenkonstanten k_a/k_d besitzen.

Die Verwendung verschiedener Lösungsmittel zwecks Studium des Einflusses der Lösungsmittelpolarität bei der ICT-Reaktion von DMABN, führt in einem weiten Polaritätsbereich zu im Rahmen der Genauigkeit gleichen Ergebnissen, wie die Änderung der Polarität des Lösungsmittels durch Ausübung von hydrostatischem Druck.

Viskositätseinfluß. Bei Betrachtung des Quotienten k_a/k_d wird der Viskositätseinfluß kompensiert (siehe Gl. (4.16) und (4.17)), da durch die Quotientenbildung der Term $\eta^{\alpha_a - \alpha_d}$ auftritt, welcher für $\alpha_a \approx \alpha_d$ etwa den Wert eins besitzt. Ein Einfluß der Viskosität des Lösungsmittels auf den Verlauf von Φ'/Φ wäre nur dann erkennbar, wenn k_a und k_d eine deutlich unterschiedliche Abhängigkeit von der Viskosität aufwiesen ($\alpha_a \neq \alpha_d$). Über den Absolutwert von α_i kann anhand der photostationären Messungen keine Aussage gemacht werden.

Qualitative Analyse des Verlaufs der Ratenkonstanten k_a und k_d unter Druck

Zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen von DMABN in DEE und DBE wurden von 1 bar bis 6000 bar, in DPrE von 1 bar bis 5000 bar durchgeführt. Die Anregungswellenlänge betrug 300 nm, die Beobachtungswellenlänge lag bei 345 nm. Die Fluoreszenzabklingkurven lassen sich im gesamten Druckbereich zweifachexponentiell anpassen (Abb. 4.18). Demnach wird die Kinetik der ICT-Reaktion von DMABN in Di(n-alkyl)ethern auch unter Druck durch ein System von zwei gekoppelten Zuständen beschrieben (Schema 1).

Aufgrund zu kleiner Werte des Amplitudenverhältnisses A_{12}/A_{11} für DMABN in DBE (A_{12}/A_{11} variiert zwischen 0.2 und 0.6 im untersuchten Druckbereich), können die Raten-

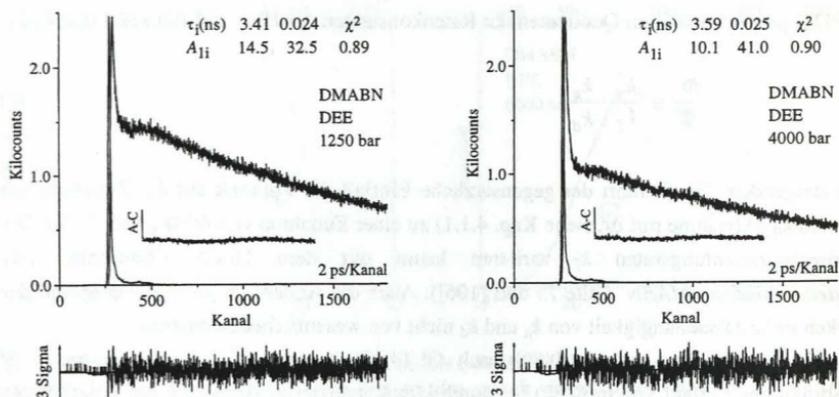


Abb. 4.18: Fluoreszenzabklingkurven von DMABN in Diethylether bei 1250 bar und 4000 bar ($T = 20^\circ\text{C}$). Anregungswellenlänge 300 nm, Beobachtungswellenlänge 345 nm.

konstanten k_a und k_d in diesem Lösungsmittel nur ungenau bestimmt werden. Deshalb wird auf eine Darstellung der Ergebnisse in DBE verzichtet. Der Verlauf von k_a und k_d in DEE und DPrE als Funktion des Drucks ist in Abb. 4.20 dargestellt. Mit steigendem Druck nehmen sowohl die Polarität (charakterisiert durch die Dielektrizitätskonstante ϵ und den Brechungsindex n), als auch die Viskosität η des Lösungsmittels zu (Abb. 4.19). Der Verlauf dieser Größen mit dem Druck ist jedoch deutlich unterschiedlich. Während die Zunahme der Dielektrizitätskonstanten bei hohen Drücken eine Sättigung erreicht, steigt die Viskosität gerade in diesem Druckbereich stark an.

Wie bereits angeführt (Kap. 4.1.1), ist ein gegensätzlicher Einfluß von Polarität und Lösungsmittelreibung auf die Ratenkonstante der Hinreaktion k_a zu erwarten. Die mit steigendem Druck zunehmende Polarität führt zu einer Abnahme der Barriere E_a und somit zu einer Vergrößerung der Geschwindigkeitskonstanten k_a , die zunehmende Viskosität führt aufgrund der steigenden Lösungsmittelreibung zu einer Verkleinerung von k_a .

Bei niedrigen Drücken (1-2000 bar) und dementsprechend geringen Viskositäten ist für DMABN in DEE und DPrE zunächst die Polaritätszunahme bestimmend und k_a nimmt zu (Abb. 4.20). Bei hohen Drücken (> 4000 bar) überwiegt offenbar aufgrund der nur noch geringen Polaritätszunahme der Einfluß der Lösungsmittelreibung und k_a nimmt entsprechend ab. Bedingt durch die geringere Polarität und die höhere Viskosität des Lösungsmittels DPrE liegt das Maximum des Verlaufs von k_a , verglichen mit DEE, bereits bei niedrigeren Drücken.

Bei der Rückreaktion $\text{CT} \rightarrow \text{LE}$ wirken dagegen Polarität und Lösungsmittelreibung in gleicher Richtung. Folglich wird eine kontinuierliche Abnahme von k_d mit steigendem Druck beobachtet (Abb. 4.20). Diese ist im viskoserem DPrE stärker als in DEE.

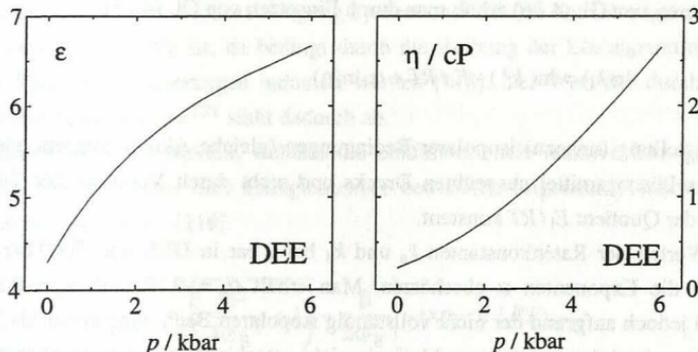


Abb. 4.19: Druckabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten ϵ und der Viskosität η von Diethylether (DEE) bei 20°C [107].

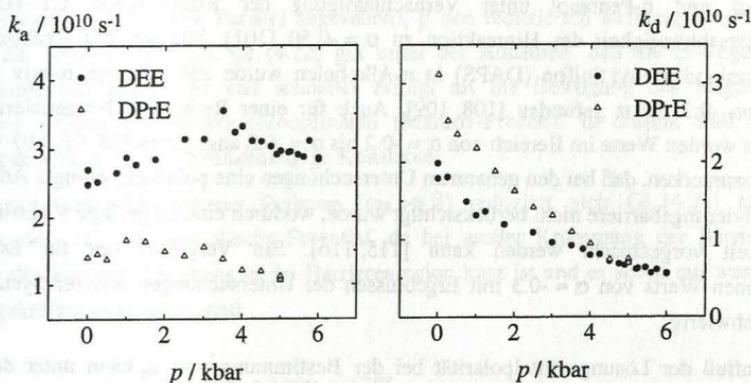


Abb. 4.20: Druckabhängigkeit der Ratenkonstanten k_a und k_d von DMABN in Diethylether (DEE) und Di(n-propyl)ether (DPrE) bei 20°C.

Der Verlauf der Ratenkonstanten k_a und k_d unter Druck zeigt deutlich, daß die Viskosität des Lösungsmittels einen Einfluß auf die ICT-Reaktion von DMABN besitzt. Dies ist offensichtlich auf die im Verlauf der ICT-Reaktion auftretenden strukturellen Änderungen am Aminostickstoff zurückzuführen.

Empirischer Ansatz η^α

Zunächst soll die Viskositätsabhängigkeit im Rahmen des bei den photostationären Messungen verwendeten empirischen Ansatzes η^α bestimmt werden (Gl. (4.16) Seite 61). Bei 5000 bar in DPrE und 1 bar in DEE ist bei 20°C die Polarität der beiden Lösungsmittel nahezu gleich groß ($\Delta f = 0.245$ bzw. 0.255). Die Viskosität von DPrE ist aber unter diesen Bedingungen etwa 20 mal größer als die von DEE ($\eta = 4.6$ cP bzw. 0.23 cP). Durch

Logarithmieren von Gl. (4.16) erhält man durch Einsetzen von Gl. (4.13):

$$\ln(k_i) = \ln(k_i^0) - E_i/RT + \alpha_i \ln(\eta) . \quad (4.21)$$

Da die Einstellung (nahezu) isopolarer Bedingungen (gleiche Aktivierungsenergie) mittels des auf das Lösungsmittel ausgeübten Drucks und nicht durch Variation der Temperatur erfolgt, ist der Quotient E_i/RT konstant.

Aus den Werten der Ratenkonstanten k_a und k_d bei 1 bar in DEE und 5000 bar in DPrE lassen sich die Exponenten α abschätzen. Man erhält $\alpha_a = -0.29$ und $\alpha_d = -0.33$. Diese Werte sind jedoch aufgrund der nicht vollständig isopolaren Bedingungen nur als Näherung zu betrachten. Auch kann mit dieser Methode nicht entschieden werden, ob tatsächlich eine lineare Abhängigkeit zwischen $\ln(k_i)$ und $\ln(\eta)$ vorliegt.

Lang et al. bestimmten anhand photostationärer Untersuchungen von DMABN in Ethanol, n-Butanol und n-Pentanol unter Vernachlässigung der Rückreaktion CT \rightarrow LE die Viskositätsabhängigkeit der Hinreaktion zu $\alpha = -0.50$ [101]. Für die ICT-Reaktion von 4,4'-Diaminodiphenyl Sulfon (DAPS) in n-Alkoholen wurde ebenfalls ein relativ kleiner Wert von -0.2 für α gefunden [108, 109]. Auch für einer Reihe von Isomerisierungsreaktionen werden Werte im Bereich von $\alpha = -0.2$ bis $\alpha = -0.8$ angegeben [96, 97, 110-114].

Es ist anzumerken, daß bei den genannten Untersuchungen eine polaritätsbedingte Änderung der Aktivierungsbarriere nicht berücksichtigt wurde, wodurch eine zu geringe Viskositätsabhängigkeit vorgetäuscht werden kann [115, 116]. Ein Vergleich des für DMABN gefundenen Werts von $\alpha \approx -0.3$ mit Ergebnissen der Untersuchungen anderer Systeme ist daher schwierig.

Der Einfluß der Lösungsmittelpolarität bei der Bestimmung von α kann unter den hier vorliegenden Bedingungen nicht zu größeren Abweichungen führen, da durch die Variation des Drucks nahezu isopolare Bedingungen verwirklicht wurden. Die Verwendung unterschiedlicher Lösungsmittel erscheint aufgrund der Ergebnisse der photostationären Untersuchungen gerechtfertigt (Lösungsmittelspezifischer Polaritätseinfluß, siehe Seite 81).

Der Ansatz von Kramers

Zur Beschreibung chemischer Reaktionen in Lösung wird häufig die Theorie des Übergangszustands verwendet [117] (TST, *Transition State Theory* auch als Theorie des aktivierten Komplexes bezeichnet).

Die TST betrachtet die Reaktionsgeschwindigkeit als volumenbezogenen Fluß von Teilchen durch eine Fläche senkrecht zur Reaktionskoordinaten im Bereich des Maximums der Energiebarriere zwischen Edukten und Produkten. Dabei wird angenommen, daß jede Trajektorie den Übergangszustand nur einmal kreuzt. Es läßt sich zeigen, daß in

kondensierten Phasen unter Berücksichtigung dynamischer Effekte des Lösungsmittels diese Annahme nicht mehr gültig ist, da bedingt durch die Reibung der Lösungsmittelmoleküle mehrfache Barrierenüberquerungen induziert werden [118]. Der Wert der durch die TST gegebenen Ratenkonstanten k^{TST} sinkt dadurch ab.

Kramers erhielt in einem Modell, welches die eindimensionale reaktive Bewegung eines Brownschen Teilchens über eine Energiebarriere betrachtet, folgenden Ausdruck für die Geschwindigkeitskonstante [119]:

$$k = \frac{\omega_0}{2\pi} \cdot \left\{ \sqrt{\left(\frac{\beta^2}{4\omega_B^2} + 1 \right)} - \frac{\beta}{2\omega_B} \right\} \cdot \exp(-E / RT) . \quad (4.22)$$

In Gl. (4.22) bezeichnet ω_0 die Frequenz des parabolischen Potentials der Edukte, ω_B die Barrierenfrequenz im Bereich des Energiemaximums (der Potentialverlauf im Bereich der Barriere wird als invertierte Parabel angesehen), β den reduzierten Reibungskoeffizienten und E die Schwellenenergie. Gl. (4.22) gilt unter der Annahme, daß die Bewegung der Lösungsmittelmoleküle sehr viel schneller erfolgt als die Bewegung des reagierenden Teilchens entlang der Reaktionskoordinaten (Markov-Prozeß). In diesem Fall ist der Reibungskoeffizient eine zeitunabhängige Konstante.

Im Bereich vernachlässigbarer Reibung ($\omega_B \gg \beta$) reduziert sich Gl. (4.22) auf das TST-Ergebnis für ein parabolische Potential, da bei großer Krümmung der Barriere die Aufenthaltsdauer des Teilchens in der Barrierenregion kurz ist und es somit nur wenig den Reibungskräften ausgesetzt wird.

$$k \cong \frac{\omega_0}{2\pi} \cdot \exp(-E / RT) = k^{\text{TST}} \quad (4.23)$$

Im Bereich sehr großer Reibung ($\omega_B \ll \beta$), auch als Smoluchowski-Grenzfall bezeichnet, ist die Ratenkonstante der Reaktion umgekehrt proportional vom Reibungskoeffizienten abhängig.

$$k \cong \frac{\omega_0 \omega_B}{2\pi\beta} \cdot \exp(-E / RT) = \frac{\omega_B}{\beta} k^{\text{TST}} \quad (4.24)$$

Bei schwacher Krümmung der Potentialbarriere kann die Reaktion deshalb als Diffusionsprozeß betrachtet werden.

Die Quantifizierung der vom Lösungsmittel ausgeübten Reibung ζ kann über das Stokessche Gesetz mittels der Scherviskosität des Lösungsmittels erfolgen. Bei Betrachtung der Bewegung als Translation eines Teilchens der Masse m mit Radius r entlang eines

gekrümmten Pfades mit Radius l kann der Einfluß der Reibung durch Gl. (4.25) beschrieben werden [120, 121]:

$$\beta = \zeta / I = C \cdot \eta \cdot r \cdot l^2 / I = A \cdot \eta \quad (4.25)$$

I bezeichnet das Trägheitsmoment ($I \approx m \cdot l^2$) und der Parameter C ist eine Konstante, die sich je nach hydrodynamischen Randbedingungen der Bewegung (*slip*, *stick*) zu 4π bzw. 6π ergibt. Es werden *slip*-Randbedingungen verwendet. Die Proportionalität von ζ mit η^1 konnte zumindest für die Rotation des Moleküls als Ganzes anhand von Anisotropiemessungen experimentell verifiziert werden (Kap. 4.2.4).

Anpassung der Daten. Zur Bestimmung des Viskositätseinflusses bei der ICT-Reaktion von DMABN muß die polaritätsbedingte Änderung der Aktivierungsenergie berücksichtigt werden (Gl. (4.13)). Damit erhält man aus Gl. (4.22) und (4.25) für k :

$$k = k^0 \cdot \left\{ \sqrt{(B \cdot \eta)^2 + 1} - B \cdot \eta \right\} \cdot \exp\{-(E^0 + \Delta f \cdot E^P) / RT\}, \quad (4.26)$$

wobei k^0 für $\omega_0/2\pi$ gesetzt wurde. Gl. (4.26) enthält vier Parameter k^0 , B ($B=A/2\omega_B$), E^0 und E^P , die an die experimentellen Daten angepaßt wurden (Abb. 4.21, Tab. 4.8). Dies ist nur

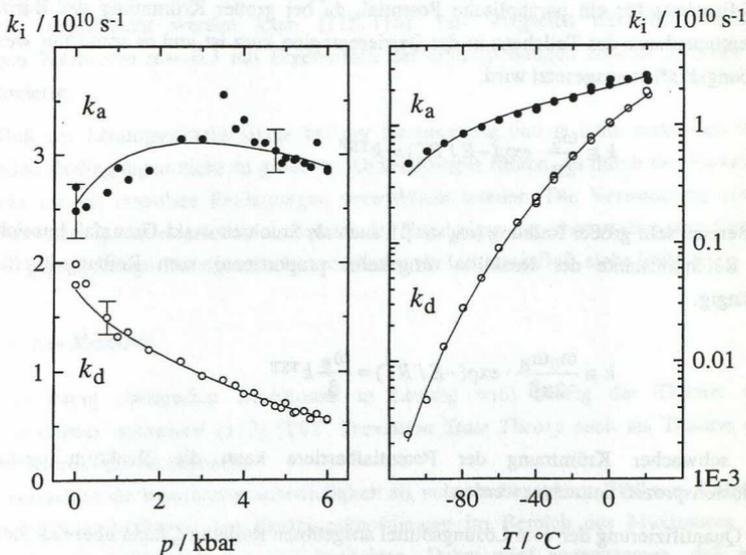


Abb. 4.21: Ratenkonstanten k_a und k_d der ICT-Reaktion von DMABN in Diethylether (DEE) als Funktion des Drucks bei 20°C und als Funktion der Temperatur bei 1 bar. Die durchgezogenen Linien stellen die Anpassung nach Gl. (4.26) dar (Fehler der Bestimmung von k_a und k_d als Funktion der Temperatur siehe Tab. 4.3).

durch die simultane Verwendung von druck- und temperaturabhängigen Messungen möglich, da sonst die Korrelation zwischen jeweils zwei der Parameter zu groß ist, um eine Bestimmung zu gestatten.

Die Abhängigkeit der Viskosität und der Dielektrizitätskonstanten der Lösungsmittel von Druck und Temperatur wurde der Literatur entnommen [96-98, 107, 122, 123], die Druckabhängigkeit der Viskosität von DPrE wurde interpoliert [124, 125]. Der Brechungsindex als Funktion der Temperatur wurde nach Gl. (3.17) über die Dichte berechnet.

Aus einem Vergleich der experimentell bestimmten Änderung der Dielektrizitätskonstanten und des Brechungsindizes in n-Hexan unter Druck [126] und den über Gl. (3.17) berechneten Werten geht hervor, daß die experimentell bestimmte Zunahme von ϵ und n unter Druck bezogen auf die berechneten Werte gleich ist ($\Delta n_{\text{exp}}/\Delta n_{\text{calc}} = \Delta \epsilon_{\text{exp}}/\Delta \epsilon_{\text{calc}} = 0.75$). Zur Bestimmung der Druckabhängigkeit des Brechungsindizes von DEE und DPrE wurde daher der Quotient $\Delta \epsilon_{\text{exp}}/\Delta \epsilon_{\text{calc}}$ bestimmt und dieser Wert als Korrektur für die Berechnung von n mittels der Dichte verwendet [107].

Aktivierungsenergien E^0 und E^P . Die effektiven Aktivierungsbarrieren E_a und E_d betragen bei 1 bar und 20°C ($\Delta f = 0.255$) 10.6 kJ/mol bzw. 12.8 kJ/mol (Tab. 4.8). Die Voraussetzung für die Anwendung von Gl. (4.22) ($E > RT$) ist damit gegeben.

Der Betrag der polaritätsabhängigen Anteile der Aktivierungsenergien von Hin- und Rückreaktion ist im Fehlerbereich gleich groß. Dies ist anhand geometrischer Überlegungen im Rahmen des angewandten Modells zu erwarten (Abb. 4.3, Seite 59), wenn die Steigungen der im Bereich des Schnittpunkts linear genäherten Potentialverläufe von LE- und CT-Zustand gleich groß sind.

Das negative Vorzeichen für E_a^P bedeutet entsprechend Gl. (4.13), daß die Barriere der Hinreaktion in Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus Kap. 4.1.1 mit der Polarität des Lösungsmittels abnimmt. Die Barriere der Rückreaktion E_d nimmt dagegen mit steigender

DEE	Reaktion LE→CT $i = a$	Reaktion CT→LE $i = d$
$k_1^0 / 10^{12} \text{ s}^{-1}$	2.0 ± 0.6	3.7 ± 1.4
β / ω_B (1 cP)	0.20 ± 0.06	0.70 ± 0.1
$E_1^0 / \text{kJ mol}^{-1}$	18.8 ± 2.0	3.9 ± 2.5
$E_1^P / \text{kJ mol}^{-1}$	-32.3 ± 4.9	$+34.9 \pm 6.1$
E_i (20°C, 1 bar) / kJ mol ⁻¹	10.6	12.8

Tab. 4.8: Kinetische und thermodynamische Parameter der ICT-Reaktion von DMABN in Diethylether. k_1^0 : vorexponentieller Faktor, β/ω_B : Quotient aus Reibungskoeffizient und Barrierenfrequenz bei $\eta = 1$ cP, E_1^0 : intrinsische Aktivierungsenergie $\Delta f = 0$, E_1^P : polaritätsabhängiger Anteil der Barriere nach Gl. (4.13), E_i : Barriere bei 20°C und 1 bar. Die angegebenen Fehler beziehen sich auf die Anpassung in Abb. 4.21.

Lösungsmittelpolarität zu ($E_a^D > 0$). In der Gasphase, in der der CT-Zustand gegenüber LE destabilisiert ist, ist E_d am kleinsten ($E_d^0 = 3.9$ kJ/mol). Zu dem geringen Verhältnis Φ/Φ bei DMABN in unpolaren Lösungsmitteln trägt auch die relativ hohe Aktivierungsenergie E_a^0 von 18.8 kJ/mol bei (Tab. 4.8).

Nichtlineare Variation der Aktivierungsenergien. Sind die Potentialminima von LE- und CT-Zustand entlang der Reaktionskoordinaten nur wenig gegeneinander verschoben (starke Überlappung der Potentiale), ist eine lineare Näherung der Potentialverläufe im Bereich des Schnittpunkts, wie in Abb. 4.3 (Seite 59) dargestellt, nicht mehr möglich. Die Annahme einer linearen Änderung der Aktivierungsenergien mit der relativen Stabilisierung des CT-Zustands nach Gl. (4.13) ist dann keine gute Näherung mehr.

Ausgehend von Abb. 4.3 läßt sich zeigen, daß die Änderungen der Aktivierungsenergien mit der Polarität, bei unterschiedlich starker Überlagerung der Potentiale, mittels der in Δf quadratischen Beziehung $E_i(\Delta f) = E_i^{\min} + (a_i \cdot \Delta f - \Delta f_1^{\min})^2$ mit a_i , E_i^{\min} und Δf_1^{\min} als freien Parametern beschrieben werden können.

Mit diesem Ansatz für E_i erhält man unter Verwendung von k_1^0 und β/ω_B aus Tab. 4.8 durch Anpassung von Gl. (4.22) an die experimentellen Daten folgende Parameter: $E_a^{\min} = 2.54$ kJ/mol, $\Delta f_a^{\min} = 4.34$, $a_a = 5.51$ sowie $E_d^{\min} = -8.36$ kJ/mol, $\Delta f_d^{\min} = -3.53$, $a_d = 4.16$. Durch Einsetzen der erhaltenen Parameter in die für $E_i(\Delta f)$ verwendete Beziehung wird deutlich, daß der Verlauf der Aktivierungsenergien E_a und E_d im relevanten Polaritätsbereich $\Delta f = 0 - 0.4$ in der Tat linear approximiert werden kann.

Stabilisierungsenthalpien ΔH^0 und ΔH^P . Der polaritätsabhängige Anteil der Stabilisierungsenthalpie $\Delta H^P = E_a^P - E_a^0$ beträgt -67.2 kJ/mol (E_a^P , E_a^0 siehe Tab. 4.8). Dieser Wert, welcher aus der Analyse der Ratenkonstanten in nur einem Lösungsmittel resultiert (Diethylether), steht in guter Übereinstimmung mit dem Wert von -71.3 kJ/mol bzw. -69.3 kJ/mol, welcher durch die Auftragung der Ratenkonstanten k_a und k_d in einer Reihe von Lösungsmitteln bestimmt wurde (Abb. 4.5 bzw. Abb. 4.12).

Für $\Delta H^0 = E_a^0 - E_d^0$ wird ein Wert von 14.9 kJ/mol (E_a^0 , E_d^0 siehe Tab. 4.8) erhalten. Unter Verwendung der in Tab. 4.8 erhaltenen Werte für k_1^0 wurde ΔH^0 aus den Auftragungen in einer Reihe von Lösungsmitteln unter photostationären Bedingungen (Abb. 4.5) zu 15.4 kJ/mol bestimmt.

Die mittels der Parameter E_a^P und E_d^P (Tab. 4.8) in Diethylether nach Gl. (4.13) berechenbare Stabilisierungsenthalpie ΔH beträgt bei 20°C -2.2 kJ/mol. Der CT-Zustand ist demnach in Diethylether bei 20°C wesentlich weniger gegenüber dem LE-Zustand stabilisiert als die Ergebnisse der Stevens-Ban Auftragungen in Kap. 4.1.1 vermuten lassen.

Berechnung von ω_B . Zur Berechnung von ω_B wird angenommen, daß die wesentliche Reaktionskoordinate der Pyramidalisierungswinkel zwischen den Substituenten am Aminostickstoff und dem Phenylring ist (PICT-Modell [35]). Die reaktive Bewegung kann dann als Translationsbewegung der Methylgruppen und der Phenylgruppe entlang eines

gekrümmten Pfades mit Radius l betrachtet werden. Es werden *slip*-Randbedingungen verwendet.

Die Berechnung von ω_B ist gegenüber Reaktionen symmetrischer Moleküle erschwert, da zwei unterschiedliche Molekülgruppen zur Reibung beitragen. Dies wird näherungsweise durch den Ansatz $\beta = 2\beta_M\beta_{Ph}/(\beta_M + \beta_{Ph})$ berücksichtigt (β_M Reibungskoeffizient der beiden Methylgruppen, β_{Ph} Reibungskoeffizient der Benzonitrilgruppe), welcher sich für den Fall $\beta_M = \beta_{Ph} = \beta$ auf Gl. (4.25) reduziert. Der Radius der Benzonitrilgruppe wird unter Berücksichtigung der van der Waals Radii der Atome aus den molekularen Dimensionen (Länge, Breite, Höhe) bestimmt und in einen äquivalenten Kugelradius umgerechnet ($r = 0.338$). Der Radius einer Methylgruppe ergibt sich aus der C-H Bindungslänge 0.110 nm und dem van der Waals Radius des Wasserstoffatoms von 0.120 nm zu 0.231 nm. Unter diesen Annahmen werden für ω_B Werte von $6.4 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$ für die Rückreaktion und $2.2 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$ für die Hinreaktion erhalten, was einer Frequenz von 340 cm^{-1} bzw. 1190 cm^{-1} entspricht. Diese Werte sind etwa 5-10 mal größer als bei Torsionsbewegungen beobachtet. Für die Isomerisierung von *trans*-Stilben in *n*-Hexan wurde beispielsweise ein Wert von 71 cm^{-1} gefunden [116]. Die Barrierenfrequenzen dieser Isomerisierungsreaktion liegen in kleinen *n*-Alkanen bei etwa 10^{12} s^{-1} [116, 127].

Die hier beobachteten, wesentlich größeren Werte für ω_B als bei Isomerisierungsreaktionen lassen eine Torsionsbewegung als reaktive Frequenz unwahrscheinlich erscheinen. In diesem Frequenzbereich werden vielmehr Knick- und Biegeschwingungen erwartet.

Das Auftreten unterschiedlicher Quotienten β/ω_B für Hin- und Rückreaktion könnte mit einer asymmetrischen Barriere oder der Mehrdimensionalität der Reaktionskoordinaten in Zusammenhang stehen. Agmon und Kosloff [128] haben in einem zweidimensionalen Modell für eine diffusionskontrollierte Reaktion gezeigt, daß die Berücksichtigung einer zur Reaktionskoordinaten senkrechten Koordinate, welche als unabhängig von der Viskosität betrachtet wird, zu einer Steigerung der Reaktionsrate und somit zu einer Änderung der beobachteten Viskositätsabhängigkeit führen kann.

Handelt es sich bei der senkrechten Koordinate um ein niederfrequente thermisch anregbare Mode, ist die Barrierenfrequenz ω_B eine Funktion der Temperatur. Dies wurde z. B. bei Isomerisierungsreaktionen beobachtet [116, 127, 129]. Eine Temperaturabhängigkeit von ω_B ist aber offensichtlich bei der ICT-Reaktion von DMABN nur von untergeordneter Bedeutung. Der Verlauf der Ratenkonstanten k_a und k_d kann in einem weiten Temperaturbereich mit konstantem ω_B beschrieben werden (Abb. 4.8).

Reduzierte Ratenkonstanten k_i^R in Di(n-alkyl)ethern. Mittels der Aktivierungsparameter E_i^0 und E_i^1 (Tab. 4.8) lassen sich reduzierte, auf die Polarität Δf^* und die Temperatur T^* bezogene Ratenkonstanten k_i^R definieren, die nur noch eine Funktion der Viskosität des Lösungsmittels sind.

$$k_i^R(\eta) = k_i^{\text{exp}}(\eta, \Delta f, T) \cdot \frac{\exp\left\{-\left[E_i^0 + \Delta f^* \cdot E_i^P\right] / RT^*\right\}}{\exp\left\{-\left[E_i^0 + \Delta f \cdot E_i^P\right] / RT\right\}} \quad (4.27)$$

Die Konstanten k_i^R sind für $\Delta f^* = 0.255$ und $T^* = 20^\circ\text{C}$ in Abb. 4.22 in logarithmischer Darstellung gegen die Viskosität des Lösungsmittels aufgetragen. In der Reihe der untersuchten Di(n-alkyl)ether kann durch Variation der Temperatur und des Drucks der gesamte Bereich unterschiedlich starker Dämpfung der Kramers-Beziehung abgedeckt werden. Während in niederviskosen Lösungsmitteln und bei hohen Temperaturen die ICT-Reaktion unabhängig von der Viskosität des Lösungsmittels ist ($\alpha = 0$), wird in DPE bei tiefen Temperaturen (hohe Viskosität) nahezu der Smoluchowski-Grenzfall erreicht ($\alpha \approx -1$). Der Verlauf von k_a und k_d läßt sich demnach unter Berücksichtigung der polaritätsbedingten Änderung der Barrieren im untersuchten Temperatur- und Druckbereich, sowie in unterschiedlichen Lösungsmitteln zufriedenstellend mit konstantem ω_B und ω_0 beschreiben.

Die Berücksichtigung einer lösungsmittelspezifischen Änderung der Frequenzen ω_0 und ω_B führt naturgemäß zu einer weiteren Verbesserung der Übereinstimmung zwischen simulierten und experimentellen Daten in Abb. 4.22. Die zum Erzielen einer optimalen

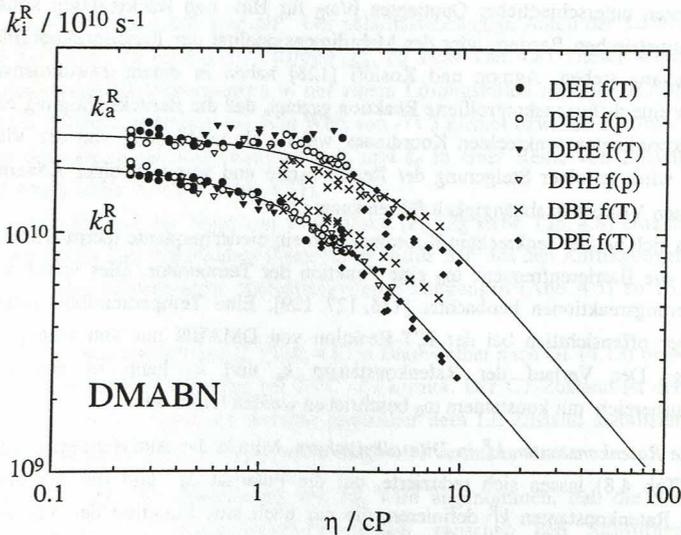


Abb. 4.22: Reduzierte Ratenkonstanten k_i^R von DMABN in Diethylether (DEE), Di(n-propyl)ether (DPrE), Di(n-butylether) (DBE) und Di(n-pentyl)ether (DPE) als Funktion der Viskosität des Lösungsmittels ($T^* = 20^\circ\text{C}$, $\Delta f^* = 0.255$). Die durchgezogenen Linien stellen die nach Gl. (4.22) simulierten Werte dar.

Anpassung notwendige Variation von ω_B oder ω_0 ist jedoch klein und beträgt beispielsweise für ω_0 nur das 0.8 - 1.6-fache der in Tab. 4.8 angegebenen Werte. Da diese Änderung nahezu im Fehlerbereich liegt, soll sie nicht weiter betrachtet werden.

Der Übergang zum Smoluchowski-Grenzfall erfolgt bei der ICT-Reaktion von DMABN erst bei Viskositäten größer als 10 cP (Abb. 4.22). Bei Isomerisierungsreaktionen, wie beispielsweise der Isomerisierung von *trans*-Stilben oder Diphenylbutadien, ist dies bereits bei Viskositäten von ca. 0.1 bis 0.2 cP der Fall [127, 129-131]. Der Einfluß der Viskosität des Lösungsmittels auf die Geschwindigkeit der Reaktion ist damit bei der ICT-Reaktion von DMABN deutlich kleiner als bei Isomerisierungsreaktionen.

Mittels des Ansatzes nach Gl. (4.26) läßt sich qualitativ die Variation von k_a mit der Polarität und Viskosität des Lösungsmittels sowohl in den Di(n-alkyl)ethern, als auch in den polareren Alkylcyaniden beschreiben (Abb. 4.23). Dadurch kann der zugängliche Polaritätsbereich erheblich erweitert werden. Von Interesse ist in diesem Zusammenhang die Bestimmung der Ratenkonstanten der ICT-Reaktion von DMABN in Alkylcyaniden als Funktion des Drucks und der Vergleich mit den in Di(n-alkyl)ethern erhaltenen Ergebnissen.

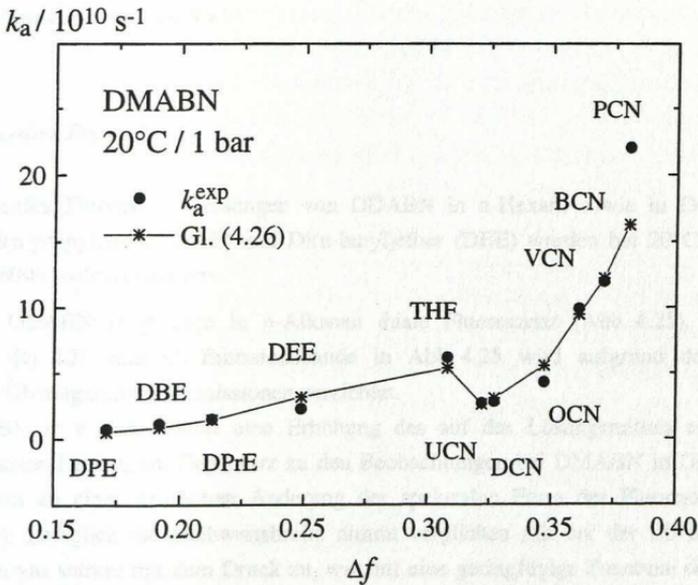
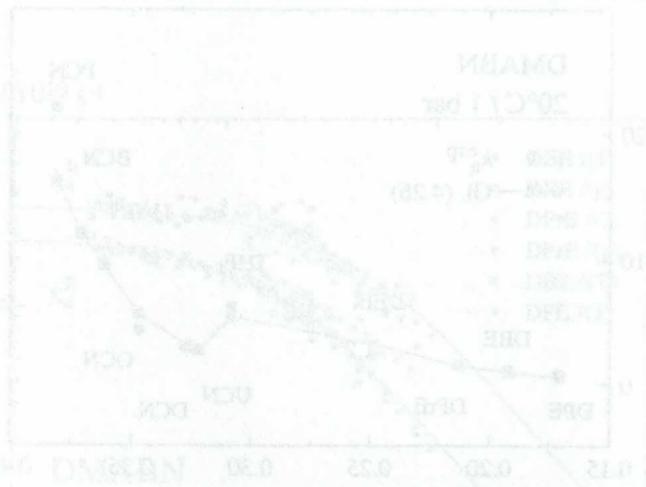


Abb. 4.23: Ratenkonstante k_a von DMABN in Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität und Viskosität bei 20°C und 1 bar. Ausgefüllte Punkte: experimentelle Werte k_a^{exp} (diese Arbeit und [50]), Linie mit Symbol: Anpassung nach Gl. (4.26).

DPE: Di(*n*-pentyl)ether ($\eta = 1.10$ cP), DBE: Di(*n*-butyl)ether ($\eta = 0.67$ cP), DPPrE: Di(*n*-propyl)ether ($\eta = 0.42$ cP), DEE: Diethylether ($\eta = 0.23$ cP), THF: Tetrahydrofuran ($\eta = 0.49$ cP), UCN: *n*-Undecansäurenitril ($\eta = 3.98$ cP), DCN: *n*-Decansäurenitril ($\eta = 3.25$ cP), OCN: *n*-Octansäurenitril ($\eta = 1.61$ cP), VCN: Valeronitril ($\eta = 0.76$ cP), BCN: Butyronitril ($\eta = 0.59$ cP), PCN: Propionitril ($\eta = 0.43$ cP).

Grote und Hynes haben gezeigt [132], daß im Fall nicht-Markovscher Prozesse, bei denen Lösungsmittelbewegung und reaktive Bewegung auf vergleichbaren Zeitskalen ablaufen, der effektive Reibungswiderstand zeit- bzw. frequenzabhängig wird. Dies kann zu einer deutlichen Minderung der Reibung verglichen mit dem Ansatz von Kramers führen. Offensichtlich ist trotz der relativ großen Barrierenfrequenz ω_B die Korrelationszeit des Lösungsmittels noch kleiner als die Aufenthaltsdauer des reagierenden Teilchens im Bereich der Barriere, was die Annahme eines zeitunabhängigem Reibungskoeffizienten in Gl. (4.22) für die ICT-Reaktion von DMABN bestätigt.



DDABN (4-(Di(*n*-decyl)amino)benzonitril)

Bei der Verbindung DDABN sind verglichen mit DMABN die Methylgruppen am Aminostickstoff durch *n*-Decylgruppen ersetzt.

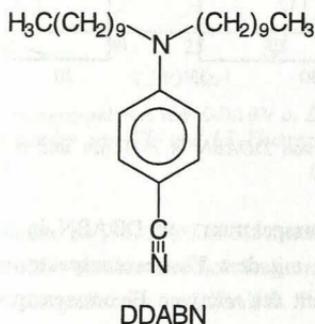


Abb. 4.24: Strukturformel DDABN.

Photostationäre Fluoreszenz

Photostationäre Fluoreszenzmessungen von DDABN in *n*-Hexan, sowie in Diethylether (DEE), Di(*n*-propyl)ether (DPrE) und Di(*n*-butyl)ether (DBE) wurden bei 20°C zwischen 1 bar und 6000 bar durchgeführt.

n-Hexan. DDABN zeigt auch in *n*-Alkanen duale Fluoreszenz (Abb. 4.25). Auf eine Trennung der LE- und CT-Emissionsbande in Abb. 4.25 wird aufgrund der starken spektralen Überlagerung der Emissionen verzichtet.

Bei DDABN in *n*-Hexan führt eine Erhöhung des auf das Lösungsmittels ausgeübten hydrostatischen Drucks, im Gegensatz zu den Beobachtungen bei DMABN in Di(*n*-alkyl)-ethern, nicht zu einer deutlichen Änderung der spektralen Form der Fluoreszenzbande (Abb. 4.25). Lediglich die Halbwertsbreite nimmt verglichen mit der der LE-Bande von DMABN etwas stärker mit dem Druck zu, was auf eine geringfügige Zunahme des Anteils der CT-Emission bei DDABN in *n*-Hexan unter Druck hindeutet.

Weiterhin wird eine leichte Rotverschiebung der Fluoreszenzbande unter Druck beobachtet (Tab. 4.9). Die Verschiebung des Maximums der CT-Fluoreszenz mit steigendem Druck kann aufgrund des geringen CT-Anteils und der starken Überlagerung der Emissionsbanden nicht quantifiziert werden.

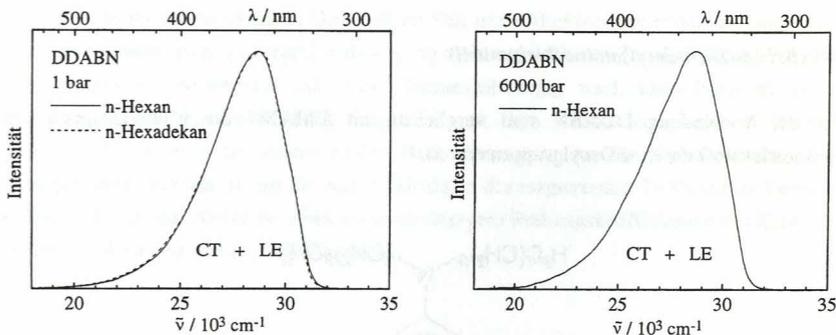


Abb. 4.25: Fluoreszenzspektren von DDABN in n-Hexan und n-Hexadecan bei 1 bar, sowie in n-Hexan bei 6000 bar ($T = 20^\circ\text{C}$).

N-Hexadecan. Das Fluoreszenzspektrum von DDABN in n-Hexadecan ist bis auf eine geringfügige Rotverschiebung mit dem Fluoreszenzspektrum in n-Hexan deckungsgleich was bedeutet, daß der Quotient der relativen Fluoreszenzquantenausbeuten von CT- und LE-Zustand Φ'/Φ in diesen Lösungsmitteln gleich ist.

Di(n-alkyl)ether. Die mit steigendem Druck beobachteten Rotverschiebungen der LE- und CT-Emission (Tab. 4.9) liegen in der Größenordnung der bei DMABN ermittelten. Dies ist durch die ähnlichen Dipolmomente der Verbindungen in LE- und CT-Zustand bedingt [33]. Das Verhältnis Φ'/Φ von DDABN in den Di(n-alkyl)ethern DEE, DPrE und DBE ist bei 20°C und 1 bar wesentlich größer als Φ'/Φ bei DMABN (vgl. Abb. 4.27 und Abb. 4.5 Seite 62).

$$\frac{\Phi'}{\Phi} = \frac{k_f'}{k_f} \cdot \frac{k_a}{k_d + 1/\tau_0'} \quad (2.36)$$

Wie aus zeitaufgelösten Fluoreszenzmessungen an einer Reihe von 4-(Di(n-alkyl)amino)-benzonitrilen in DEE hervorgeht, nimmt die Ratenkonstante der Hinreaktion k_a mit

Lösungsmittel	$-d\nu_{LE}^{\max}/dp$ / $\text{cm}^{-1} \text{ kbar}^{-1}$	$-d\nu_{CT}^{\max}/dp$ / $\text{cm}^{-1} \text{ kbar}^{-1}$
n-Hexan	20 ± 5	— ^{a)}
Di(n-butyl)ether	31 ± 8	155 ± 17
Di(n-propyl)ether	40 ± 11	189 ± 13
Diethylether	48 ± 8	201 ± 19

Tab. 4.9: Verschiebung des Maximums der LE- (ν_{LE}^{\max}) und CT-Emission (ν_{CT}^{\max}) von DDABN als Funktion des Drucks bei 20°C (Ergebnisse der linearen Regression).

^{a)} kann aufgrund der starken Überlagerung von LE- und CT-Emission nicht bestimmt werden.

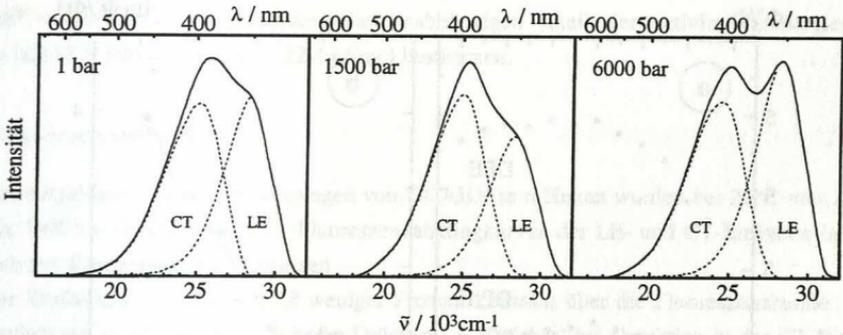


Abb. 4.26: Photostationäre Fluoreszenzspektren von DDABN in Di(n-butyl)ether als Funktion des Drucks bei 20°C. Die Emissionsbanden von CT- und LE-Fluoreszenz wurden mittels der Modellverbindung MABN (LE) getrennt.

zunehmender Länge der Alkylkette zu [31, 34]. Die Rückreaktion ist in den länger-kettigen 4-(Di(n-alkyl)amino)benzonnitrilen weiterhin deutlich langsamer als in DMABN. Daher ist nach Gl. (2.36) Φ'/Φ in DDABN größer als in DMABN. Der Wert des Quotienten k_f'/k_f trägt nur geringfügig zu einer Änderung des Quotienten Φ'/Φ bei (vgl. Tab. 4.22 und [33]).

Bei der Ausübung von hydrostatischem Druck geht das Verhältnis Φ'/Φ von DDABN in Di(n-alkyl)ethern zwischen 1 bar und 6000 bar durch ein Maximum (dargestellt in Abb. 4.26 für DBE), welches mit steigender Länge der Alkylkette des Ethers zu kleineren Drücken verschoben ist (Abb. 4.27 a).

Es ist davon auszugehen, daß die Ratenkonstanten k_a und k_d in DDABN durch die Polarität des Lösungsmittels in gleicher Art und Weise beeinflusst werden, wie es von anderen Aminobenzonnitrilen her bekannt ist [30, 74] (Zunahme von k_a und Abnahme von k_d mit der Polarität des Lösungsmittels). Damit führen die mit steigendem Druck zunehmende Polarität und Viskositätsänderung auf k_a in gegensätzlicher Richtung wirken, wird bei Druckerhöhung zunächst eine Zunahme von Φ'/Φ beobachtet (siehe Diskussion bei DMABN Seite 81). Erreicht jedoch k_d die Größenordnung von $1/\tau_0'$, ist die weitere Abnahme von k_d unerheblich für den Wert des Quotienten $k_a/(k_d + 1/\tau_0')$, da k_d dann zunehmend gegen $1/\tau_0'$ vernachlässigt werden kann. Wenn $k_d \ll 1/\tau_0'$ ist, bestimmt ausschließlich der Verlauf von k_a den Wert von Φ'/Φ . Die Abnahme von Φ'/Φ bei DDABN in Di(n-alkyl)ethern bei hohen Drücken, muß daher durch die Abnahme von k_a in diesem Druckbereich bedingt sein (siehe auch Abb. 4.20 für DMABN).

Bei DMABN kann das Auftreten eines Maximums im Verlauf von Φ'/Φ als Funktion des Drucks nicht beobachtet werden, da k_d wesentlich größer ist als bei DDABN. Der Fall $k_d \ll 1/\tau_0'$ tritt bei DMABN bis 6000 bar deshalb nicht ein. Ein weiterer Grund ist die bei DMABN stärkere Abhängigkeit der Aktivierungsenergie von der Lösungsmittelpolarität (siehe unten), welche verglichen mit DDABN eher zu einer polaritätskontrollierten Änderung und damit zu einem Anwachen von Φ'/Φ unter Druck führt.

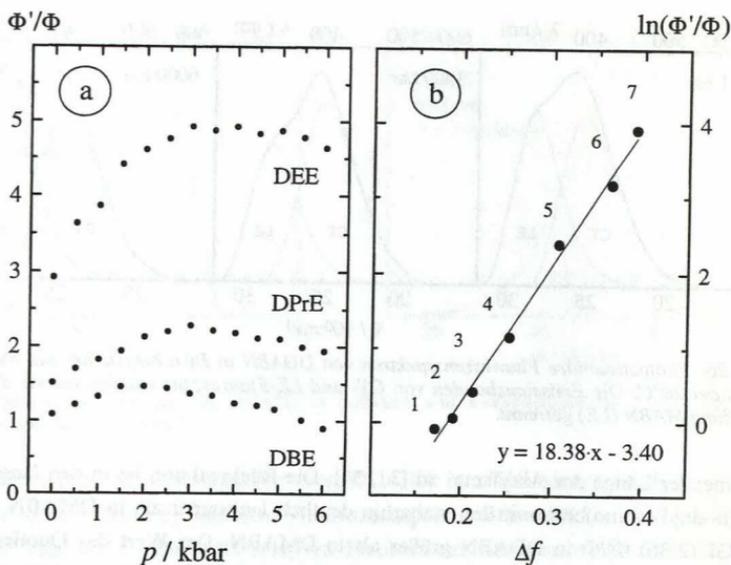


Abb. 4.27: (a) Verhältnis der relativen Fluoreszenzquantenausbeuten von DDABN in Diethylether (DEE), Di(n-propyl)-ether (DPrE) und in Di(n-butyl)ether DBE bei 20°C als Funktion des Drucks. Bestimmung von ΔH^P für DDABN nach Gl.(4.17) bei 20°C und 1 bar (b).

1 Di(n-pentyl)ether, 2 Di(n-butyl)ether, 3 Di(n-propyl)ether, 4 Diethylether, 5 Tetrahydrofuran, 6 Valeronitril, 7 Acetonitril.

Bestimmung von ΔH^P und E_i^P . Zur Bestimmung von ΔH^P wurde nach Gl. (4.17) der Logarithmus des Verhältnisses Φ'/Φ bei 20°C in verschiedenen Lösungsmitteln gegen den Polaritätsparameter Δf aufgetragen (Abb. 4.27). Der Verlauf von Φ'/Φ als Funktion der Temperatur zeigt, daß bei 20°C die Voraussetzung für die Anwendung von Gl. (4.17) ($k_d \gg 1/\tau_0'$) gegeben ist [95].

Aus der Steigung der Regressionsgeraden wird nach Gl. (4.18) ΔH^P zu -44.8 kJ/mol bestimmt. Unter der Annahme, daß wie bei DMABN $k_a^0 \approx k_d^0$ gilt (Tab. 4.8), beträgt ΔH^0 6.1 kJ/mol. Die Polaritätsabhängigkeit der Stabilisierungsenthalpie und auch die intrinsische Stabilisierungsenthalpie ist damit wesentlich kleiner als bei DMABN.

Eine im Vergleich zu DMABN geringere Polaritätsabhängigkeit der Stabilisierungsenthalpie ΔH und damit ein vom Betrag kleinerer Wert für ΔH^P , wird im Rahmen des Modellansatzes (Seite 59) bei gleichem Dipolmoment von LE-, CT- und Grundzustand erwartet. $h\nu_{LE}^{\max}$ und $h\nu_{CT}^{\max}$ variieren nach Gl. (4.31) mit $1/a^3$ (a bezeichnet den Onsager Radius). Da die Änderungen dieser Größen mit der Polarität des Lösungsmittels maßgeblich die Änderung der Stabilisierungsenthalpie bestimmen (siehe Gl. (4.3)-(4.9)) ist ein Einfluß des Molekülvolumens auf ΔH^P verständlich.

Aus den zeitaufgelösten Messungen von DMABN in DEE und DPrE unter Druck geht hervor, daß der Betrag des polaritätsabhängigen Anteils der Aktivierungsenergie für Hin- und Rückreaktion etwa gleich groß ist ($|E_a^P| \approx |E_d^P|$). Unter diesen Voraussetzungen gilt

$\Delta H^P = -2 \cdot |E_i^P|$ und der Betrag des polaritätsabhängigen Anteils der Aktivierungsenergien E_i^P in DDABN läßt sich somit zu 22.4 kJ/mol bestimmen.

Fluoreszenzabklingzeiten τ_i

Zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen von DDABN in n-Hexan wurden bei 20°C von 1 bar bis 5400 bar durchgeführt. Die Fluoreszenzabklingkurven der LE- und CT-Emission lassen sich zweifachexponentiell anpassen.

Die Zerfallszeit τ_1 ist innerhalb weniger Prozent konstant über die Fluoreszenzbande. Die Zerfallszeit τ_2 ist jedoch bei höheren Drücken (> 2000 bar) bei Detektion in der CT-Bande um ca. 20% größer als in der LE-Bande (Abb. 4.28). Dies könnte bedeuten, daß bei DDABN in n-Hexan mehr als zwei emittierende Zustände vorliegen. Das beobachtete Verhalten kann aber auch durch die Instabilität der Verbindung und die auf photochemischem Weg entstandenen Nebenprodukte hervorgerufen werden (z. B. könnte der Verlust einer Decylgruppe zu einer Verbindung mit ähnlichen Abklingzeiten führen). Im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen war eine vollständige Klärung dieser Frage nicht möglich, da die exakte Bestimmung der Abklingzeiten τ_2 zusätzlich durch das kleine Amplitudenverhältnis ($A_{12}/A_{11} < 1$) erschwert ist.

Die Kinetik der ICT-Reaktion der 4-(Di(n-alkyl)amino)benzonnitrile 4-(Diethylamino)benzonnitril (DEABN) und 4-(Di(n-propyl)amino)benzonnitril (DPrABN) in Toluol und Diethylether wird durch ein System von zwei gekoppelten Zuständen beschrieben [33, 34, 133]. Deshalb wurde auch hier davon ausgegangen, daß ein Zwei-Zustands System

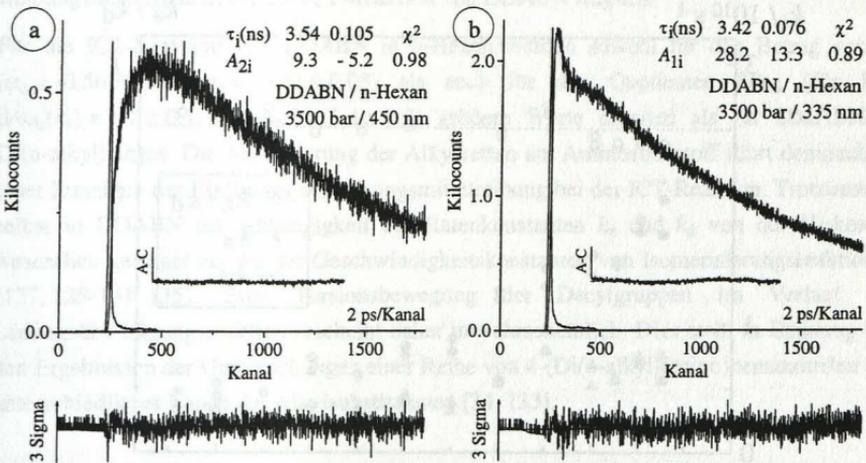


Abb. 4.28: Abklingkurven von DDABN in n-Hexan bei 3500 bar und 20°C. Anregungswellenlänge 295 nm, (a) Beobachtungswellenlänge CT-Fluoreszenz 450 nm, (b) Beobachtungswellenlänge LE-Fluoreszenz 335 nm. Das Amplitudenverhältnis der CT-Fluoreszenz A_{22}/A_{21} beträgt hier nicht minus eins, da bei 450 nm CT- und LE-Bande spektral überlagert sind.

vorliegt. Die Abklingzeiten wurden mittels globaler Analyse von LE- und CT-Emission bestimmt.

Einfluß der Lösungsmittelreibung

Sowohl die Ratenkonstante k_a , als auch k_d von DDABN in n-Hexan nehmen mit steigendem Druck ab (Abb. 4.29). Der Quotient k_a/k_d bleibt aufgrund der Abnahme von k_a und k_d nahezu konstant. Dies steht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der photostationären Messungen, bei denen nur eine geringe Änderung des Fluoreszenzspektrums unter Druck festgestellt wurde (geringfügige Zunahme der Halbwertsbreite, entspricht einer leichten Zunahme des Anteils der CT-Emission).

Bei DMABN in DEE und DPrE wurde dagegen bis ca. 2000 bar eine Zunahme von k_a beobachtet. Diese konnte auf die Zunahme der Lösungsmittelpolarität mit steigendem Druck zurückgeführt werden. Die Änderung der Polarität in n-Hexan unter Druck ist wesentlich kleiner als in DEE ($\Delta f_{n\text{-Hexan}, 1 \text{ bar}} = 0.091$, $\Delta f_{n\text{-Hexan}, 5000 \text{ bar}} = 0.106$). Weiterhin ist der polaritätsabhängige Anteil der Barrieren E_i^P bei DDABN kleiner als bei DMABN, was dazu führt, daß bei DDABN im gesamten Druckbereich die Zunahme der Lösungsmittelreibung den Verlauf von k_a bestimmt. Dementsprechend nehmen k_a und k_d ab.

Berücksichtigung des Polaritätseinflusses. Zur Quantifizierung des Einflusses der Lösungsmittelreibung ist es notwendig, die polaritätsbedingte Änderung der Barrieren E_a und E_d zu berücksichtigen. Eine Korrektur der experimentellen Ratenkonstanten k_i^{exp} für die

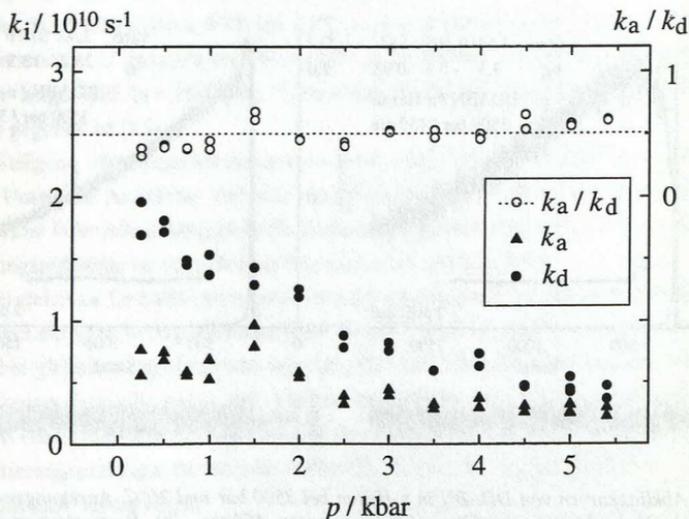


Abb. 4.29: Verlauf der Ratenkonstanten k_a und k_d von DDABN in n-Hexan als Funktion des Drucks p (20°C). Der Quotient k_a/k_d ist ebenfalls angegeben.

polaritätsbedingte Änderung der Barrieren E_a und E_d erfolgt nach Gl. (4.28), die sich aus Gl. (4.27) für den Fall konstanter Temperatur ($T = T^*$) ergibt

$$k_i^R(\eta) = k_i^{\text{exp}}(\Delta f, \eta) \cdot \exp\{-E_i^P [\Delta f^* - \Delta f] / RT\}. \quad (4.28)$$

Δf wurde aus der Druckabhängigkeit des Brechungsindizes und der Dielektrizitätskonstanten berechnet [125, 126]. Die so erhaltenen Ratenkonstanten $k_i^R(\eta)$ sind nur noch eine Funktion der Viskosität.

Bestimmung der Parameter α und β/ω_B . Die Ratenkonstanten $k_i^R(\eta)$ sind in Abb. 4.30 als Funktion der Lösungsmittelviskosität dargestellt (Viskosität von n-Hexan [125, 134]). Die durchgezogenen Linien stellen die Anpassung nach Gl. (4.22) (Kramers-Ansatz), die gestrichelten Linien die Anpassung mit dem empirischer Ansatz $k \sim \eta^\alpha$ dar.

Aufgrund der relativ großen Streuung der experimentellen Werte kann nicht entschieden werden, ob ein linearer Zusammenhang zwischen $\ln(k_i^R)$ und $\ln(\eta)$ vorliegt, oder ob der Verlauf eher durch den Ansatz von Kramers beschrieben wird. Ein linearer Zusammenhang in Abb. 4.30 mit einem Wert von α größer als minus eins ließe sich mit einem Versagen der Markov-Form des Reibungskoeffizienten im Modell von Grote und Hynes [132] erklären. Der Reibungskoeffizient wird in diesem Fall zeit- bzw. frequenzabhängig. Der Übergang zum Smoluchowski-Grenzfall könnte dann wesentlich langsamer erfolgen als im Modell von Kramers ursprünglich angenommen. Da die ICT-Reaktion von DMABN aber durch das Kramers-Modell beschrieben wird (Abb. 4.22), ist die Annahme eines zeitabhängigen Reibungskoeffizienten bei der ICT-Reaktion von DDABN fraglich.

Für die ICT-Reaktion von DDABN in n-Hexan werden sowohl für den Betrag von α_i ($\alpha_a = -0.56 \pm 0.06$, $\alpha_d = -0.62 \pm 0.03$) als auch für den Quotienten β/ω_B (für 1 cP $\beta/\omega_B(k_a) = 1.1 \pm 0.1$, $\beta/\omega_B(k_d) = 1.4 \pm 0.2$) größere Werte erhalten als für DMABN in Di(n-alkyl)ethern. Die Verlängerung der Alkylketten am Aminostickstoff führt demnach zu einer Zunahme des Einflusses der Lösungsmittelreibung bei der ICT-Reaktion. Trotzdem ist selbst in DDABN die Abhängigkeit der Ratenkonstanten k_a und k_d von der Viskosität wesentlich geringer als die der Geschwindigkeitskonstanten von Isomerisierungsreaktionen [127, 129-131, 135]. Eine Torsionsbewegung der Decylgruppen im Verlauf der Ladungsübertragungsreaktion erscheint daher unwahrscheinlich. Dies steht in Einklang mit den Ergebnissen der Untersuchungen einer Reihe von 4-(Di(n-alkyl)amino)benzonnitrilen mit unterschiedlicher Länge der Alkylsubstituenten [34, 133].

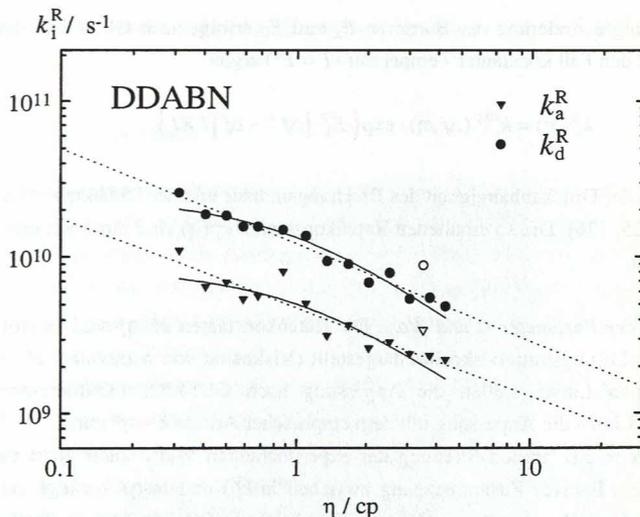


Abb. 4.30: Polaritätskorrigierte Ratenkonstanten k_a und k_d von DDABN in *n*-Hexan bei 20°C ($p = 1\text{-}5400$ bar, offene Symbole: *n*-Hexadecan bei 1 bar). Die durchgezogene Linie stellt die Anpassung nach Gl. (4.22), die gestrichelte Linie steht für die Proportionalität $k \sim \eta^\alpha$ (siehe Text).

In diesem Zusammenhang sind Untersuchungen unter Druck von Derivaten der Verbindungen DMABN und DDABN, bei denen ebenfalls die Größe des Benzonitrilteils des Moleküls, z. B. durch Einführen von Alkylsubstituenten in *meta*-Stellung zur Aminogruppe variiert wird, unbedingt erforderlich. Hierbei sind die bereits als Funktion der Temperatur an 2,6-Dimethyl-4-(di(*n*-alkyl)amino)benzonitrilen durchgeführten Untersuchungen von großem Wert [133]. Der Vergleich mit den hier erhaltenen Ergebnissen kann zu weiteren Erkenntnissen über die im Verlauf der Reaktion auftretenden molekularen Bewegungen führen.

Zusammenfassung

Der Einfluß der Polarität und Viskosität des Lösungsmittels auf die Kinetik der ICT-Reaktion von 4-Aminobenzonitrilen wurde an den Verbindungen DMABN und DDABN untersucht. Polarität und Viskosität wurden durch Änderung der Temperatur und durch Ausübung hydrostatischen Drucks variiert.

Die zunehmende Polarität des Lösungsmittels bewirkt eine Abnahme der Aktivierungsbarriere der Hinreaktion E_a , die Barriere der Rückreaktion E_d nimmt dagegen zu. Die Änderung der Aktivierungsenergien E_a und E_d korreliert linear mit der makroskopischen Polaritätsfunktion $\Delta f = f - 1/2f'$ und ist damit proportional zur relativen Stabilisierung des

CT-Zustands. Der Vergleich des polaritätsabhängigen Anteils der Aktivierungsenergien E_i^P von DMABN und DDABN zeigt, daß E_i^P molekülspezifisch ist.

Die ICT-Reaktion von DMABN unterliegt einem schwachen Viskositätseinfluß, welcher unter Berücksichtigung der polaritätsbedingten Änderung der Potentialfläche mittels des Ansatzes von Kramers beschrieben werden kann. Im untersuchten Viskositätsintervall (0.2-10 cP) durchläuft die Reaktion in Di(n-alkyl)ethern den Bereich schwacher bis starker Dämpfung. Der Ersatz der Methylgruppen durch Decylgruppen am Aminostickstoff (DDABN) führt zu einer Zunahme des Einflusses der Viskosität ($\alpha(\text{DMABN}) > \alpha(\text{DDABN})$), bzw. $\beta/\omega_B(\text{DDABN}) > \beta/\omega_B(\text{DMABN})$). Verglichen mit Isomerisierungsreaktionen bleibt der Viskositätseinfluß jedoch klein.

Der geringe Einfluß der Viskosität des Lösungsmittels und eine verglichen mit Isomerisierungsreaktionen wesentlich größere Barrierenfrequenz ω_B lassen eine Torsionsbewegung im Verlauf der ICT-Reaktion unwahrscheinlich erscheinen. Die Resultate lassen sich dagegen unter Annahme der Inversionsbewegung der Aminogruppe pyramidal \rightarrow planar als wichtige Reaktionskoordinate verstehen.



Substituent	α	β/ω_B	γ/ω_B	δ/ω_B	ϵ/ω_B	ζ/ω_B	η/ω_B	θ/ω_B	ω_B
H	0.10	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	1000
Me	0.15	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	1000
Et	0.20	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	1000
Pr	0.25	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	1000
iPr	0.30	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	1000
Bu	0.35	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	1000
Oct	0.40	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	1000
Dec	0.45	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	1000

4.2 Strukturelle Aspekte der ICT-Reaktion in Donor/Akzeptor-substituierten Benzolen

4.2.1 Strukturen im elektronischen Grundzustand

Kristallstrukturanalysen ermöglichen die Bestimmung der Struktur des elektronischen Grundzustands S_0 (im folgenden kurz als Grundzustand bezeichnet) einer Verbindung. Sie liefern einen wichtigen Beitrag zur Diskussion von möglichen strukturellen Unterschieden zwischen Grundzustand und erstem elektronisch angeregtem Zustand bei intramolekularen Ladungsübertragungsreaktionen.

Die räumliche Anordnung der Moleküle im Kristall kann jedoch zu Abweichungen von der Struktur in Lösung führen. Bei Anilin und dem in *para*-Stellung mit einer Cyanogruppe substituierten Derivat 4-Aminobenzonitril ergeben sich aber weitgehende Übereinstimmungen zwischen der Struktur in der Gasphase und im Kristall, wie aus einem Vergleich der mittels hochauflösender Rotationsspektroskopie im Düsenstrahl und Röntgenstrukturanalyse erhaltenen Informationen hervorgeht [136-140].

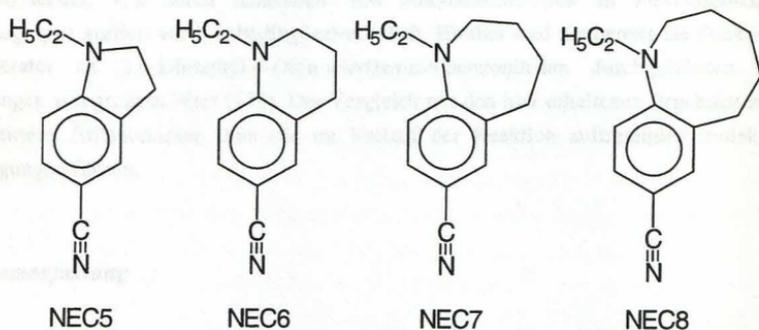


Abb. 4.31: Strukturformeln NEC5, NEC6, NEC7 und NEC8.

Die Kristallstrukturen von NEC5 und NEC6 wurden bei 153 K (NEC5) und 193 K (NEC6) bestimmt^{*)}. Da für NEC7 und NEC8 keine Kristallstrukturdaten vorliegen, wurden in der Reihe NEC5-NEC8 *ab initio* Berechnungen im Grundzustand durchgeführt [141]. Die

^{*)} Die hier dargestellten Kristallstrukturen wurden in der Arbeitsgruppe von Herrn Dr. Stalke an der Universität Göttingen erhalten.

erhaltenen Strukturen sind das Resultat einer Konformationsanalyse (AM1, [142]) und anschließender Optimierung des Konformers mit der kleinsten Bildungsenthalpie mittels des HF-SCF Verfahrens (Basissatz 3-21G, [141]). Die Ergebnisse sind in Tab. 4.10 aufgeführt.

NEC5 (5-Cyano-1-ethylindolin)

Die Länge der Bindung zwischen Aminostickstoff und Phenylring beträgt in der fünfgliedrigen Ringverbindung NEC5 135.1 pm (Tab. 4.10) und ist damit gegenüber DMABN mit 136.5 pm verkürzt [139, 143]. Der Bindungswinkel θ_{ring} zwischen C(2)-C(1)-N(1) weicht mit 110.7° stark von dem aufgrund der sp^2 -Hybridisierung an C(1) erwarteten Wert von 120° ab. Aus der Winkeldeformation, die durch den heterozyklischen Ring hervorgerufen wird läßt sich schließen, daß das Molekül eine hohe Ringspannung aufweist.

Die Winkelsumme $\Sigma(N(1))$ am Stickstoff unterscheidet sich mit 359.3° nur geringfügig vom hypothetischen Wert einer reinen sp^2 -Hybridisierung. Für diesen Fall wird $\Sigma(N(1)) = 360^\circ$ erwartet. Die Aminogruppe ist daher in NEC5 weitgehend planar, der Pyramidalisierungswinkel θ_{pyr} (Winkel zwischen der Ebene C(8)-N(1)-C(10) und der Verbindungslinie N(1)-C(1)) beträgt nur 8.7° .

Ein Vergleich mit anderen Aminobenzonitrilen zeigt, daß der Pyramidalisierungswinkel und damit die Winkelsumme $\Sigma(N(1))$ von den Substituenten am Stickstoff abhängt. Beispielsweise beträgt $\Sigma(N(1))$ in 4-(Azetidiny)benzonitril (P4C) 349.8° , in 4-(Pyrrolidinyl)-benzonitril (P5C) dagegen nur 359.1° [30].

	Kristall		<i>ab initio</i> Rechnung			
	NEC5	NEC6	NEC5	NEC6	NEC7	NEC8
d / pm	135.1	136.7	136.4	138.2	140.8	142.5
$\Sigma(N(1))$	359.3	359.9	359.7	358.4	353.1	352.9
θ_{ring}	110.7	120.5	111.2	121.2	124.1	118.3
θ_{pyr}	8.7	2.0	4.6	11.8	21.2	26.8
θ_{twist}	1.1	4.3	0.8	4.3	46.6	88.1
θ_{dihedral}	3.7	3.9	3.8	11.6	31.0	102.8

Tab. 4.10: Bindungslängen und Bindungswinkel aus Kristallstrukturuntersuchungen und *ab initio* Rechnungen. d : Bindungslänge N(1)-C(1), $\Sigma(N(1))$: Summe der Winkel an N(1), θ_{ring} : Winkel zwischen N(1)-C(1)-C(2), θ_{twist} : Verdrillungswinkel - Winkel zwischen der Ebene des Phenylrings und der Verbindungslinie der Substituenten am Aminostickstoff C(8)-C(10), θ_{pyr} : Pyramidalisierungswinkel - Winkel zwischen der Ebene C(8)-N(1)-C(10) und der Verbindungslinie N(1)-C(1), θ_{dihedral} : Betrag des dihedralen Winkels C(2)-C(1)-N(1)-C(8). Alle Winkelangaben in Grad, Numerierung der Atome siehe Abbildungen 4.32-4.35.

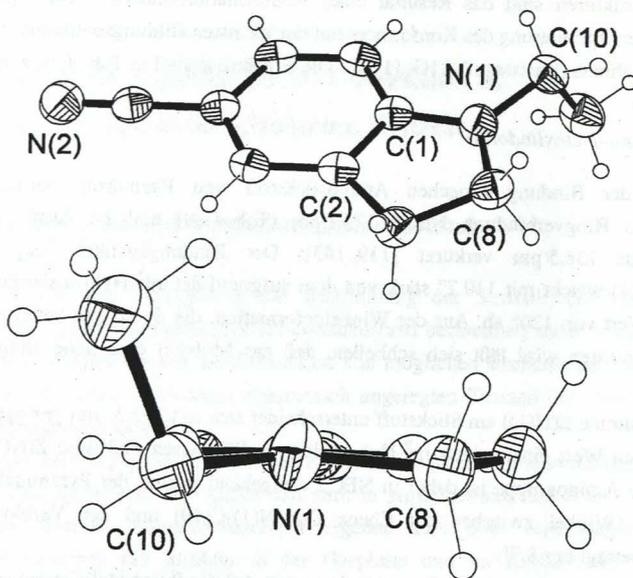


Abb. 4.32: Kristallstruktur NEC5.

Eine Verdrehung der Substituenten am Aminostickstoff gegenüber der Ebene des Phenylrings wird bei NEC5 durch den heterozyklischen Fünfring verhindert (Abb. 4.32). Die gute Übereinstimmung zwischen Kristalldaten und der mit *ab initio* Methoden berechneten Struktur des isolierten Moleküls zeigt, daß intermolekulare Kräfte im Kristall bei dieser Verbindung zu keiner wesentlichen Änderung der Struktur führen.

NEC6 (6-Cyano-1-ethyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin)

Die Bindungslänge d N(1)-C(1) ist mit 136.7 pm gegenüber NEC5 verlängert (Tab. 4.10). Auch der Bindungswinkel θ_{ring} an C(1) unterscheidet sich deutlich von NEC5 und entspricht mit 120.5° dem der sp^2 -Hybridisierung zufolge erwarteten Wert von 120° . Eine Deformation dieses Winkel tritt bei NEC6 nicht auf.

Der heterozyklische Sechsring liegt im Kristall in zwei Konformationen vor, wobei der Kohlenstoff C(9) entweder ober- oder unterhalb der Molekülebene liegen kann (Abb. 4.33). Eine Unterscheidung der Konformere in Lösung bei Raumtemperatur mittels $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchungen ist bei der verwandten Verbindung Tetrahydrochinolin, welche das selbe Grundgerüst wie NEC6 besitzt, nicht möglich [144]. Demnach ist die Energiebarriere zwischen den beiden Konformeren klein.

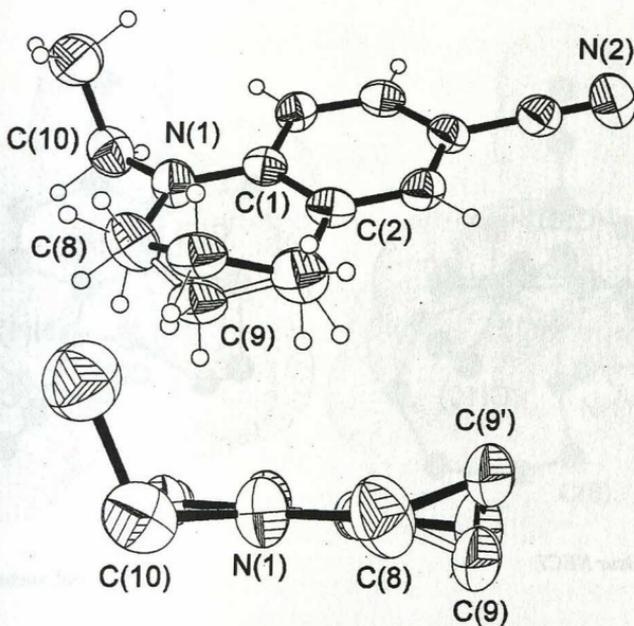


Abb. 4.33: Kristallstruktur NEC6.

Die Substituenten am Aminostickstoff sind in NEC6 wie in NEC5 kaum aus der Ebene des Phenylrings ausgedreht. Der Verdrillungswinkel beträgt 4.3° . Eine weitere Verdrillung wird durch den heterozyklischen Ring verhindert.

Die Winkelsumme $\Sigma(N(1))$ beträgt in NEC6 359.9° . Die vollständige sp^2 -Hybridisierung könnte durch die Kristallpackung bedingt sein. Im Kristall liegen die Moleküle bei NEC6 im Gegensatz zu anderen Aminobenzonitrilen in gleicher Anordnung übereinander, was eine Planarisierung der Aminogruppe hervorrufen kann.

NEC7 (7-Cyano-1-ethyl-2,3,4,5-tetrahydro-1H-1-benzazepin)

Im Gegensatz zu den fünf- und sechsgliedrigen heterozyklischen Verbindungen NEC5 und NEC6 beträgt die berechnete Winkelsumme an N(1) in NEC7 nur 353.1° (Tab. 4.10). Die Hybridisierung des Stickstoffs besitzt somit deutlichen sp^3 -Charakter. Der Pyramidalisierungswinkel beträgt 21° . Die Verlängerung der Aminostickstoff-Phenylringbindung verglichen mit NEC5 und NEC6 ist durch den erhöhten sp^3 -Charakter der Hybridisierung des Stickstoffs verständlich.

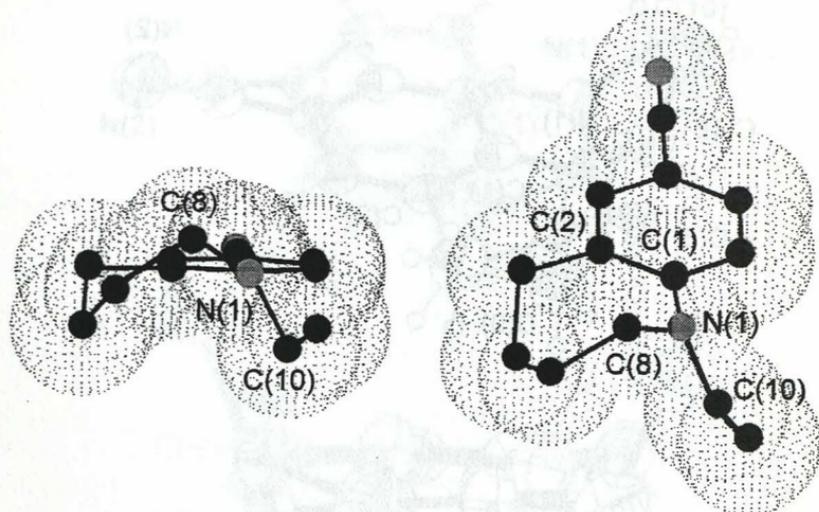


Abb. 4.34: Struktur NEC7.

Die Substituenten am Aminostickstoff sind um 47° aus der Ebene des Phenylrings ausgedreht. Aus ^{13}C -NMR-Untersuchungen der Verbindung 1-Methyl-2,3,4,5-tetrahydro-1H-1-benzazepin (NM7) wurde ein Verdrillungswinkel von 58° in Lösung abgeleitet [145]. Die Verdrillung resultiert aus dem steigendem Raumbedarf der Methylengruppen und der erhöhten Flexibilität des heterozyklischen Rings verglichen mit NEC5 und NEC6.

NEC8 (1-Ethyl-1,2,3,4,5,6-hexahydro-benzo[b]azocin-8-carbonitril)

In NEC8 sind die Substituenten am Aminostickstoff um 88° aus der Ebene des Phenylrings ausgedreht (Tab. 4.10, der Verdrillungswinkel der verwandten Verbindung 1-Methyl-1,2,3,4,5,6-hexahydro-benzo[b]azocin (NM8) beträgt 80° in Lösung [145]). Donor- und Akzeptorgruppe sind somit wesentlich stärker entkoppelt als in NEC7. Dies äußert sich auch in der verglichen mit NEC7 verlängerten Bindung zwischen Aminostickstoff und Phenylring ($d = 142.5 \text{ pm}$).

Der Pyramidalisierungswinkel am Aminostickstoff erreicht in der Reihe NEC5-NEC8 bei NEC8 einen maximalen Wert von 27° . Dementsprechend ist die Winkelsumme $\Sigma(\text{N}(1))$ in NEC8 mit 352.9° am kleinsten. Der sp^3 -Charakter der Hybridisierung des Aminostickstoffs ist somit in NEC8 am deutlichsten ausgeprägt.

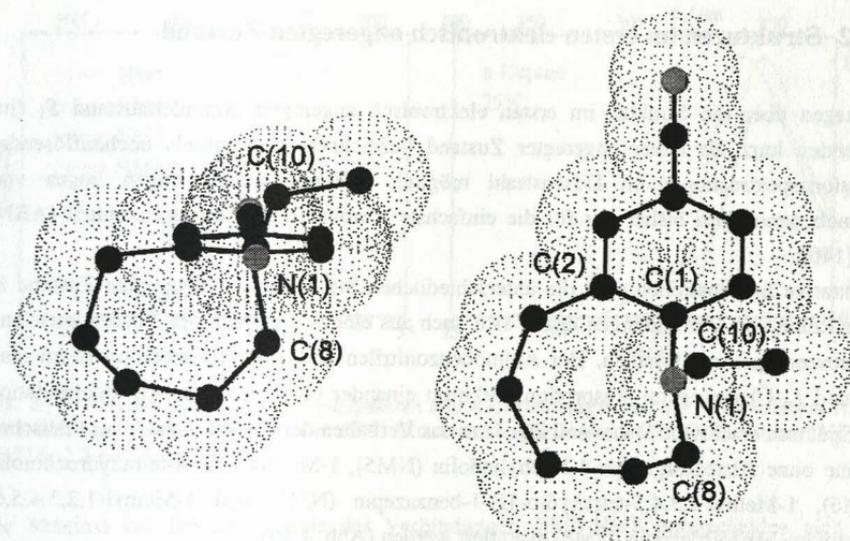


Abb. 4.35: Struktur NEC8.

Vergleich der Strukturen von NEC5, NEC6, NEC7 und NEC8 im Grundzustand

Die siebengliedrige und achthgliedrige Ringverbindung NEC7 und NEC8 unterscheiden sich grundsätzlich von den kleineren Ringverbindungen NEC5 und NEC6. Während bei NEC5 und NEC6 der fünf- bzw. sechsgliedrige Ring eine relativ starre Struktur vorgibt und die Substituenten am Aminostickstoff in der Ebene des Phenylrings hält, führt bei NEC7 und NEC8 die größere Anzahl von Methylengruppen im heterozyklischen Ring zu einer Verdrillung der Aminogruppe gegenüber dem Phenylring. Dadurch kommt es in NEC7 und NEC8 zu einer stärkeren elektronischen Entkopplung der Aminogruppe vom aromatischen System (siehe auch Seite 167, Tab. 4.27). Dies zeigt sich besonders deutlich im erhöhten sp^3 -Charakter der Hybridisierung des Stickstoffs der Aminogruppe und der größeren Bindungslänge zwischen Aminostickstoff und Phenylring (Tab. 4.10).

NEC7 und NEC8 ähneln bezüglich der Verdrillung 3,5-Dimethyl-4-(dimethylamino)-benzonnitril (MMD) [74, 139]. Bei MMD ist aufgrund der sterischen Hinderung der zwei *ortho*-Methylgruppen die Aminogruppe um 68° aus der Ebene des Phenylrings ausgedreht und die Bindung N(1)-C(1) verglichen mit DMABN verlängert [139].

Die strukturellen Unterschiede in der Reihe NEC5-NEC8 spiegeln sich im photophysikalischen Verhalten dieser Moleküle wieder. Bei der sieben- und achthgliedrigen Ringverbindung wird im Gegensatz zu NEC5 und NEC6 im angeregten Zustand eine intramolekulare Ladungsübertragungsreaktion $LE \rightarrow CT$ beobachtet (Kap. 4.2.3, 4.2.6 und 4.2.7).

4.2.2 Strukturen im ersten elektronisch angeregten Zustand

Aussagen über die Struktur im ersten elektronisch angeregten Singulettzustand S_1 (im folgenden kurz als erster angeregter Zustand bezeichnet) sind mittels hochauflösender Rotations-spektroskopie im Düsenstrahl möglich. Solche Untersuchungen liegen von Aminobenzonitrilen bisher nur für die einfachste Verbindung 4-Aminobenzonitril (ABN) vor [140].

Qualitative Informationen über die unterschiedlichen Strukturen im angeregten Zustand in einer Reihe von Verbindungen lassen sich auch aus einem Vergleich der Absorptions- und Fluoreszenzspektren erhalten. Bei Aminobenzonitrilen und Aminobenzoesäureestern sind L_b - und L_a -Übergang im Absorptionsspektrum einander überlagert, was die Interpretation der Spektren erschwert. Daher soll hier kurz das Verhalten der entsprechenden aromatischen Amine ohne Akzeptorgruppe 1-Methylindolin (NM5), 1-Methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin (NM6), 1-Methyl-2,3,4,5-tetrahydro-1H-1-benzazepin (NM7) und 1-Methyl-1,2,3,4,5,6-hexahydro-benzo[b]azocin (NM8) diskutiert werden (Abb. 4.36).

Die Absorptionsspektren von N,N-Dimethylanilin und substituierten Derivaten weisen im UV-Bereich vier Absorptionsbanden auf. Die Banden mit Maximum bei 180 nm, 210 nm, 250 nm und 300 nm werden als A-, B-, C- und D-Bande bezeichnet [146]. Die A-Bande kann mit dem erlaubten ${}^1A \rightarrow {}^1B$ Übergang in Benzol, die B-Bande mit dem ${}^1A \rightarrow {}^1L_a$ und die C-Bande mit dem ${}^1A \rightarrow {}^1L_b$ Übergang verglichen werden. Die langwellige D-Bande besitzt keine Analogie in Benzol [146].

Die Absorptionsspektren von NM5-NM8 weisen in n-Heptan zwischen 320 nm und 240 nm zwei Banden auf (D- und C-Bande, Abb. 4.37). Das Maximum der D-Bande ist in NM7 und NM8 verglichen mit NM5 und NM6 blauverschoben und die Oszillatorstärke des Übergangs reduziert.

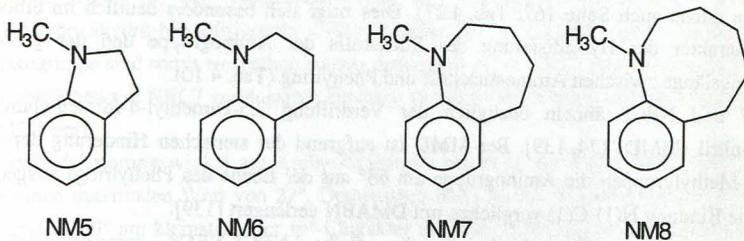


Abb. 4.36: Strukturformeln NM5, NM6, NM7 und NM8.

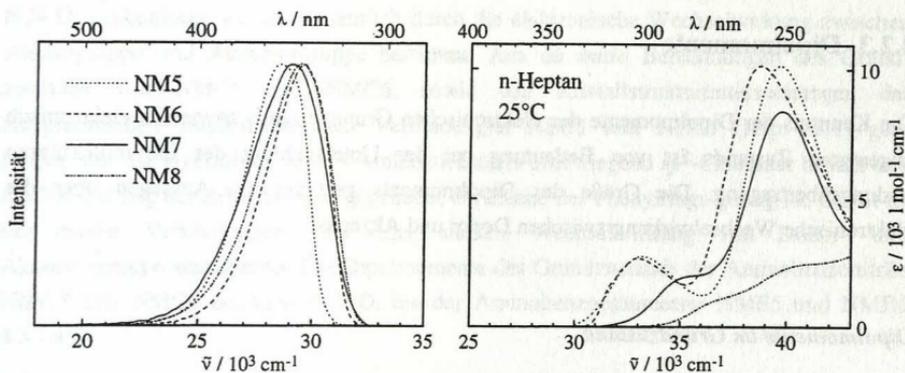


Abb. 4.37: Photostationäre Fluoreszenzspektren und Absorptionsspektren der Verbindungen NM5, NM6, NM7 und NM8 in *n*-Heptan bei 25°C. Extinktionskoeffizienten von NM5, NM6 und NM7 aus [147] in 2,2,4-Trimethylpentan.

Die Maxima der Emissionsbande der Verbindungen NM5-NM8 unterscheiden sich im Gegensatz zu den Absorptionsmaxima kaum voneinander (Abb. 4.37). Bei NM7 und NM8 liegt demnach eine erheblich größere Stokesverschiebung vor als bei NM5 und NM6.

Dies kann wie folgt verstanden werden: In NM7 und NM8 ist die Aminogruppe im Grundzustand gegenüber der Ebene des Phenylrings verdrillt. Aus ^{13}C -NMR-Untersuchungen wurden Verdrillungswinkel von 58° bzw. 80° abgeleitet [145]. Die Verbindungen NM5 und NM6 liegen dagegen im Grundzustand unverdrillt vor (die mit dem HF-SCF-Verfahren berechneten Winkel betragen 0° bzw. 2° , Basissatz 3-21G [141]).

Die große Stokesverschiebung in den verdrillten Verbindungen NM7 und NM8 bedeutet eine größere Grundzustandsrepulsion $\delta E(S_0)$ als in den Verbindungen NM5 und NM6, die sowohl im Grundzustand als auch im angeregten Zustand unverdrillt vorliegen.

Daraus wird geschlossen, daß auch NM7 und NM8 im angeregten Zustand eine unverdrillte Konformation einnehmen, d. h. die Substituenten an der Aminogruppe in der Ebene des Phenylrings liegen. Das entspricht dem bei Anilin beobachteten Verhalten im angeregten Zustand eine maximale Wechselwirkung zwischen dem freien Elektronenpaar der Aminogruppe und dem Phenylring zu erzielen (planare Konformation der Aminogruppe [137, 148]).

Aufgrund der im angeregten Zustand und im Grundzustand verschiedenen Struktur ist auch die Oszillatorstärke der Übergänge $^1A \rightarrow ^1L_b$ bei NM7 und vor allem bei NM8 im Vergleich zu NM5 und NM6 deutlich reduziert (Abb. 4.37). Eine durch zunehmende Verdrillung hervorgerufene Abnahme der Oszillatorstärke des L_b -Übergangs tritt ebenfalls in der Reihe der *ortho*-substituierten *N,N*-Dimethylaniline mit den Substituenten $R = \text{H}$, Methyl und *tert.*-Butyl in *ortho*-Stellung auf [149].

4.2.3 Dipolmomente

Die Kenntnis der Dipolmomente des elektronischen Grundzustands sowie des elektronisch angeregten Zustands ist von Bedeutung bei der Untersuchung der intramolekularen Ladungsübertragung. Die Größe des Dipolmoments gestattet u. a. Aussagen über die elektronische Wechselwirkung zwischen Donor und Akzeptor.

Dipolmomente im Grundzustand

Die experimentelle Bestimmung der Dipolmomente des elektronischen Grundzustands μ_g der untersuchten Verbindungen (μ bezeichnet im folgenden stets den Betrag des Dipolmoments) erfolgte durch elektrooptische Messungen in 1,4-Dioxan bei 25°C (Kap. 3.5). Zusätzlich wurden die Dipolmomente μ_g mit dem HF-SCF Verfahren berechnet [141]. In Tabelle 4.11 ist neben den Dipolmomenten von NMC5-NMC8 und NME5-NME7 auch das Dipolmoment von DMABN aufgeführt.

Die Dipolmomente der untersuchten Aminobenzonitrile DMABN und NMC5-NMC8 sind wesentlich größer als die der Aminobenzoesäureethylester NME5-NME7. Dies beruht auf den unterschiedlichen Dipolmomenten der Akzeptorgruppen Benzonitril ($\mu_g = 4.0$ D) und Benzooesäureethylester ($\mu_g = 1.95$ D) [151].

Der für DMABN ermittelte Wert von 6.6 D [33] steht in Übereinstimmung mit den Messungen anderer Autoren [150-152], allerdings werden auch Werte von 5.6 D [153] und 7.6 D [14] angegeben. Mittels eines Verfahrens, welches Messungen bei äußerst geringen Konzentrationen (0.1-5 mmol) ermöglicht, wurde von Liu und Kauffman kürzlich das Dipolmoment μ_g von DMABN zu 6.95 D bestimmt [154]. Es konnte gezeigt werden, daß bei Verwendung höherer Konzentrationen das Dipolmoment geringfügig zu kleineren Werten hin verfälscht wird.

	DMABN	NMC5	NMC6	NMC7	NMC8	NME5	NME6	NME7
$\mu_g(\text{exp}) / \text{D}$	6.6	— ^{a)}	6.7	— ^{a)}	— ^{a)}	3.5	— ^{a)}	3.2
$\mu_g(\text{calc}) / \text{D}$	6.4	6.9	7.2	6.3	5.6 ^{b)}	3.5	3.9	3.1

Tab. 4.11: Experimentell bestimmte ($\mu_g(\text{calc})$) und berechnete Dipolmomente ($\mu_g(\text{exp})$) von DMABN, NMC5-NMC8 und NME5-NME7 im elektronischen Grundzustand. Zur Berechnung wurden die Basissätze 6-31G* für Aminobenzonitrile und 3-21G für Aminobenzoesäureethylester verwendet.

a) Aufgrund nur in begrenzter Menge zur Verfügung stehender Substanz, konnte eine experimentelle Bestimmung des Dipolmoments nicht durchgeführt werden.

b) Basissatz 3-21G.

Die Dipolmomente von in *para*-Stellung mit einer Akzeptorgruppe substituierten N,N-Dialkylanilinen werden wesentlich durch die elektronische Wechselwirkung zwischen Aminogruppe und Akzeptorgruppe bestimmt. Aus *ab initio* Berechnungen des Grundzustands von NMC5 und NMC6, sowie den Kristallstrukturuntersuchungen der entsprechenden ethylsubstituierten Verbindungen NEC5 und NEC6 (Kap. 4.2.1) geht hervor, daß die Hybridisierung des Aminostickstoffs überwiegend sp^2 -Charakter besitzt und die Verdrillung der Aminogruppe gegenüber der Ebene des Phenylrings gering ist. Somit ist bei diesen Verbindungen von einer starken Wechselwirkung von Donor- und Akzeptorgruppe auszugehen. Die Dipolmomente des Grundzustands der Aminobenzonitrile NMC5 und NMC6 betragen ca. 7 D, die der Aminobenzoesäureester NME5 und NME6 3.5 - 4 D.

Bei den sieben- und achtegliedrigen Ringverbindungen NMC7, NMC8 und NME7 sind im Grundzustand die Substituenten am Aminostickstoff gegenüber der Ebene des Phenylrings verdrillt (Kap. 4.2.7), was zu einer teilweisen Entkopplung des freien Elektronenpaares des Stickstoffs vom Phenylring führt. Dadurch resultieren im Vergleich zu den Fünf- und Sechsringen die kleineren Dipolmomente von 6.3 D (NMC7), 5.6 D (NMC8) und 3.1 D (NME7).

Solvatochromie

Die Bestimmung der Dipolmomente angeregter Zustände aus der Verschiebung der Energie der Absorptions- und Fluoreszenzmaxima als Funktion der Lösungsmittelpolarität wird als Solvatochromie bezeichnet. Die relevanten Gleichungen wurden von Ooshika [155], Lippert [156] und Mataga [157] abgeleitet und später u.a. von Liptay [158] hinsichtlich Polarisierbarkeit und Dispersionseffekten verfeinert. Die solvatochromische Verschiebung ist durch folgende Gleichungen gegeben:

$$\tilde{\nu}_{\text{abs}} = -\frac{2}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot h \cdot c \cdot a^3} \cdot \mu_g \cdot (\mu_e^{\text{FC}} - \mu_g) \cdot \Delta f + \text{const} \quad (4.29)$$

$$\tilde{\nu}_{\text{abs}} = m_{\text{abs}} \cdot \Delta f + \text{const} \quad (4.30)$$

$$\tilde{\nu}_{\text{flu}} = -\frac{2}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot h \cdot c \cdot a^3} \cdot \mu_e \cdot (\mu_e - \mu_g^{\text{FC}}) \cdot \Delta f + \text{const}' \quad (4.31)$$

$$\tilde{\nu}_{\text{flu}} = m_{\text{flu}} \cdot \Delta f + \text{const}' \quad (4.32)$$

In Gl. (4.29) und (4.31) bezeichnen $\tilde{\nu}_{\text{abs}}$ die Energie des Maximums der Absorptionsbande des Übergangs $S_0 \rightarrow S_1$, $\tilde{\nu}_{\text{flu}}$ die Energie des Maximums der Emissionsbande des Übergangs $S_1 \rightarrow S_0$, a steht für den Onsager Radius [159], μ_g und μ_e bezeichnen die Dipolmomente des

relaxierten Grundzustands bzw. des relaxierten angeregten Zustands und μ_g^{FC} bzw. μ_e^{FC} die Dipolmomente der jeweiligen Franck-Condon Zustände.

Der Parameter Δf kennzeichnet die Polarität des Lösungsmittels und ist durch die relative Dielektrizitätskonstante ϵ und den Brechungsindex n des Lösungsmittels nach Gl. (4.33) definiert:

$$\Delta f = f - f' = \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} \cdot \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \quad (4.33)$$

Wenn der emittierende Zustand nicht direkt durch Lichtanregung aus dem Grundzustand besetzt wird, ist als Polaritätsparameter die in Gl. (4.34) angegebene Beziehung zu verwenden [33]:

$$\Delta f = f - \frac{1}{2}f' = \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} - \frac{1}{2} \cdot \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \quad (4.34)$$

Die Berechnung der Dipolmomente nach Gl. (4.30) und (4.32) setzt voraus, daß die Dipolmomente selbst unabhängig von der Lösungsmittelpolarität sind und damit als Konstanten in Gl. (4.29) und (4.31) eingehen. Da die experimentelle Bestimmung von μ_g^{FC} schwierig ist nimmt man weiterhin an, daß sich μ_g^{FC} nicht wesentlich vom Dipolmoment μ_g des relaxierten Grundzustands unterscheidet und deshalb in Gl. (4.31) durch μ_g ersetzt werden kann.

Die Berechnung absoluter Dipolmomente μ_e^{FC} und μ_e aus den entsprechenden Geradensteigungen m_{abs} und m_{flu} nach Gl. (4.30) und (4.32) wird hauptsächlich durch die Unsicherheit bei der Angabe des Onsager Radius a erschwert. Der Onsager Radius läßt sich beispielsweise aus den Dimensionen des Moleküls unter Berücksichtigung der van der Waals Radii berechnen [142] oder aus molarer Masse und Avogadrozahl bei Kenntnis der Dichte bestimmen^{*)}. Beide Methoden lieferten bei den untersuchten Molekülen nahezu identische Werte für a , so daß im folgenden nur die aus der molaren Masse berechneten Radii angegeben sind. Eine weitere Möglichkeit ist die Bestimmung der Dipolmomente relativ zu einem verwandten Molekül mit bekanntem Dipolmoment μ_e [160].

Franck-Condon Dipolmomente μ_e^{FC}

Die Absorptionsspektren der untersuchten Moleküle setzen sich aus zwei überlagerten Banden zusammen, die als L_b - und L_a -Bande^{**)} bezeichnet werden (Kap. 4.2.5, [3, 161]).

^{*)} Die Dichte wird mit 1.0 g/cm³ angenommen [160].

^{**)} Bei den untersuchten Verbindungen handelt es sich um dreifachsubstituierte Benzole. Eine Bezeichnung der angeregten Zustände S_1 und S_2 als 1L_b und 1L_a im Sinne von Platt [3] ist problematisch, da davon auszugehen ist, daß die Zustände durch die asymmetrische Substitution stark gemischt sind. Infolgedessen stehen die Übergangsdipolmomente nicht mehr senkrecht aufeinander. Trotzdem hat es sich in der Diskussion als sinnvoll erwiesen an der Notation von Platt

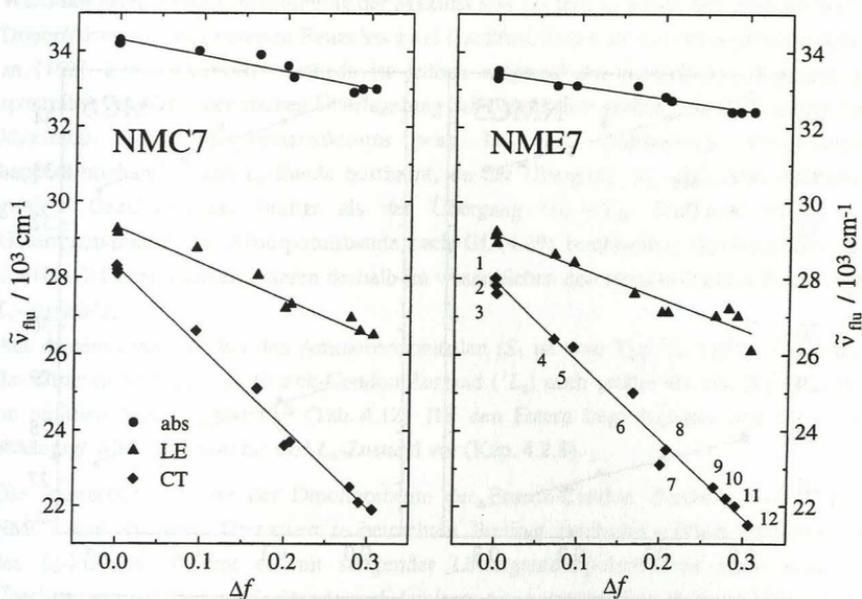


Abb. 4.38: Auftragung der Absorptions- (abs) und Fluoreszenzmaxima von LE- und CT-Emission der Verbindungen NMC7 und NME7 gegen $\Delta f = f - f'$. Zur Berechnung von $m_{flu}(CT)$ wurde als Polaritätsparameter $\Delta f = f - 1/2 f'$ verwendet (siehe [33]).

1 n-Pentan, 2 n-Heptan, 3 Cyclohexan, 4 Di(n-pentyl)ether, 5 Di(n-butyl)ether, 6 Diethylether, 7 Ethylacetat, 8 Tetrahydrofuran, 9 Valeronitril, 10 Butyronitril, 11 Propionitril, 12 Acetonitril.

	a / pm	m_{abs} / 10^3 cm^{-1}	$m_{\text{flu}} / 10^3 \text{ cm}^{-1}$		μ_g / D	μ_e^{FC} / D	μ_e^{LE} / D	μ_e^{CT} / D
			LE	CT				
NMC5	397.3	-5.00	-4.48	—	6.9 ^{a)}	11.4	9.8	—
NMC6	408.7	-6.30	-5.52	—	6.7 ^{b)}	13.1	10.3	—
NMC7	419.5	-4.28	-9.01	-21.46	6.3 ^{a)}	11.3	11.9	16.1
NME5	433.3	-3.59	-5.18	—	3.5 ^{b)}	11.8	8.5	—
NME6	443.0	-2.96	-6.58	—	3.9 ^{a)}	10.5	9.7	—
NME7	452.2	-3.42	-8.24	-20.97	3.2 ^{b)}	13.0	10.5	15.6

Tab. 4.12: Dipolmomente von NMC5-NMC7 und NME5-NME7 aus Solvatochromie. m_{abs} und m_{flu} : Steigung der linearen Regression nach Gl. (4.29) und (4.31), a : Onsager Radius, μ_g : Grundzustandsdipolmoment, μ_e^{FC} : Dipolmoment des Franck-Condon Zustands, μ_e^{LE} und μ_e^{CT} : Dipolmomente der relaxierten elektronisch angeregten Zustände LE und CT.

^{a)} experimentell bestimmt (Tab. 4.11).

^{b)} berechnet (Tab. 4.11).

festzuhalten, auch wenn es sich bei der Bezeichnung 1L_b bzw. 1L_a nicht mehr um reine L_b - bzw. L_a -Zustände handelt.

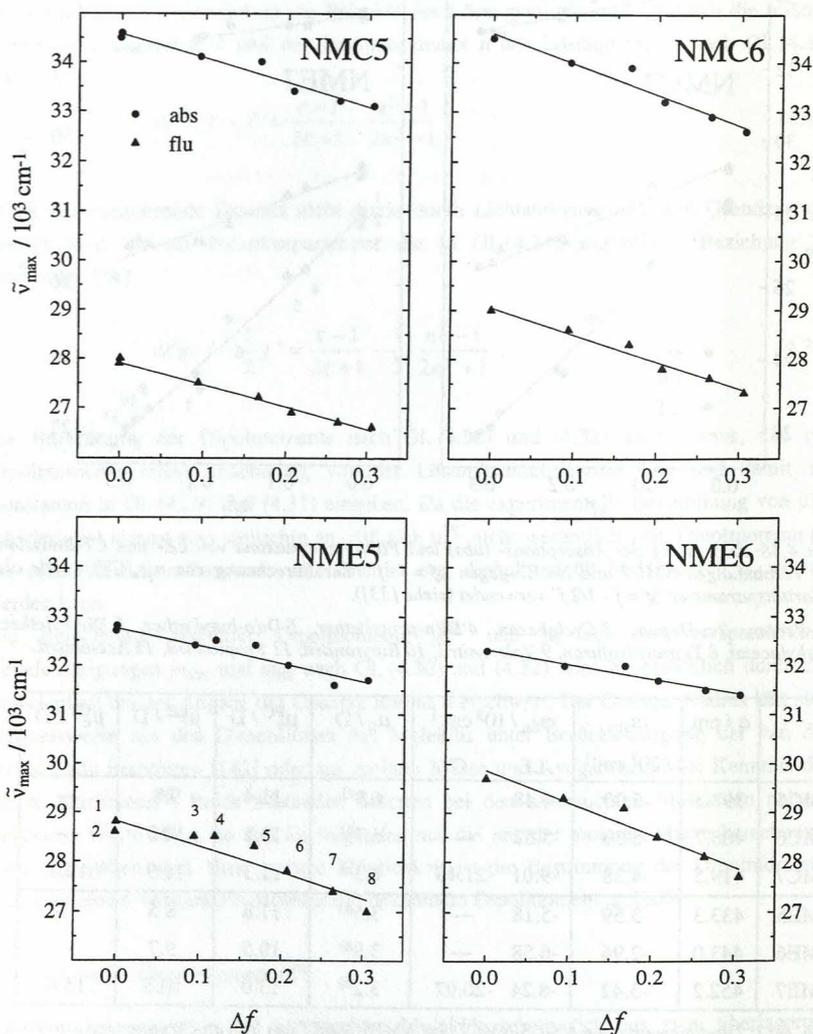


Abb. 4.39: Auftragung der Absorptions- (abs) und Fluoreszenzmaxima (flu) $\tilde{\nu}_{max}$ der Verbindungen NMC5, NMC6, NME5 und NME6 gegen Δf (Ergebnisse der linearen Regression nach Gl. (4.29) und (4.31) siehe Tab. 4.12).

1 *n*-Heptan, 2 Cyclohexan, 3 Di(*n*-butyl)ether, 4 Di(*n*-propyl)ether, 5 Diethylether, 6 Tetrahydrofuran, 7 Valeronitril, 8 Acetonitril.

Wermuth paßte zwecks Bestimmung der Maxima von L_b - und L_a -Bande bei einer Reihe von Donor/Akzeptor-substituierten Benzolen zwei Gaußfunktionen an das Absorptionsspektrum an [162]. Die verwendete Methode ist jedoch aufgrund der mangelnden Kenntnis der spektralen Form und der starken Überlagerung der Banden mit großen Fehlern behaftet. Das Maximum des Absorptionsspektrums wird bei den untersuchten Verbindungen hauptsächlich durch die L_a -Bande bestimmt, da der Übergang ${}^1A_1 \rightarrow {}^1L_a$ eine wesentlich größere Oszillatorstärke besitzt als der Übergang ${}^1A_1 \rightarrow {}^1L_b$. Die hier mittels des Gesamtmaximums der Absorptionsbande nach Gl. (4.29) bestimmten Dipolmomente μ_e^{FC} von 11-12 Debye charakterisieren deshalb im wesentlichen den Franck-Condon Zustand des L_a -Zustands.

Aus diesem Grund ist bei den Aminobenzonitrilen (S_1 ist vom Typ 1L_b [161], Kap. 4.2.5) das Dipolmoment μ_e^{FC} im Franck-Condon Zustand (1L_a) auch größer als das Dipolmoment im emittierenden Zustand μ_e^{LE} (Tab. 4.12). Bei den Estern liegt dagegen eine polaritätsabhängige Mischung von L_b - und L_a -Zustand vor (Kap. 4.2.8).

Die angegebenen Werte der Dipolmomente der Franck-Condon Zustände von NMC5-NMC7 sind als oberer Grenzwert zu betrachten. Bedingt durch das größere Dipolmoment des L_a -Zustands kommt es mit steigender Lösungsmittelpolarität zu einer stärkeren Überlagerung der L_a - und L_b -Bande und damit zu einer zusätzlichen Rotverschiebung des Gesamtmaximums. Bei NMC5 und NMC6 resultiert insgesamt sogar eine negative Stokesverschiebung (vgl. Tab. 4.12 m_{abs} und m_{flu}).

Die Überlagerung der Übergänge ${}^1A_1 \rightarrow {}^1L_b$ und ${}^1A_1 \rightarrow {}^1L_a$ im Absorptionsspektrum erschwert Aussagen aus solvatochromischen Absorptionsmessungen und hat bei anderen Aminobenzonitrilen wie zum Beispiel DMABN zu großen Unterschieden der mittels TRMC und Solvatochromie bestimmten Dipolmomente μ_e^{LE} geführt [1, 2, 33, 44].

Dipolmomente μ_e^{LE} der Verbindungen NMC5, NMC6, NME5 und NME6

Die Dipolmomente μ_e^{LE} der fünf- und sechsgliedrigen Ringverbindungen betragen 9-11 D, wobei die Ester etwas kleinere Dipolmomente aufweisen (Tab. 4.12). Somit ist der Betrag der Ladungsverschiebung bei allen untersuchten Verbindungen im elektronisch angeregten Zustand deutlich größer als im Grundzustand.

Die Differenz der Dipolmomente in S_0 und S_1 ist bei den Estern größer als bei den entsprechenden Cyanoverbindungen. Als Ursache können die unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften des ersten angeregten Zustands bei Estern und Nitrilen angeführt werden. Während es sich bei den Nitrilen um einen L_b -Zustand handelt, liegt bei den Estern NME5 und NME6 eine polaritätsabhängige Mischung von L_a - und L_b -Zustand vor (Kap. 4.2.8 und [21]).

Die Ladungsverschiebung im angeregten Zustand ist jedoch nicht als LE \rightarrow CT Reaktion nach Schema 1 (Seite 20) zu interpretieren. Bei den fünf- und sechsgliedrigen Ringverbindungen wird im Gegensatz zu dual fluoreszierenden Substanzen in photostationären

Fluoreszenzmessungen keine zusätzliche rotverschobene Emissionsbande beobachtet und auch aus zeitaufgelösten Fluoreszenzmessungen ergeben sich keine Hinweise auf eine ICT-Reaktion (siehe Kap. 4.2.5, 4.2.8 und [163]).

Untersuchungen an der verwandten ethylsubstituierten Verbindung 1-Ethylindolin-5-carbonsäureethylester (NEE5) mittels Solvatochromie und Elektrochromie (EOEM) zeigen ebenso, daß keine Ladungsübertragungsreaktion $LE \rightarrow CT$ im angeregten Zustand stattfindet [20, 162, 164]. Die Verbindungen NMC5, NMC6 sowie NME5 und NME6 können daher als Modellsubstanzen für den LE-Zustand dual fluoreszierender Substanzen verwendet werden.

Dipolmomente μ_e^{LE} und μ_e^{CT} der Verbindungen NMC7 und NME7

Bei NMC7 und NME7 beobachtet man im Gegensatz zu NMC5 und NMC6 bzw. NME5 und NME6 im photostationären Fluoreszenzspektrum eine mit der Lösungsmittelpolarität stark rotverschobene Fluoreszenzbande (Kap. 4.2.6, 4.2.9 und [165]), die aus den überlagerten Emissionen aus lokal angeregtem Zustand (LE-Zustand) und Ladungsübertragungszustand (CT-Zustand) besteht. Bei diesen Verbindungen wird deshalb im folgenden zwischen μ_e^{LE} und μ_e^{CT} unterschieden.

Die Größe der Dipolmomente μ_e^{LE} der LE-Zustände von NMC7 und NME7 (11.9 D bzw. 10.5 D) ist charakteristisch für den LE-Zustand dual fluoreszierender Substanzen, wie beispielsweise DMABN oder DEABN [33]. Sie entsprechen den Dipolmomenten der Verbindungen bei denen keine intramolekulare Ladungsübertragungsreaktion $LE \rightarrow CT$ auftritt (siehe oben). Demnach ist anzunehmen, daß die elektronischen Strukturen von LE-Zustand und erstem angeregtem Zustand der Modellverbindungen ähnlich sind.

Für den CT-Zustand erhält man deutlich höhere Dipolmomente μ_e^{CT} von 16.1 D und 15.6 D (Tab. 4.12). Der Betrag der Ladungsverschiebung im CT-Zustand ist unabhängig von der Akzeptorgruppe, die Dipolmomente μ_e^{CT} von NMC7 und NME7 sind etwa gleich groß. Daraus wird geschlossen, daß auch die Struktur der Donorgruppe dieser Verbindungen im angeregten Zustand identisch ist.

Dipolmomente μ_e^{CT} von ca. 16 Debye werden auch bei anderen Aminobenzonitrilen und Aminobenzoesäureestern für den Ladungsübertragungszustand gefunden [30, 33, 74].

TRMC-Messungen (TRMC, Time Resolved Microwave Conductivity)

TRMC-Messungen wurden in Cyclohexan, Benzol und 1,4-Dioxan durchgeführt. Messungen in polaren Lösungsmitteln sind mit dieser Methode nicht möglich. Die Wahl der genannten Lösungsmittel ermöglicht aber eine ausreichende Variation der effektiven Lösungsmittelpolarität. Somit können auch Einflüsse der Polarität auf das Dipolmoment im angeregten Zustand diskutiert werden.

Mittels TRMC-Messungen ist der Betrag des Gesamtdipolmoments μ_e^{ges} einer Verbindung bestimmbar. Werden mehrere elektronische Zustände mit unterschiedlichem Dipolmoment populierte, ergibt sich das Gesamtdipolmoment als gewichtete Summe der Dipolmomente der einzelnen Zustände.

Bei Verbindungen, die nur eine Emission aus dem ersten elektronisch angeregten Zustand S_1 aufweisen, entspricht das Dipolmoment des angeregten Zustands μ_e^{LE} demzufolge dem Gesamtdipolmoment μ_e^{ges} . Liegt wie bei NMC7 ein lokal angeregter Zustand (LE) im Gleichgewicht mit einem Ladungsübertragungszustand (CT) vor (Kap. 4.2.6), ist die Kenntnis des Besetzungsverhältnisses $[\text{CT}]/[\text{LE}]$ im Gleichgewicht Voraussetzung für die Bestimmung des Dipolmoments des CT-Zustands μ_e^{CT} nach Gl. (4.35) [33].

$$\mu_e^{\text{CT}} = \sqrt{\frac{(\mu_e^{\text{ges}})^2 - (\mu_e^{\text{LE}})^2 \cdot (1 - F_{\text{CT}})}{F_{\text{CT}}}} \quad (4.35)$$

$$F_{\text{CT}} = \frac{[\text{CT}]}{[\text{CT}] + [\text{LE}]} = \frac{1}{1 + [\text{LE}]/[\text{CT}]} \quad (4.36)$$

In Gl. (4.36) stehen $[\text{CT}]$ und $[\text{LE}]$ für die Gleichgewichtskonzentrationen der Moleküle in LE- und CT-Zustand.

Methoden zur Bestimmung von F_{CT}

Das Besetzungsverhältnis $[\text{CT}]/[\text{LE}]$ im Gleichgewicht kann entweder direkt aus den Ratenkonstanten k_a , k_d , und $1/\tau_0'$ nach Gl. (4.37) berechnet werden (Schema 1, Seite 20)

$$\frac{[\text{CT}]}{[\text{LE}]} = \frac{k_a}{k_d + 1/\tau_0'} \quad (4.37)$$

oder ist aus dem Verhältnis der Fluoreszenzquantenausbeuten Φ'/Φ bestimmbar, wenn das Verhältnis der Fluoreszenzstrahlungsraten k_f'/k_f von CT- und LE-Zustand bekannt ist (Gl. 2.36).

$$\frac{\Phi'}{\Phi} = \frac{k_f' [\text{CT}]}{k_f [\text{LE}]} = \frac{k_f'}{k_f} \cdot \frac{k_a}{k_d + 1/\tau_0'} \quad (2.36)$$

Unter Verwendung von Gl. (2.36) erhält man für F_{CT} :

$$F_{\text{CT}} = \frac{1}{1 + \frac{\Phi}{\Phi'} \frac{k_f'}{k_f}} \quad (4.38)$$

Das Verhältnis der Fluoreszenzquantenausbeuten Φ'/Φ wird dem Flächenverhältnis der Emissionbanden von LE- und CT-Zustand im Fluoreszenzspektrum entnommen.

Einfluß von k'_f/k_f und Φ'/Φ

Der Einfluß des aus der Bestimmung von Φ'/Φ resultierenden Fehlers auf den Wert von μ_e^{CT} sinkt mit steigendem F_{CT} . Für $F_{CT} \approx 1$ ist der Beitrag der LE-Emission vernachlässigbar und μ_e^{CT} entspricht näherungsweise dem Gesamtdipolmoment μ_e^{ges} (bei NMC7 beträgt $F_{CT} \approx 0,8$, Tab. 4.14).

Der Quotient k'_f/k_f variiert bei Aminobenzonitrilen nur geringfügig in Abhängigkeit von der Donorgruppe und beträgt im Mittel 0.22 in Diethylether (Tab. 4.22, Kap. 4.2.6). Für NMC7 wurde in diesem Lösungsmittel $k'_f/k_f = 0.49$ aus zeitaufgelösten Fluoreszenzmessungen bestimmt (Kap. 4.2.6). In Cyclohexan und Benzol werden etwas höhere Werte für k'_f/k_f gefunden (beispielsweise beträgt k'_f/k_f bei der Verbindung DDABN 0.45 in Cyclohexan und 0.43 in Benzol [33]).

Der Einfluß von k'_f/k_f auf den Absolutwert des Dipolmoments μ_e^{CT} ist bei NMC7 gering. Eine Erhöhung von k'_f/k_f von 0.22 auf 0.49 bewirkt eine Zunahme von μ_e^{CT} um nur ca. 5% (Tab. 4.14). Auch der Fehler bei der Bestimmung des Quotienten Φ'/Φ beträgt aufgrund des großen Werts von F_{CT} nur etwa 0.1-0.3 D.

Dipolmomente μ_e^{LE}

Die Dipolmomente der elektronisch angeregten Zustände S_1 der fünf- und sechsgliedrigen Ringverbindungen NMC5, NMC6, NEC5 und NEC6 betragen ca. 11 D (Tab. 4.13) und liegen in der Größenordnung der Dipolmomente von Aminobenzonitrilen wie z.B. MABN, bei denen keine Ladungsübertragungsreaktion LE \rightarrow CT auftritt [33].

	μ_e^{ges} / D		
	Cyclohexan	Benzol	1,4-Dioxan
DMABN ^{a)}	9.9	12.2	15.1
DEABN ^{a)}	12.2	14.7	17.1
NMC5	10.9	10.1	11.3
NEC5	10.8	9.9	11.9
NMC6	11.0	10.5	12.0
NEC6	11.7	10.7	12.1
NMC7	15.3	14.4	15.0

Tab. 4.13: Dipolmomente μ_e^{ges} bestimmt mittels TRMC-Messungen.

^{a)} siehe [33].

Der Ersatz der Methylgruppe am Aminostickstoff durch eine Ethylgruppe hat keinen Einfluß auf das Gesamtdipolmoment (vgl. μ_e^{ges} von NMC5 und NEC5 bzw. NMC6 und NEC6). Die Eigenschaften der Donorgruppen dieser Verbindungen werden offensichtlich nicht durch die Methyl- bzw. Ethylgruppe, sondern durch den heterozyklischen Ring bestimmt. Eine Ladungsübertragungsreaktion $\text{LE} \rightarrow \text{CT}$ findet nicht statt.

Dipolmoment μ_e^{CT} von NMC7

Das Gesamtdipolmoment von NMC7 ist mit ca. 15 D deutlich größer als die Dipolmomente μ_e^{LE} von NMC5 und NMC6. Im Gegensatz zu DMABN und DEABN ist μ_e^{ges} im wesentlichen unabhängig vom Lösungsmittel (Tab. 4.13). Dies beruht auf der geringeren Abhängigkeit des Besetzungsverhältnisses $[\text{CT}]/[\text{LE}]$ von der effektiven Lösungsmittelpolarität (Abb. 4.40 und Tab. 4.14). Während bei NMC7 die relative CT-Konzentration F_{CT} in 1,4-Dioxan gegenüber Cyclohexan nur um das 1.2-fache erhöht ist, beträgt die Zunahme bei DMABN das 40-fache [33].

Erkennbar ist der unterschiedliche Einfluß der Lösungsmittelpolarität auch an der Änderung des Verhältnisses der Fluoreszenzquantenausbeuten Φ'/Φ (Abb. 4.40 und Tab. 4.14). Die Abhängigkeit des Quotienten k_f'/k_f von der Lösungsmittelpolarität besitzt dagegen kaum Einfluß auf die relative CT-Konzentration F_{CT} (vgl. F_{CT} berechnet mit $k_f'/k_f = 0.49$ bzw. 0.22, Tab. 4.14).

	Cyclohexan			Benzol			1,4-Dioxan		
	Φ'/Φ	F_{CT}	$\mu_e^{\text{CT}}/\text{D}$	Φ'/Φ	F_{CT}	$\mu_e^{\text{CT}}/\text{D}$	Φ'/Φ	F_{CT}	$\mu_e^{\text{CT}}/\text{D}$
DMABN a)	0.01	0.02	17.0	0.30	0.41	15.1	1.49	0.81	16.1
DEABN a)	0.16	0.26	17.5	2.48	0.85	15.4	8.52	0.96	17.3
NMC7 b)	1.14	0.84	16.0	1.41	0.87	14.9	2.10	0.91	15.4
NMC7 c)	1.14	0.70	16.8	1.41	0.74	15.4	2.10	0.81	15.8

Tab. 4.14: Dipolmomente μ_e^{CT} von DMABN, DEABN und NMC7 in Lösungsmitteln unterschiedlicher effektiver Polarität. Φ'/Φ : Verhältnis der Fluoreszenzquantenausbeuten von CT- und LE-Zustand, F_{CT} : relative CT-Konzentration (Gl. 4.36), μ_e^{CT} : Dipolmoment des CT-Zustands berechnet nach Gl. (4.35). $\Phi'/\Phi(\text{NMC7})$ wurde aus photostationären Messungen bestimmt (Abb. 4.40).

a) k_f'/k_f : 0.35 in 1,4-Dioxan, 0.42 in Benzol, 0.45 in Cyclohexan; $\mu_e^{\text{LE}} = 9.7$ D siehe [33, 87].

b) $k_f'/k_f = 0.22$, $\mu_e^{\text{LE}} = 11.0$ D (siehe Text).

c) $k_f'/k_f = 0.49$, $\mu_e^{\text{LE}} = 11.0$ D (siehe Text).

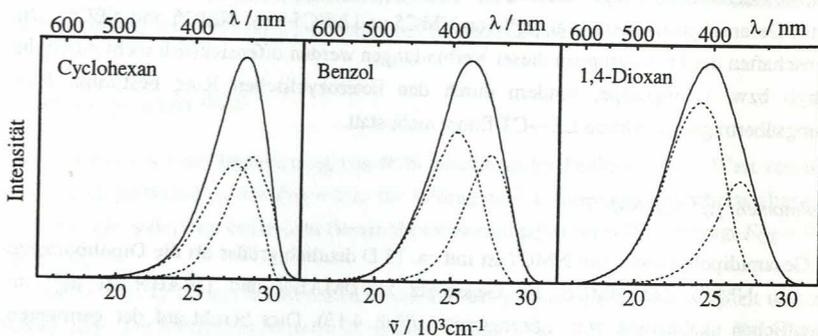


Abb. 4.40: Photostationäre Fluoreszenzspektren von NMC7 in Cyclohexan, Benzol und 1,4-Dioxan bei 25°C. Unterbrochene Linien stellen die mittels der Referenzsubstanz NMC6 (LE) getrennten Emissionen aus LE- und CT-Zustand dar. Anregungswellenlänge 308 nm.

Die berechneten Dipolmomente $\mu_e^{\text{CT}}(\text{NMC7})$ sind unabhängig von der effektiven Lösungsmittelpolarität und betragen ca. 16 D (Tab. 4.14). Zur Berechnung von μ_e^{CT} nach Gl. (4.35) wurde für μ_e^{LE} der Mittelwert der Dipolmomente μ_e^{ges} von NMC5 und NMC6 verwendet ($\mu_e^{\text{LE}} = 11.0$ D).

Dipolmomente zwischen 15 D und 17 D werden auch bei DMABN, DEABN (Tab. 4.14) und einer Vielzahl anderer Aminobenzonitrile für den CT-Zustand gefunden [30, 33, 74]. Aus der nicht vorhandenen linearen Korrelation zwischen dem CT-Emissionsmaximum und den Redoxpotentialen der Donor- und Akzeptorgruppen dieser Verbindungen läßt sich ableiten, daß Donor- und Akzeptorgruppe im angeregten Zustand stark gekoppelt sind [28]. Aufgrund des ähnlichen Dipolmoments von NMC7, ist unter Berücksichtigung der Ergebnisse aus Kap. 4.2.2 (unverdrillte Konformation der Verbindungen NM7 und NM8 im angeregten Zustand) davon auszugehen, daß auch bei NMC7 eine starke Kopplung von Donor- und Akzeptorgruppe vorliegt.

Zusammenfassung

Die Dipolmomente der angeregten Singulettzustände einer Reihe von Aminobenzonitrilen NMCX (X = 5,6,7) bei denen der Aminostickstoff Teil eines unterschiedlich großen heterozyklischen Rings ist, wurden mittels Solvatochromie- und TRMC-Messungen bestimmt. Beide Meßmethoden führen bei den untersuchten Verbindungen im Rahmen der experimentellen Genauigkeit zu den selben Werten für die Dipolmomente μ_e^{LE} und μ_e^{CT} . Weiterhin wurden TRMC-Messungen an den Aminobenzonitrilen NEC5 und NEC6, sowie Solvatochromie-Messungen an den Aminobenzoesäureethylestern NMEX (X = 5,6,7) durchgeführt.

Die Dipolmomente der ersten angeregten Singulettzustände der fünf- und sechsgliedrigen Ringverbindungen betragen 10-11 D bei den Aminobenzonitrilen und durchschnittlich 9 D

bei den Aminobenzoesäureethylestern. Dipolmomente dieser Größenordnung sind charakteristisch für Substanzen bei denen im angeregten Zustand keine Ladungsübertragungsreaktion $LE \rightarrow CT$ stattfindet [33].

Das Gesamtdipolmoment von NMC7 im angeregten Zustand ist deutlich größer und beträgt 15 D. Das große Dipolmoment im angeregten Zustand ist auf das Auftreten einer ICT-Reaktion zurückzuführen. Die photostationären Fluoreszenzspektren von NMC7 und NME7 weisen im Gegensatz zu den fünf- und sechsgliedrigen Ringverbindungen eine zusätzliche, stark rotverschobene Fluoreszenzbande auf, die der Emission aus einem Ladungsübertragungszustand zugeordnet werden kann. Das Dipolmoment des CT-Zustands μ_e^{CT} von NMC7 und NME7 wurde zu 16 D bestimmt.

4.2.4 Polarisation der Fluoreszenz

Photostationäre Fluoreszenz

Bei der Untersuchung von Donor/Akzeptor-substituierten Benzolen ist die Kenntnis des Polarisationsgrads P von Absorption und Fluoreszenz von Interesse (zur Definition von P siehe Kap. 2.2.1). Aus dem Polarisationsgrad lassen sich beispielsweise die Art des Übergangs (${}^1A_1 \rightarrow {}^1L_a$, bzw. ${}^1A_1 \rightarrow {}^1L_b$) oder der Winkel zwischen Absorptions- und Emissionsübergangsdipolmoment ermitteln [54, 166].

Zur Bestimmung des Polarisationsgrads mittels Absorptionsmessungen ist es notwendig, die Moleküle räumlich *geordnet* zu fixieren, was durch Aufbringen der Moleküle auf einen polymeren Träger oder durch Messungen an Kristallen möglich ist [167-169].

Bei Fluoreszenzmessungen ist es dagegen ausreichend, die Rotationszeit der Moleküle soweit zu verlangsamen, daß sie wesentlich größer wird als die Fluoreszenzlebensdauer. Unter diesen Bedingungen tragen die Molekülbewegungen nicht mehr zur Depolarisation der Fluoreszenz bei (Kap. 2.2.1). Neben den bereits genannten Möglichkeiten kommt auch das Einfrieren der Moleküle in transparenten Gläsern oder die Verwendung hochviskoser Lösungsmittel in Frage. Bei den vorliegenden Untersuchungen wurden Lösungen von Ethanol und EPA (Diethylether, Isopentan, Ethanol im Verhältnis 5:5:2) bei 77 K und 128 K verwendet.

DMABN

Die Polarisation der ersten Absorptionsbande von DMABN wurde bereits 1961 von Lippert untersucht [2]. Der Polarisationsgrad ist über den größten Teil der Bande konstant und beträgt etwa 0.25, fällt aber an der roten Flanke der Absorptionsbande stark ab. In der LE-Fluoreszenzbande findet man ein spiegelbildliches Verhalten. Die Polarisation beträgt etwa 0.25 über den Großteil der Bande und fällt an der blauen Flanke ab. In der CT-Bande ist P dagegen konstant und beträgt ca. 0.35 [30]. Ein solcher Verlauf des Polarisationsgrads in LE- und CT-Bande wird auch bei einer Vielzahl anderer Aminobenzonitrile beobachtet [30, 162].

Die uneinheitliche Polarisation der Absorptionsbande beruht auf der Überlagerung von zwei Banden unterschiedlicher Polarisation (Übergänge ${}^1A_1 \rightarrow {}^1L_b$ und ${}^1A_1 \rightarrow {}^1L_a$), welche bei Aminobenzonitrilen und anderen Donor/Akzeptor-substituierten Benzolen auftritt [161]. Die energetische Lage der Zustände ($S_1({}^1L_b)$ und $S_2({}^1L_a)$ bzw. $S_1({}^1L_a)$ und $S_2({}^1L_b)$), sowie der Energieabstand zwischen S_1 und S_2 ist von den Substituenten und dem verwendeten Lösungsmittel abhängig [19, 74, 162].

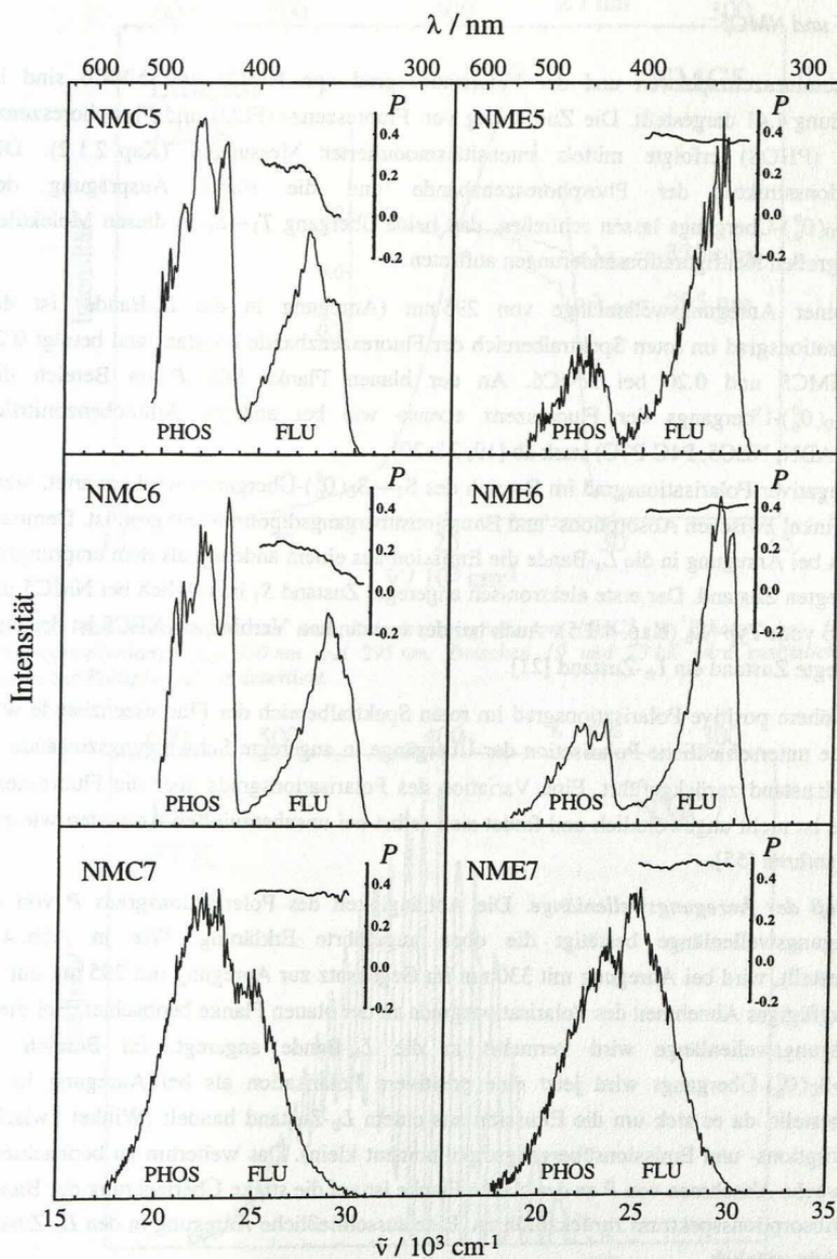


Abb. 4.41: Lumineszenzspektren und Polarisationsgrad von NMCX und NMEX ($X = 5-7$) bei 77 K in EPA (PHOS: Phosphoreszenz, FLU: Fluoreszenz). Anregungswellenlänge NMCX: 295 nm, NMEX: 300 nm.

NMC5 und NMC6

Die Lumineszenzspektren und der Polarisationsgrad von NMC5 und NMC6 sind in Abbildung 4.41 dargestellt. Die Zuordnung von Fluoreszenz- (FLU) und Phosphoreszenzbande (PHOS) erfolgte mittels intensitätsmodulierter Messungen (Kap. 2.1.2). Die Vibrationsstruktur der Phosphoreszenzbande und die starke Ausprägung des $T_1 \rightarrow S_0(0_0^0)$ -Übergangs lassen schließen, daß beim Übergang $T_1 \rightarrow S_0$ in diesen Molekülen keine großen Konfigurationsänderungen auftreten.

Bei einer Anregungswellenlänge von 295 nm (Anregung in die L_a -Bande) ist der Polarisationsgrad im roten Spektralbereich der Fluoreszenzbande konstant und beträgt 0.24 bei NMC5 und 0.20 bei NMC6. An der blauen Flanke fällt P im Bereich des $S_1 \rightarrow S_0(0_0^0)$ -Übergangs der Fluoreszenz ebenso wie bei anderen Aminobenzonitrilen (z. B. ABN, NEC5, P4C-P7C) stark ab [19, 21, 30].

Ein negativer Polarisationsgrad im Bereich des $S_1 \rightarrow S_0(0_0^0)$ -Übergangs wird erwartet, wenn der Winkel zwischen Absorptions- und Emissionsübergangsdipolmoment groß ist. Demnach erfolgt bei Anregung in die L_a -Bande die Emission aus einem anderem als dem ursprünglich angeregten Zustand. Der erste elektronisch angeregte Zustand S_1 ist folglich bei NMC5 und NMC6 vom Typ 1L_b (Kap. 4.2.5). Auch bei der verwandten Verbindung NEC5 ist der erste angeregte Zustand ein L_b -Zustand [21].

Der höhere positive Polarisationsgrad im roten Spektralbereich der Fluoreszenzbande wird auf die unterschiedliche Polarisation der Übergänge in angeregte Schwingungszustände im Grundzustand zurückgeführt. Eine Variation des Polarisationsgrads über die Fluoreszenzbande ist nicht ungewöhnlich und findet sich selbst bei unsubstituierten Aromaten wie z.B. Phenanthren [55].

Einfluß der Anregungswellenlänge. Die Abhängigkeit des Polarisationsgrads P von der Anregungswellenlänge bestätigt die oben angeführte Erklärung. Wie in Abb. 4.42 dargestellt, wird bei Anregung mit 330 nm im Gegensatz zur Anregung mit 295 nm nur ein geringfügiges Abnehmen des Polarisationsgrads an der blauen Flanke beobachtet. Bei dieser Anregungswellenlänge wird vermehrt in die L_b -Bande angeregt. Im Bereich des $S_1 \rightarrow S_0(0_0^0)$ -Übergangs wird jetzt eine positivere Polarisation als bei Anregung in 1L_a festgestellt, da es sich um die Emission aus einem L_b -Zustand handelt (Winkel zwischen Absorptions- und Emissionsübergangsdipolmoment klein). Das weiterhin zu beobachtende schwache Abnehmen von P an der blauen Flanke ist auf die starke Überlagerung der Banden im Absorptionsspektrum zurückzuführen. Eine ausschließliche Anregung in den L_b -Zustand ist nicht möglich.

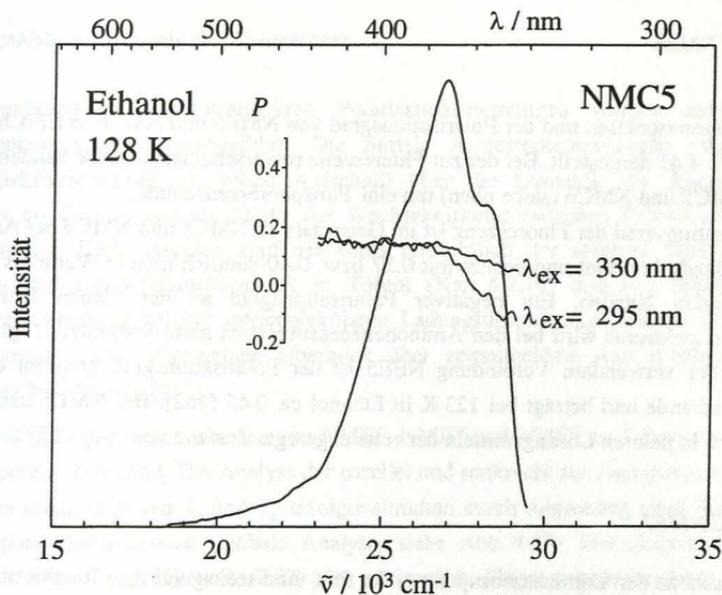


Abb. 4.42: Lumineszenzspektrum und Polarisationsgrad von NMC5 in Ethanol bei 128 K. Anregungswellenlänge λ_{ex} 330 nm und 295 nm. Zwischen 19 und 23 kK wird zusätzlich zur Fluoreszenz Phosphoreszenz detektiert.

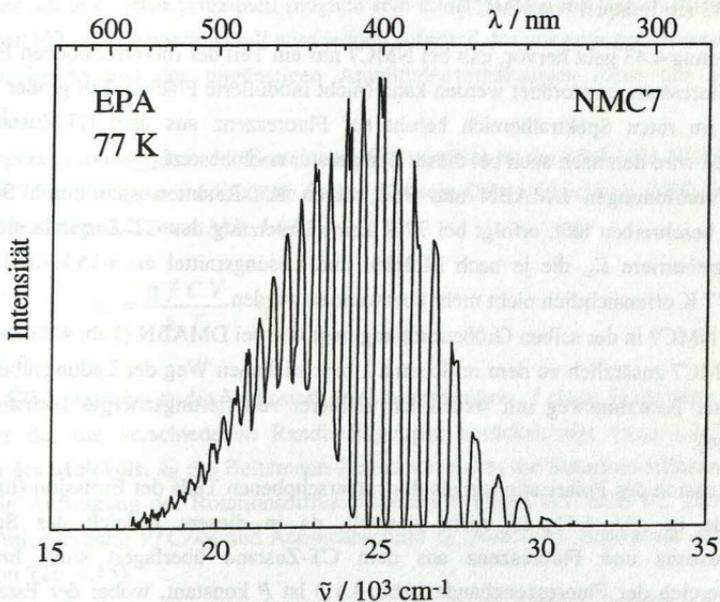


Abb. 4.43: Lumineszenzspektrum von NMC7 in EPA bei 77 K mit intensitätsmodulierter Anregung. Anregungswellenlänge 295 nm, vertikale Anregung und vertikale Detektion.

NME5 und NME6

Die Fluoreszenzspektren und der Polarisationsgrad von NME5 und NME6 in EPA bei 77 K sind in Abb. 4.41 dargestellt. Bei der zur Fluoreszenz rotverschobenen Bande handelt es sich wie bei NMC5 und NMC6 (siehe oben) um eine Phosphoreszenzbande.

Der Polarisationsgrad der Fluoreszenz ist im Gegensatz zu NMC5 und NMC6 bei Anregung in die L_a -Bande konstant und besitzt mit 0.37 bzw. 0.40 deutlich höhere Werte als bei den entsprechenden Nitrilen. Ein negativer Polarisationsgrad an der blauen Flanke des Fluoreszenzspektrums wird bei den Aminobenzoessäureestern nicht festgestellt (vgl. [170]). Auch bei der verwandten Verbindung NEE5 ist der Polarisationsgrad konstant über die Fluoreszenzbande und beträgt bei 123 K in Ethanol ca. 0.45 [162]. Bei NME5 und NME6 ist demnach in polaren Lösungsmitteln der erste angeregte Zustand vom Typ 1L_a .

NMC7 und NME7

Im Gegensatz zu den Lumineszenzspektren der fünf- und sechsgliedrigen Ringverbindungen NMCY und NMEY (Y = 5, 6), sind die Fluoreszenz- und Phosphoreszenzbanden im Lumineszenzspektrum von NMC7 und NME7 bei 77 K in EPA stark überlagert (Abb. 4.41). Die Trennung der Banden ist mittels intensitätsmodulierter Messungen möglich (dargestellt in Abb. 4.43 am Beispiel von NMC7).

Aus Abbildung 4.43 geht hervor, daß bei NMC7 nur ein Teil der rotverschobenen Emission der Phosphoreszenz zugeordnet werden kann (nicht modulierte Fläche). Ein großer Teil der Emission im roten Spektralbereich beruht auf Fluoreszenz aus dem CT-Zustand. Der CT-Zustand wird demnach auch bei dieser Temperatur noch besetzt.

Bei den Verbindungen DMABN und P6C, deren ICT-Reaktion sich durch Schema 1 (Seite 20) beschreiben läßt, erfolgt bei 77 K keine Besetzung des CT-Zustands mehr [30]. Die Energiebarriere E_a , die je nach Molekül und Lösungsmittel ca. 5-15 kJ/mol beträgt, kann bei 77 K offensichtlich nicht mehr überwunden werden.

Da E_a bei NMC7 in der selben Größenordnung liegt wie bei DMABN (Tab. 4.23 Seite 157), muß in NMC7 zusätzlich zu dem in Schema 1 beschriebenen Weg der Ladungsübertragung ein weiterer Reaktionsweg mit wesentlich kleinerer Aktivierungsenergie vorhanden sein (Kap. 4.2.6).

Eine Diskussion des Polarisationsgrads des rotverschobenen Teils der Emission (linker Teil der Bande in Abb. 4.41) ist nicht sinnvoll, da in diesem Bereich des Spektrums Phosphoreszenz und Fluoreszenz aus dem CT-Zustand überlagert sind. Im blauen Spektralbereich der Fluoreszenzbande (Abb. 4.41) ist P konstant, wobei der Ester NME7 einen höheren Polarisationsgrad aufweist als die Cyanoverbindung NMC7 (vgl. P von NMEY und NMCY mit Y = 5, 6).

Zeitaufgelöste Anisotropie der Fluoreszenz

In Erweiterung der photostationären Polarisationsmessungen wurden zeitaufgelöste Anisotropiemessungen durchgeführt. Die mittels Anisotropiemessungen zugänglichen Rotationsdiffusionszeiten τ_r geben Aufschluß über die Dynamik der Rotation eines Moleküls als Ganzes und die Stärke der Wechselwirkung zwischen Probenmolekül und Lösungsmittel. Diese Aspekte sind besonders hinsichtlich der späteren Diskussion der Molekül- und Lösungsmitteldynamik in Toluol (Kap. 4.2.10) und des Einflusses der Lösungsmittelreibung bei der intramolekularen Ladungsübertragungsreaktion (Kap. 4.1.2) von Interesse. Einen allgemeinen Überblick über zeitaufgelöste Anisotropiemessungen findet man bei Fleming [171].

Rotationsdiffusionszeiten τ_r wurden von NME5, NME7 und NMC7 in Toluol als Funktion der Temperatur bestimmt. Die Analyse der parallel und senkrecht zur Anregung detektierten Fluoreszenzabklingkurven I_{\parallel} und I_{\perp} erfolgte simultan durch Anpassung einer Summe von zwei Exponentialfunktionen (globale Analyse, siehe Abb. 4.45). Die Zeitkonstante $1/\tau_1$ entspricht nach Gl. (2.51) und (2.52) der reziproken Fluoreszenzlebensdauer $1/\tau$, die Zeitkonstante $1/\tau_2$ entspricht $1/\tau_r + 1/\tau$. Der zweifachexponentiellen Beschreibung der Abklingkurven zufolge beobachtet man nur eine Rotationsdiffusionszeit, die Anisotropieabklingkurven nach Gl. (2.54) sind einfachexponentiell. Bei asymmetrischen Molekülen sollte es zwar prinzipiell möglich sein mehr als eine Rotationsdiffusionszeit zu detektieren [67, 171], experimentell wird jedoch aufgrund des nur geringen Unterschieds der einzelnen Zeiten und des ungünstigen Amplitudenverhältnisses meist nur einen Zeit gefunden.

Die Temperaturabhängigkeit der Rotationsdiffusionszeiten τ_r der Moleküle NME5, NME7 und NMC7 ist durch die modifizierte Stokes-Einstein-Debye-Gleichung (SED-Gleichung) beschreibbar (Kap. 2.2.2 und Abb. 4.44).

$$\tau_r = \frac{\eta f C V}{k_B T} + \tau_0 \quad (2.57)$$

In Gl. (2.57) bezeichnet η die Viskosität des Lösungsmittels, f einen Formfaktor, C einen Parameter der die verschiedenen Randbedingungen berücksichtigt (Kap. 2.2.2), V das Volumen des Moleküls, k_B die Boltzmann-Konstante und τ_0 die Rotationsdiffusionszeit bei $\eta = 0$. Die Auftragung der Rotationsdiffusionszeiten τ_r gegen η/T nach Gl. (2.57) liefert Geraden mit Steigung VfC/k_B und Achsenabschnitt τ_0 (Abb. 4.44, Ergebnisse der linearen Regression Tab. 4.15).

Die Steigung der Regressionsgeraden nimmt in der Reihe $\text{NMC7} < \text{NME5} < \text{NME7}$ zu, woraus ein zunehmendes effektives Volumen VfC in der genannten Reihenfolge resultiert

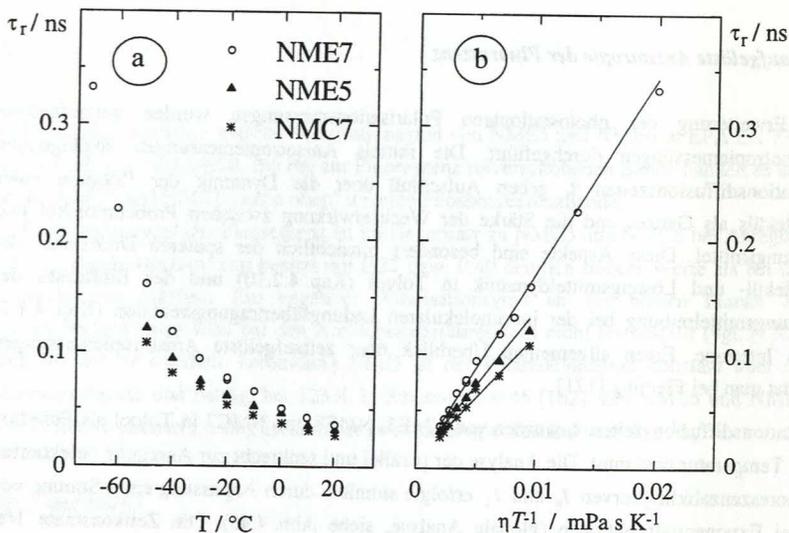


Abb. 4.44: (a) Rotationsdiffusionszeiten τ_r von NME5, NME7 und NMC7 in Toluol als Funktion der Temperatur und (b) als Funktion des Quotienten η/T . Anregungswellenlänge 297 nm.

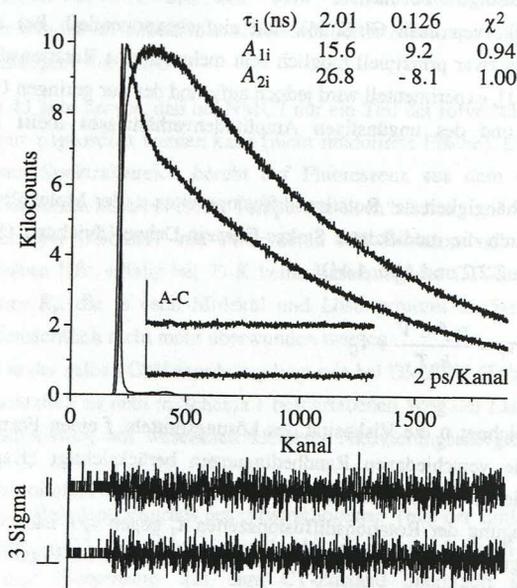


Abb. 4.45: Fluoreszenzabklingkurven $I_{||}$ und I_{\perp} von NME5 in Toluol. $T = -50^\circ\text{C}$, Anregungswellenlänge 297 nm.

	$VfC/k_B / 10^{-6} \text{ K Pa}^{-1}$	τ_0 / ps	r_0	$r_{\text{EPA}}, 77\text{K}$
NME7	17.2 ± 0.5	0 ± 2	0.33	0.36
NME5	13.5 ± 0.8	5 ± 2	0.29	0.28
NMC7	11.2 ± 0.4	5 ± 1	0.26	0.27
NMC5	—	--	0.19	0.19

Tab. 4.15: Steigung VfC/k_B und Achsenabschnitt τ_0 der linearen Regression nach Gl. (2.57). r_0 : Anisotropie zum Zeitpunkt $t=0$ (± 0.02), r_{EPA} : Anisotropie aus photostationären Messungen in EPA bei 77 K (± 0.05), Anregungswellenlänge 297 nm.

(Tab. 4.15). Das Auftreten eines von Null abweichenden Achsenabschnitts wird unterschiedlich interpretiert und ist nicht vollständig verstanden [172-174]. Bei den untersuchten Molekülen ist τ_0 gegenüber τ_r vernachlässigbar klein.

Die Anisotropie r_0 zum Zeitpunkt $t=0$ ist bei allen Messungen unabhängig von der Temperatur. Aus der guten Übereinstimmung mit der Anisotropie r bei 77 K in EPA läßt sich schließen, daß keine schnellen molekularen Prozesse zu einer Verkleinerung von r_0 bei Raumtemperatur beitragen. Eine Abhängigkeit von r_0 von der Anregungswellenlänge wird im Maximum der Fluoreszenzbande bei NME7 nicht beobachtet. $r_0(\text{NME7})$ beträgt 0.33 ± 0.02 sowohl bei Anregung mit 297 nm als auch mit 326 nm.

Hydrodynamische Modelle - stick und slip-Grenzfall

Die für die hydrodynamischen Grenzfälle *stick* und *slip* (siehe Kap. 2.2.2) berechneten Rotationsdiffusionszeiten $\tau_r(\text{stick})$ und $\tau_r(\text{slip})$ sind mit den experimentell ermittelten Werten $\tau_r(\text{exp})$ in Tab. 4.16 aufgeführt. Zur Berechnung von $\tau_r(\text{stick})$ und $\tau_r(\text{slip})$ nach Gl. (2.57) wurde die Form der Moleküle als prolater symmetrische Kreisel angenommen^{*)}.

Die Länge der langen Hauptachse wurde unter Berücksichtigung der van der Waals Radii aus den molekularen Dimensionen bestimmt [142] und die beiden kurzen Hauptachsen gleicher Länge so gewählt, daß das Volumen des Sphäroids dem aus Dichte und Avogadrozahl bestimmten Volumen entspricht. Die Berechnung des Formfaktors f erfolgte nach den von Perrin abgeleiteten Gleichungen [65], C_{slip} wurde den von Hu und Zwanzig tabellierten Werten entnommen [176] (siehe auch Seite 33).

Die experimentell ermittelten Rotationsdiffusionszeiten $\tau_r(\text{exp})$ liegen zwischen den für die hydrodynamischen Grenzfälle *stick* und *slip* berechneten Zeiten $\tau_r(\text{stick})$ und $\tau_r(\text{slip})$. Mit

^{*)} Die Form des Rotators wird durch den Rayschen Parameter κ beschrieben [175]. κ ist durch die Rotationskonstanten A , B und C definiert [$\kappa = (2B - A - C)/(A - C)$] und kann Werte zwischen +1 für exakt oblate Rotoren und -1 für exakt prolata Rotoren annehmen. Für die untersuchten Moleküle ist $\kappa(\text{NMC5}) = -0.89$, $\kappa(\text{NMC7}) = -0.80$, $\kappa(\text{NME5}) = -0.95$, $\kappa(\text{NMC7}) = -0.94$ (Rotationskonstanten aus *ab initio* Berechnungen mit dem HF-SCF-Verfahren, Basissatz 3-21G).

	τ_r (exp) / ps	τ_r (stick) / ps	τ_r (slip) / ps	τ_r (GW) / ps	τ_r (DKS) / ps
NME7	37	90	32	19	32
NME5	33	91	33	19	30
NMC7	28	66	26	13	22
NMC5	21	44	16	8	13

Tab. 4.16: Rotationsdiffusionszeiten τ_r bei 20°C in Toluol. τ_r (exp): experimentell bestimmt, τ_r (stick) und τ_r (slip): für den Grenzfall stick und slip nach Gl. (2.57) berechnet, τ_r (GW) berechnet nach dem Gierer-Wirtz Modell (Gl. (2.60)-(2.62)), τ_r (DKS): berechnet nach dem Modell von Dote, Kivelson und Schwartz (Gl. (2.58) u. (2.59)).

stick-Randbedingungen erhält man zweimal größere Rotationsdiffusionszeiten während sich die mit slip-Randbedingungen berechneten Zeiten nur um ca. 10% von den experimentellen Werten unterscheiden. Die Randbedingungen des Rotationsdiffusionsproblems werden demzufolge eher durch den slip-Grenzfall beschrieben was bedeutet, daß die Lösungsmittelmoleküle nicht mit dem Probenmolekül rotieren (zur physikalischen Bedeutung der Randbedingungen slip und stick siehe Kap. 2.2.2). Es besteht somit in Toluol nur eine schwache Kopplung zwischen Lösungsmittel und Probenmolekül.

Dies wird auch bei anderen Donor/Akzeptor-substituierten Verbindungen, wie z. B. trans-4-Dimethylamino-4'-cyanostilben (DCS) beobachtet. Bei DCS werden in n-Heptan und Benzol gleiche effektive Volumina $V_f C$ gefunden [91]. Daraus läßt sich schließen, daß die Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und rotierendem Probenmolekül bei der Rotationsdiffusion in dem aromatischen Lösungsmittel, trotz der hohen Polarisierbarkeit nicht größer ist als in dem unpolaren Lösungsmittel n-Heptan.

In polaren Lösungsmitteln wird bei Verbindungen mit einem großen Dipolmoment im elektronisch angeregten Zustand eine Annäherung an den stick-Grenzfall erwartet (Zunahme der dielektrischen Wechselwirkungen). Die Verbindungen NME5, NME7 und NMC7 konnten aufgrund der Instabilität in polaren Lösungsmitteln, wie z. B. Acetonitril, nicht untersucht werden. Diese Annäherung an den stick-Grenzfall in polaren Lösungsmitteln wird aber bei der bereits erwähnten Verbindung DCS beobachtet [91], die ebenfalls ein großes Dipolmoment im angeregten Zustand aufweist [160].

Quasihydrodynamische Modelle

Im Gegensatz zu hydrodynamischen Modellen, die das Lösungsmittel als Kontinuum betrachten, berücksichtigen quasihydrodynamische Modelle die molekularspezifischen Vorgänge bei der Rotationsdiffusion. Das Gierer-Wirtz Modell (GW) [66] und das von Dote, Kivelson und Schwartz (DKS) [67] entwickelte Modell ermöglichen die Berechnung von Rotationsdiffusionszeiten ohne vorherige Kenntnis der Randbedingungen des Rotationsdiffusionsproblems allein aus molekularen Parametern (Kap. 2.2.2). Die Rotations-

diffusionszeiten $\tau_r(\text{GW})$ und $\tau_r(\text{DKS})$ in Tab. 4.16 wurden nach Gl. (2.57)-(2.62) berechnet [123, 177].

GW-Modell. Im Modell von Gierer und Wirtz werden die Lösungsmittelmoleküle als in Schalen um das Probenmolekül angeordnet betrachtet, welche mit zunehmender Entfernung vom Molekül mit abnehmender Winkelgeschwindigkeit rotieren [66]. Dieser Modellansatz ergibt für die untersuchten Moleküle um mehr als 50% kleinere Rotationsdiffusionszeiten als experimentell ermittelt (Tab. 4.16).

DKS-Modell. Wenn die Größe des Probenmoleküls vergleichbar oder kleiner der Größe der Lösungsmittelmoleküle wird ist zu erwarten, daß die intermolekularen Freiräume zwischen den Lösungsmittelmolekülen zu einem reduzierten physikalischen Kontakt von Probenmolekül und Lösungsmittel führen. Dadurch wird eine Abnahme der durch die makroskopischen Viskosität η beschriebenen Reibung hervorgerufen [67]. Dieser theoretische Ansatz führt bei den untersuchten Molekülen zu einer Übereinstimmung von experimentell bestimmten und berechneten Rotationsdiffusionszeiten von ca. 20% (Tab. 4.16).

Die Rotationsdiffusionszeiten von NME5, NMC5, NME7 und NMC7 lassen sich demzufolge nur näherungsweise mit den quasihydrodynamischen Modellen beschreiben. Eine bessere Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentellen Werten wird für den hydrodynamischen *slip*-Grenzfall erzielt.

Zusammenfassung

Die Rotationsdiffusion von NMC7, NME5 und NME7 wird durch die erweiterte Stokes-Einstein-Debye-Gleichung beschrieben. Die Rotationsdiffusionszeit τ_r ist damit im gesamten untersuchten Temperaturbereich proportional zu η^1 . Aus dem Vergleich mit den hydrodynamischen Grenzfällen *stick* und *slip* geht hervor, daß die Wechselwirkung zwischen den Molekülen NMC5, NMC7, NME5 und NME7 und dem Lösungsmittel Toluol klein ist. Die Rotation des Moleküls als Ganzes wird bei Kenntnis der Randbedingungen mit guter Genauigkeit durch hydrodynamische Modelle beschrieben, die das Lösungsmittel als Kontinuum betrachten.

	τ_r (ns)	τ_r (ns)	τ_r (ns)	τ_r (ns)
NMC5	34.7	45	21049	33.9
NMC7	34.3	39	25470	33.7
NME5	33.6	39	27810	33.6

Tab. 4.16 Spinnweite Daten von NMC5, NMC7 und NME5 bei $T = 298.15$ K. τ_r Rotationsdiffusionszeit, τ_r^{exp} experimentelle, τ_r^{GW} Rotationsdiffusionszeit im Modell von Gierer und Wirtz, τ_r^{DKS} Rotationsdiffusionszeit im Modell von Debye-Kirkwood-Schwartz

4.2.5 NMC5 (5-Cyano-1-methylindolin) und NMC6 (6-Cyano-1-methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin)

Die Verbindungen NMC5 und NMC6 sind bereits in der Vergangenheit Gegenstand photophysikalischer Untersuchungen gewesen [7a, 10, 12, 44, 163]. Grabowski und Rotkiewicz basierten das TICT-Modell (TICT, *Twisted Intramolecular Charge Transfer*) im wesentlichen auf dem Vergleich der drei Modellsubstanzen DMABN, NMC5 und MMD [10, 13, 14, 17, 18].

Im Gegensatz zu DMABN und anderen dual fluoreszierenden Verbindungen, konnte bei NMC5 im photostationären Fluoreszenzspektrum nur eine Emission aus dem LE-Zustand beobachtet werden. Das Ausbleiben einer Ladungsübertragungsreaktion LE \rightarrow CT in NMC5 wurde der Molekülstruktur zugeschrieben, welche im angeregten Zustand eine Verdrillung der Aminogruppe gegenüber der Ebene des Phenylrings verhindert.

Mittels zeitaufgelöster Fluoreszenzmessungen im Pikosekundenbereich beobachteten Leinhos et. al. 1991, daß die Fluoreszenzabklingkurven von NMC5 und NMC6 in Toluol bei -90°C nicht mehr einfachexponentiell sind [44]. Auch die Untersuchungen von Hebecker zeigen, daß die Photophysik der von Grabowski verwendeten Modellsubstanzen anders zu beschreiben ist als ursprünglich angenommen [74].

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die heterozyklischen Ringverbindungen NMC5 und NMC6 in der Reihe NMCX (mit X = 5-8) untersucht.

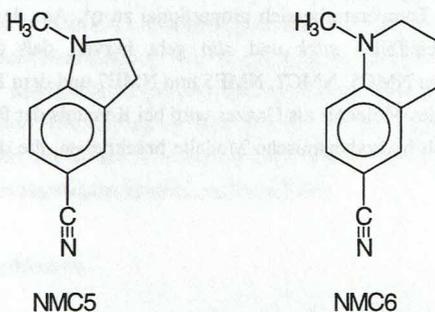


Abb. 4.46: Molekülstrukturen NMC5, NMC6.

Absorptionsspektren

Die Absorptionsspektren von NMC5 und NMC6 werden mit den Spektren der Verbindung DMABN verglichen, bei der die Aminogruppe nicht in einen heterozyklischen Ring eingebunden ist. DMABN zeigt im Gegensatz zu NMC5 und NMC6 duale Fluoreszenz.

Die Maxima der Absorptionsbande $\bar{\nu}_{\text{abs}}^{\text{max}}$ sind bei NMC5 und NMC6 in unpolaren und polaren Lösungsmitteln gegenüber DMABN um ca. 1000 cm^{-1} rotverschoben (Tab. 4.17). Diese Rotverschiebung wird durch die vergleichsweise stärkere Einkopplung des freien Elektronenpaars am Aminostickstoff in den Phenylring hervorgerufen (siehe Kristallstrukturuntersuchungen der entsprechenden ethylsubstituierten Verbindungen NEC5 und NEC6 in Kap. 4.2.1 und [139]).

Eine Rotverschiebung des Absorptionsmaximums weisen auch die heterozyklischen aromatischen Amine N-Methyltetrahydrochinolin und N-Methylindolin verglichen mit N,N-Dimethylanilin auf [147].

Die erste Absorptionsbande der Aminobenzonitrile ist aus zwei stark überlagerten Banden zusammengesetzt [19, 74, 161]. Der unstrukturierten Bande mit der höheren Oszillatorstärke (L_a) ist eine schwächere Bande vorgelagert, die sich aufgrund der Vibrationsstruktur

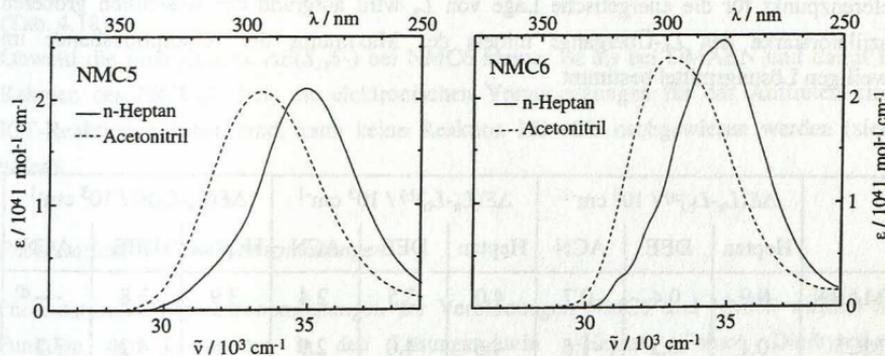


Abb. 4.47: Absorptionsspektren von NMC5 und NMC6 in *n*-Heptan und Acetonitril bei 25°C.

	n-Heptan			Acetonitril		
	$\bar{\nu}_{\text{abs}}^{\text{max}} / \text{kK}$	$\Delta_{1/2} / \text{kK}$	$\epsilon / \text{l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$\bar{\nu}_{\text{abs}}^{\text{max}} / \text{kK}$	$\Delta_{1/2} / \text{kK}$	$\epsilon / \text{l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
NMC5	34.7	4.5	21040	33.0	4.7	20740
NMC6	34.4	3.9	25470	32.7	4.4	23830
DMABN	35.6	3.9	27810	33.9	4.4	27190

Tab. 4.17: Spektrale Daten von NMC5, NMC6 und DMABN bei 25°C in *n*-Heptan und Acetonitril. $\bar{\nu}_{\text{abs}}^{\text{max}}$: Absorptionsmaximum, $\Delta_{1/2}$: Halbwertsbreite der Absorptionsbande, ϵ : Extinktionskoeffizient.

dem Übergang in einen L_b -Zustand zuordnen läßt [3, 93, 178]. Bei NMC5 in n-Heptan ist dies an der deutlich ausgeprägten Schulter an der roten Flanke des Absorptionsspektrums, bei NMC6 an der dort vorhandenen Vibrationsstruktur erkennbar (Abb. 4.47). Derivativspektren 2. Ordnung zeigen eine Schwingungsprogression, wie sie auch bei anderen Aminobenzonitrilen beobachtet wurde [74].

Energielücke $\Delta E(S_1, S_2)$

Eine wesentliche Voraussetzung für das Auftreten einer intramolekularen Ladungsübertragungsreaktion im PICT-Modell [35] ist eine kleine Energielücke ΔE zwischen den angeregten Zuständen S_1 und S_2 [29-31, 36]. Bei Verbindungen mit großer Energielücke $\Delta E(S_1, S_2)$, wie z. B. ABN oder MABN wird keine duale Fluoreszenz beobachtet.

Hebecker schlußfolgerte aus einer Vielzahl von an Aminobenzonitrilen durchgeführten Untersuchungen, daß die energetische Lage des L_b -Zustands in der untersuchten Molekülgruppe kaum variiert [74]. Als Referenzpunkt für die Lage des L_b -Zustands wurde eine bei allen Verbindungen auftauchende Schwingungsbande im Absorptionsspektrum gewählt. Da nur ein geringer Polaritätseinfluß auf die energetische Lage von L_b -Zuständen zu erwarten ist, wird diese als vom Lösungsmittel unabhängig angenommen. Der Referenzpunkt für die energetische Lage von L_a wird aufgrund der wesentlich größeren Oszillatorstärke des L_a -Übergangs mittels des Maximums der Absorptionsbande im jeweiligen Lösungsmittel bestimmt.

	$\Delta E(L_a-L_b)^a) / 10^3 \text{ cm}^{-1}$			$\Delta E(L_a-L_b)^b) / 10^3 \text{ cm}^{-1}$			$\Delta E(L_a-L_b)^c) / 10^3 \text{ cm}^{-1}$		
	Heptan	DEE	ACN	Heptan	DEE	ACN	Heptan	DEE	ACN
DMABN	0.9	0.4	-0.7	4.0	3.5	2.4	3.9	3.8	— ^{d)}
NMC5	0.1	-0.5	-1.6	4.6	4.0	2.9	4.4	4.2	3.2
NMC6	-0.2	-0.7	-1.9	3.3	2.8	1.6	3.4	3.3	2.6

Tab. 4.18: Energielücke $\Delta E(L_a-L_b) = E(L_a) - E(L_b)$ zwischen den ersten beiden angeregten Singulettzuständen in n-Heptan, Diethylether (DEE) und Acetonitril (ACN) bei 25°C.

- a) $E(L_b) = 34.6 \text{ kK}$, als Referenzpunkt für $E(L_a)$ wird die energetische Lage des Franck-Condon Zustands des L_a -Zustands verwendet (entspricht näherungsweise der Energie des Absorptionsmaximums, siehe [74]).
- b) $E(L_b)$ entspricht der Energie der 1. Vibrationsbande im Absorptionsspektrum in n-Heptan $E(L_b\text{-DMABN}) = 31.5 \text{ kK}$, $E(L_b\text{-NMC5}) = 30.1 \text{ kK}$, $E(L_b\text{-NMC6}) = 31.1 \text{ kK}$, $E(L_a)$ wie unter a).
- c) $E(L_b)$ entspricht der Energie des Schnittpunkts von Absorptions- und Fluoreszenzspektrum im jeweiligen Lösungsmittel, $E(L_a)$ wie unter a).
- d) kann aufgrund der schwachen Intensität der LE-Bande nicht bestimmt werden.

Die von Hebecker verwendete Methode führt bei NMC5 in polaren Lösungsmitteln und bei NMC6 bereits in n-Heptan zu negativen Werten für $\Delta E(L_a-L_b)$ was bedeutet, daß der L_a -Zustand unterhalb des L_b -Zustands läge (Tab. 4.18). Polarisationsmessungen und zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen weisen aber eindeutig auf eine L_b -Fluoreszenz und damit auf L_b als ersten angeregten Zustand S_1 hin (siehe Abschnitt 'Fluoreszenzstrahlungsratesrate k_f ', sowie Kap. 4.2.4). Auch Untersuchungen an der verwandten Verbindung NEC5 führen zu diesem Ergebnis [162].

Ein besserer Referenzpunkt für die Lage des L_b -Zustands ist die erste mittels Derivativspektren 2. Ordnung bestimmte Vibrationsbande (entspricht näherungsweise dem $S_0 \rightarrow S_1(0_0^0)$ -Übergang). Bei Wahl diese Bezugspunkts ist die Differenz $\Delta E(L_a-L_b)$ in Übereinstimmung mit anderen experimentellen Ergebnissen (siehe unten) in allen Lösungsmitteln positiv (Tab. 4.18). S_1 ist somit ein L_b - und S_2 ein L_a -Zustand. Die Energielücke zwischen S_2 und S_1 nimmt erwartungsgemäß mit steigender Lösungsmittelpolarität ab, da der L_a -Zustand in polaren Lösungsmitteln stärker stabilisiert wird als der L_b -Zustand.

Der energetische Abstand von S_1 und S_2 ist bei NMC5 in allen Lösungsmitteln deutlich größer, bei NMC6 dagegen deutlich kleiner als bei DMABN. Zu gleichen Schlußfolgerungen führt die Verwendung des Schnittpunkts von Absorptions- und Fluoreszenzspektrum zur Bestimmung der energetischen Lage von L_b nach Gl. (2.41) und (2.42) (Tab. 4.18).

Obwohl die Energielücke $\Delta E(S_1, S_2)$ bei NMC6 kleiner ist als bei DMABN und damit im Rahmen des PICT-Modells die elektronischen Voraussetzungen für das Auftreten einer ICT-Reaktion gegeben sind, kann keine Reaktion $LE \rightarrow CT$ nachgewiesen werden (siehe unten).

Photostationäre Fluoreszenzmessungen

Photostationäre Fluoreszenzmessungen der Verbindungen NMC5 und NMC6 wurden als Funktion der Temperatur in den Lösungsmitteln n-Heptan, Toluol, Diethylether, Tetrahydrofuran und Acetonitril durchgeführt. Hinweise auf eine zusätzliche rotverschobene Fluoreszenzbande, wie sie bei dual fluoreszierenden Substanzen (z. B. DMABN) zu beobachten ist, wurden nicht gefunden. Die Maxima der Fluoreszenzbanden verschieben sich kaum bei Erhöhung bzw. Erniedrigung der Temperatur. Die Halbwertsbreiten der Banden nehmen bei Temperaturemniedrigung geringfügig ab (Abb. 4.48).

Das Fluoreszenzspektrum von NMC5 in n-Heptan zeigt bei -85°C Vibrationsstruktur (Abb. 4.48). Die starke Ausprägung des $S_0 \rightarrow S_1(0_0^0)$ -Übergangs deutet auf eine weitgehende Übereinstimmung der Kernkoordinaten des ersten angeregten Zustands S_1 mit denen des Grundzustands hin. Eine solche weitgehende Übereinstimmung der Konformation der Aminogruppe in S_0 und S_1 ist auch bei anderen Aminobenzonitrilen, z. B. der Verbindung ABN bekannt [140].

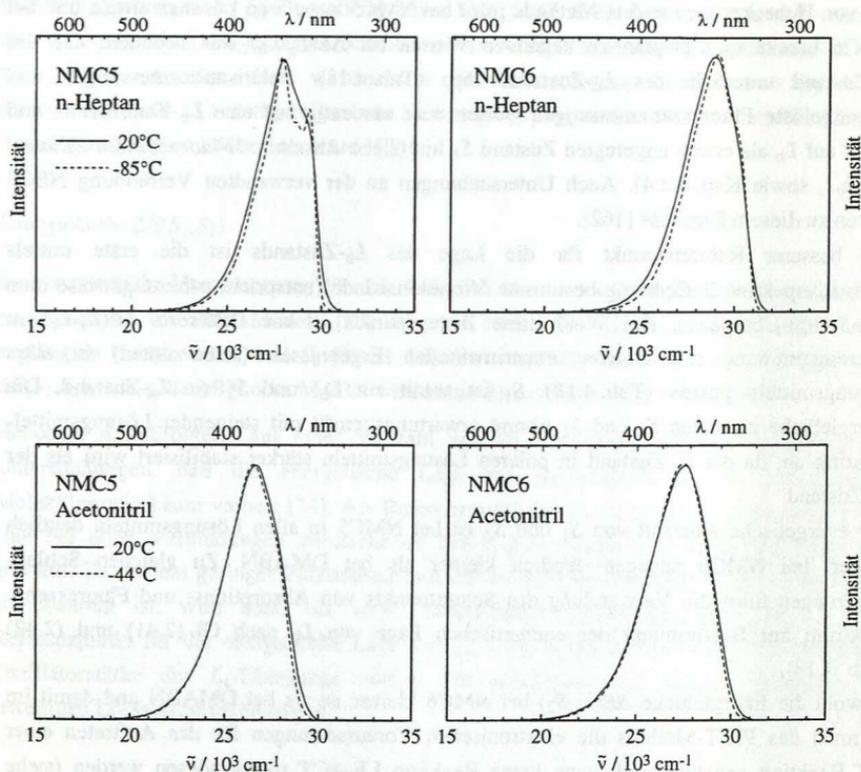


Abb. 4.48: Photostationäre Fluoreszenzspektren von NMC5 und NMC6 in *n*-Heptan und Acetonitril bei 20°C und -85°C (*n*-Heptan) bzw. -44°C (Acetonitril).

Die spektrale Form der Fluoreszenzbande von NMC5 und NMC6 ist unter den in Abb. 4.48 dargestellten Bedingungen ($270 \text{ nm} < \lambda_{\text{ex}} < 320 \text{ nm}$) unabhängig von der Anregungswellenlänge λ_{ex} . Ebenso sind die Anregungsspektren unter diesen Bedingungen unabhängig von der Beobachtungswellenlänge. Daher wird anhand der photostationären Untersuchungen geschlossen, daß nur eine Emission aus dem ersten angeregten Zustand S_1 zu beobachten ist.

Zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen

Zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen von NMC5 und NMC6 wurden sowohl im Nanosekundenbereich, als auch mit Pikosekunden-Zeitauflösung durchgeführt. In Übereinstimmung mit den Resultaten anderer Autoren [163], lassen sich die Fluoreszenzabklingkurven im Nanosekundenbereich in *n*-Heptan, Toluol, Diethylether, Tetrahydrofuran und Acetonitril im gesamten Temperaturintervall (flüssige Phase des Lösungsmittels) einfachexponentiell anpassen. Die Änderung der Fluoreszenzlebensdauern von NMC5 und NMC6 beträgt etwa 20% zwischen Schmelz- und Siedetemperatur der Lösungsmittel.

Fluoreszenzabklingkurven in n-Heptan und Acetonitril. Die Fluoreszenzabklingkurven von NMC5 und NMC6 lassen sich auch mit Pikosekunden-Zeitauflösung bei -85°C bzw. -44°C (n-Heptan bzw. Acetonitril) im Maximum sowie an der roten und blauen Flanke der Fluoreszenzbande einfachexponentiell anpassen (Abb. 4.49). Die Fluoreszenzlebensdauern sind unabhängig von der Beobachtungswellenlänge.

Mit einer Anregungswellenlänge von 297 nm werden bei NMC5 und NMC6 S_1 und S_2 populiert. Demnach wird der zweite angeregte Zustand mit einer Zeitkonstanten größer als $5 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$ (Zeitauflösung der Meßapparatur) durch strahlungslose Prozesse entvölkert. Die Ratenkonstante der internen Konversion von S_2 nach S_1 ist damit wesentlich größer als die Fluoreszenzstrahlungsrate k_f von S_2 ($k_{IC}(S_2 \rightarrow S_1) \gg k_f(S_2)$).

Bei einigen anderen Aminobenzonitrilen, die in *ortho*-Stellung zur Aminogruppe Methylsubstituenten besitzen, läßt sich dagegen eine Emission aus dem zweiten angeregten Zustand S_2 nachweisen [17, 74]. Dies äußerte sich im photostationären Fluoreszenzspektrum in einer zusätzlichen Bande, deren Intensität bei blauverschobener Anregung zunimmt, in zeitaufgelösten Fluoreszenzmessungen tritt eine zusätzlichen Zerfallskomponente auf [74]. Ursache für die langsamere $S_2 \rightarrow S_1$ Konversion in diesen Verbindungen ist wahrscheinlich die im Gegensatz zu NMC5 und NMC6 unterschiedliche molekulare Struktur in S_2 und S_1 (siehe auch Kap. 4.2.6).

Eine Ladungsübertragungsreaktion $LE \rightarrow CT$ findet in NMC5 und NMC6 nicht statt. Das Vorliegen eines gekoppelten LE/CT -Systems (Schema 1) bedingte im Gegensatz zu den experimentellen Ergebnissen zweifachexponentielle Fluoreszenzabklingkurven (Kap. 2.1.1). Die Resultate stehen in Übereinstimmung mit den aus TRMC-Messungen erhaltenen Dipolmomenten (Kap. 4.2.3).

Fluoreszenzabklingkurven in Toluol und Diethylether. Die Abklingkurven von NMC5 und NMC6 in Diethylether lassen sich im Maximum der Fluoreszenzbande ebenfalls im gesamten Temperaturbereich einfachexponentiell anpassen. An der roten und blauen Flanke der Bande (unterhalb einer Intensität I von ca. $0.1-0.15 \cdot I_{\text{max}}$) wird dagegen bei -110°C eine zweite zusätzliche Abklingkonstante von ca. 25 ps mit negativer bzw. positiver Amplitude zur Anpassung der Fluoreszenzabklingkurven benötigt. Diese zweite Abklingkonstante ist bei verschiedenen Beobachtungswellenlängen nicht konstant, was auf eine zeitabhängige Stokes-Verschiebung hindeutet.

Analoge Beobachtungen wurden auch bei anderen Aminobenzonitrilen in Diethylether bei -110°C gemacht, bei denen keine Ladungsübertragungsreaktion stattfindet (z. B. 3-(Dimethylamino)benzonitril [30]).

In Toluol sind bei -90°C die Abklingkurven von NMC5 und NMC6 an der blauen und roten Flanke des Fluoreszenzspektrums ebenfalls nicht mehr einfachexponentiell zu beschreiben. Hierbei handelt es sich aber nicht wie von Leinhos et. al. ursprünglich angenommen um eine intramolekulare Ladungsübertragungsreaktion $LE \rightarrow CT$ [44], sondern um Relaxationsprozesse. Für eine eingehende Diskussion dieses Phänomens wird auf Kapitel 4.2.10 verwiesen.

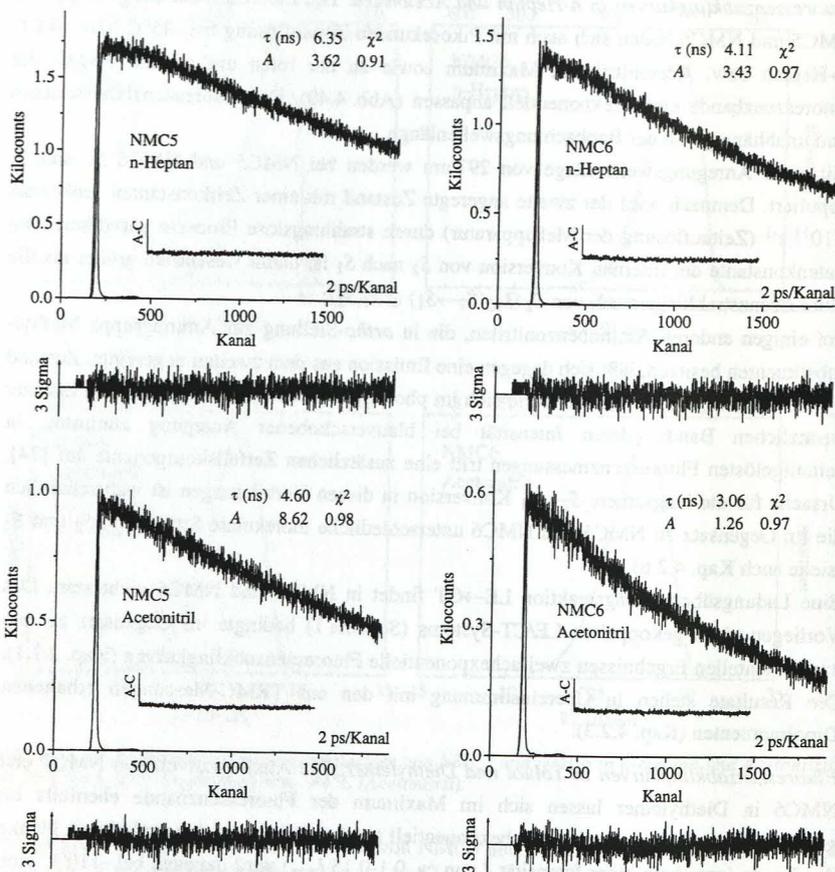


Abb. 4.49: Fluoreszenzabklingkurven von NMC5 und NMC6 in n-Heptan bei -85°C und in Acetonitril bei -44°C . Anregungswellenlänge: 297 nm, Beobachtungswellenlänge NMC5: n-Heptan 336 nm, Acetonitril 445 nm; NMC6: n-Heptan 390 nm, Acetonitril 360 nm.

Fluoreszenzstrahlungsrate k_f

Die Fluoreszenzquantenausbeuten Φ_f der Verbindungen NMC5 und NMC6 sind etwa gleich groß ($\Phi_f \approx 0.24$) und unabhängig von der Polarität des Lösungsmittels (Tab. 4.19). Die Fluoreszenzlebensdauern nehmen mit steigender Polarität des Lösungsmittels leicht ab. Die Abnahme der Lebensdauern beruht auf der Zunahme der Fluoreszenzstrahlungsrate k_f und der Summe der Ratenkonstanten der strahlungslosen Prozesse k_{nr} .

Fluoreszenzstrahlungsraten im Bereich von 10^7 s^{-1} sind bei Aminobenzonitrilen charakteristisch für Übergänge aus Zuständen die im wesentlichen L_b -Charakter besitzen [161]. Korrigiert man k_f mit dem Brechungsindex des Lösungsmittels und dem Maximum der Emissionsbande erhält man eine Größe (bezeichnet als k_f^p), die näherungsweise dem Quadrat des Übergangsdipolmoments proportional ist [93].

k_f^p steigt bei NMC6 mit der Polarität des Lösungsmittels an. Die Stabilisierung des L_a -Zustands führt in polaren Lösungsmitteln zu einer zunehmenden vibronischen Kopplung von S_1 und S_2 . Der S_1 -Zustand erhält dadurch erhöhten L_a -Charakter. Wie bereits im Abschnitt 'Absorptionsspektren' gezeigt, ist die Energielücke $\Delta E(S_1, S_2)$ bei NMC6 wesentlich kleiner und deshalb die Wechselwirkung zwischen den Zuständen stärker von der Polarität des Lösungsmittels abhängig als bei NMC5.

Intersystemcrossing Ratenkonstanten k_{ISC}

Die Triplettquantenausbeute von NMC5 in n-Hexan wurde von Köhler bei Raumtemperatur zu 0.75 bestimmt [179]. Verwendet man diesen Wert auch in n-Heptan, tritt als strahlungsloser Prozeß nur *Intersystem Crossing* und keine interne Konversion auf. Aufgrund der ähnlichen Werte für die Ratenkonstanten k_{nr} von NMC5 und NMC6 ist anzunehmen, daß auch bei NMC6 in unpolaren Lösungsmitteln interne Konversion nicht wesentlich zur strahlungslosen Deaktivierung beiträgt.

	NMC5				
	Φ_f	τ / ns	$k_f / 10^7 \text{ s}^{-1}$	$k_f^p / 10^{-6} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^3$	$k_{nr} / 10^7 \text{ s}^{-1}$
n-Heptan	0.26	5.36	4.9	1.2	13.8
DEE	0.24	5.05	4.7	1.3	15.1
THF	0.24	4.62	5.2	1.3	16.5
ACN	0.23	4.19	5.4	1.6	18.5
	NMC6				
n-Heptan	0.25	3.73	6.7	1.5	20.1
DEE	0.23	3.45	6.6	1.6	22.3
THF	0.25	3.16	7.9	1.9	23.8
ACN	0.26	2.87	9.2	2.5	25.7

Tab. 4.19: Fluoreszenzquantenausbeute Φ_f , Fluoreszenzlebensdauer τ , Fluoreszenzstrahlungsrate k_f und Summe der Ratenkonstanten der strahlungslosen Prozesse k_{nr} der Verbindungen NMC5 und NMC6 in n-Heptan, Diethylether (DEE), Tetrahydrofuran (THF) und Acetonitril (ACN) bei 25°C. $k_f^p = k_f / (n_D^2 \bar{\nu}^3)$, n_D : Brechungsindex, $\bar{\nu}$: Energie des Maximums der Fluoreszenzbande.

Ausbleiben einer Ladungsübertragungsreaktion in NMC5 und NMC6

Das TICT-Modell erklärt das Ausbleiben einer Ladungsübertragungsreaktion $LE \rightarrow CT$ in NMC5 und NMC6 mit der Struktur dieser Verbindungen. Ein Verdrillung der Substituenten am Aminostickstoff und eine Entkopplung der Donor- und Akzeptororbitale wird durch den heterozyklischen Ring verhindert, eine Ladungsübertragungsreaktion $LE \rightarrow CT$ kann deshalb im TICT-Modell nicht stattfinden.

Anhand der Untersuchung einer Reihe von Aminobenzonitrilen bei denen der Aminostickstoff Teil eines vier- bis achtgliedrigen Rings ist (P4C-P8C) konnte jedoch gezeigt werden, daß nicht die Drehung um die Aminostickstoff-Phenylringbindung, sondern vielmehr die Pyramidalisierung des Aminostickstoffs eine wichtige Reaktionskoordinate ist [29, 30]. Weiterhin wurde auf die Bedeutung einer kleinen Energielücke zwischen den beiden untersten angeregten Singulettzuständen hingewiesen [29, 30, 34-37]. Duale Fluoreszenz wird nur beobachtet, wenn eine effektive vibronische Kopplung von S_1 und S_2 möglich ist.

Diese Beobachtungen führten zur Formulierung des PICT-Modells, in dem eine kleine Energielücke $\Delta E(S_1, S_2)$ und die Möglichkeit der Ausbildung einer planaren unverdrillten Konformation im CT-Zustand als Voraussetzungen für das Auftreten einer ICT-Reaktion angesehen werden [35].

NMC5. Wie im Abschnitt 'Absorptionsspektren' dieses Kapitels dargelegt, ist die Energielücke $\Delta E(S_1, S_2)$ in NMC5 größer als in Verbindungen bei denen eine Ladungsübertragungsreaktion $LE \rightarrow CT$ auftritt. Zudem ist anzunehmen, daß das Ausbilden einer planaren chinoiden Struktur im CT-Zustand nur mit beträchtlichem Energieaufwand möglich wäre, denn bereits im Grundzustand kommt es durch den fünfgliedrigen heterozyklischen Ring zu einer starken Deformation der Bindungswinkel am Phenylring (Kap. 4.2.1). Eine Ladungsübertragungsreaktion $LE \rightarrow CT$ wird deshalb nicht beobachtet.

NMC6. In NMC6 tritt ebenfalls keine Ladungsübertragungsreaktion auf, obwohl die Energielücke $\Delta E(S_1, S_2)$ kleiner ist als in dual fluoreszierenden Aminobenzonitrilen und eine vibronische Kopplung von S_1 und S_2 vorliegt (Polaritätsabhängigkeit von k_f). Ebenso wie bei NMC5 ist aber davon auszugehen, daß durch den heterozyklischen Ring die im Verlauf der ICT-Reaktion auftretenden Umorientierungen der Kerne und Änderungen der Bindungslängen mit einer sehr viel größeren Aktivierungsenergie verbunden sind als beispielsweise bei DMABN. Damit ist die Reaktionsgeschwindigkeit so klein, daß eine Ladungsübertragung effektiv nicht stattfindet.

Zudem wurden bei der Untersuchung der verwandten Verbindung Tetrahydrochinolin mittels vibrationsaufgelöster LIF-Anregungsspektren im Molekularstrahl keine Hinweise auf eine Inversionsschwingung des Aminostickstoffs gefunden [180]. Gilt dies auch für die bezüglich des heterozyklischen Rings identisch gebaute Verbindung NMC6, ist das Ausbleiben einer Ladungsübertragungsreaktion verständlich.

4.2.6 NMC7 (7-Cyano-1-methyl-2,3,4,5-tetrahydro-1H-1-benzazepin)

Photostationäre Untersuchungen

Absorptionsspektren

Das Absorptionsspektrum von NMC7 in n-Heptan, Diethylether und Acetonitril zeigt eine strukturlose Bande (Abb. 4.51), deren Maximum sich von 34.2 kK in n-Heptan nach 33.0 kK in Acetonitril verschiebt (Tab. 4.20). Die Halbwertsbreite der Absorptionsbande nimmt mit steigender Lösungsmittelpolarität leicht zu.

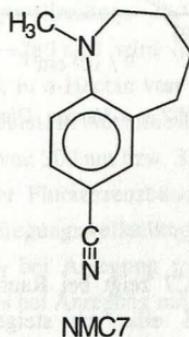


Abb. 4.50: Strukturformel NMC7.

An der roten Flanke des Absorptionsspektrums von NMC7 ist im Gegensatz zu den Verbindungen NMC5 und NMC6 keine Vibrationsstruktur oder Schulter erkennbar. Auch Derivativspektren 2. Ordnung geben keinen Aufschluß über einen möglichen Ausläufer der L_b -Bande, welcher bei den fünf- und sechsgliedrigen Ringverbindungen beobachtet wird (Kap. 4.2.5). Es ist daher anzunehmen, daß die Energielücke $\Delta E(S_1, S_2)$ in NMC7 kleiner ist als in NMC5 und NMC6.

	$\nu_{\text{abs}}^{\text{max}} / \text{kK}$	$\Delta_{1/2} / \text{kK}$	$\epsilon / \text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$
n-Heptan	34.2	4.8	15820
DEE	33.9	4.9	—
ACN	33.0	5.0	15980

Tab. 4.20: Spektrale Daten von NMC7 in n-Heptan, Diethylether (DEE) und Acetonitril (ACN) bei 25°C. $\nu_{\text{abs}}^{\text{max}}$: Maximum der Absorptionsbande, $\Delta_{1/2}$: Halbwertsbreite, ϵ_{max} : Extinktionskoeffizient.

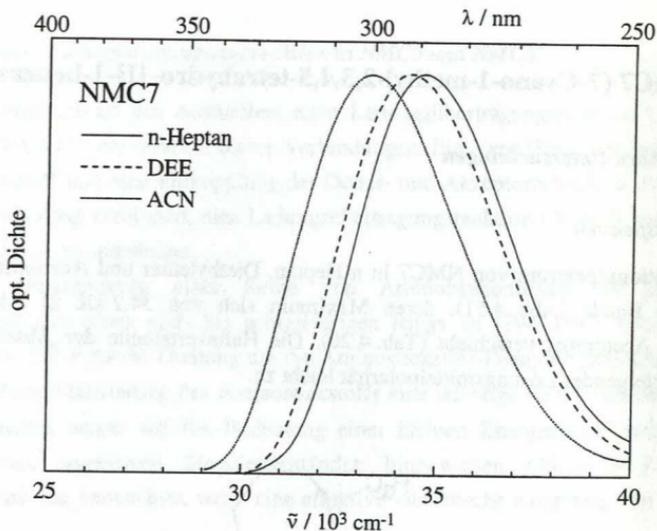


Abb. 4.51: Absorptionsspektren von NMC7 in *n*-Heptan, Diethylether (DEE) und Acetonitril (ACN) bei 25°C.

Photostationäre Fluoreszenzspektren

Das Fluoreszenzspektrum von NMC7 zeigt bei Raumtemperatur im Gegensatz zu den Spektren von NMC5 und NMC6 eine mit steigender Lösungsmittelpolarität stark rotverschobene Fluoreszenzbande (siehe Solvatochromie von NMC7 in Kap. 4.2.3 und Abb. 4.52), deren Maximum und spektrale Form eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit aufweisen (dargestellt am Beispiel von Toluol, Abb. 4.52). Das Gesamtdipolmoment im

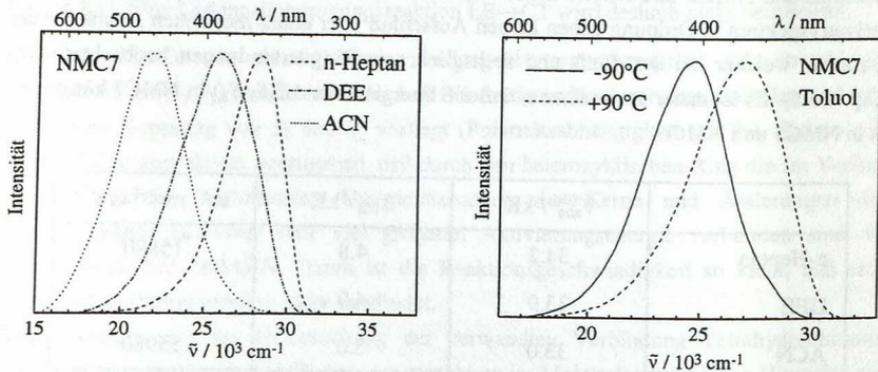


Abb. 4.52: Photostationäre Fluoreszenzspektren von NMC7 in *n*-Heptan, Diethylether (DEE) und Acetonitril (ACN) bei 20°C und photostationäre Fluoreszenzspektren von NMC7 in Toluol bei +90°C und -90°C. Anregungswellenlänge 300 nm.

angeregten Zustand konnte mittels TRMC-Messungen zu 15 D bestimmt werden was zeigt, daß ein Ladungsübertragungszustand (CT) gebildet wird (Kap. 4.2.3).

Bei NMC7 werden im Gegensatz zu DMABN und anderen dual fluoreszierenden Aminobenzonitrilen bei Raumtemperatur in Diethylether und Acetonitril nicht zwei getrennte Emissionsbanden beobachtet. Messungen bei -90°C in Toluol (Abb. 4.52) und -110°C in Diethylether (Abb. 4.55) zeigen jedoch deutlich eine Schulter an der blauen Flanke des Spektrums. Aus zeitaufgelösten Fluoreszenzmessungen geht hervor, daß diese der Emission aus einem lokal angeregten Zustand (LE) zuzurechnen ist (siehe folgende Abschnitte).

Einfluß der Anregungswellenlänge

Die Fluoreszenzspektren von NMC7 in n-Heptan und Diethylether weisen eine ausgeprägte Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge λ_{ex} auf (Abb. 4.53). Mit zunehmend kurzwelliger Anregung ($\lambda_{\text{ex}} = 320 \rightarrow 280 \text{ nm}$) wird das Maximum der Fluoreszenzbande, unter Zunahme der Halbwertsbreite, in n-Heptan von 28.4 kK auf 28.1 kK, in Diethylether von 26.2 kK auf 25.4 kK rotverschoben. In Acetonitril dagegen sind die Spektren bei 20°C und selbst bei -44°C mit Anregung von 300 nm bzw. 330 nm nahezu identisch (Abb. 4.54). Ebenso wie die spektrale Form der Fluoreszenzbande ist auch die Fluoreszenzquantenausbeute Φ_f eine Funktion der Anregungswellenlänge. Sowohl in n-Heptan als auch in Diethylether und Acetonitril ist Φ_f bei Anregung mit 320 nm an der roten Flanke der Absorptionsbande deutlich größer als bei Anregung mit 280 nm (Tab. 4.21).

Grundzustandskonformere. Eine Abhängigkeit des Fluoreszenzspektrums von der Anregungswellenlänge beobachtet man beispielsweise auch bei Biphenyl unter Bedingungen ($T = 77 \text{ K}$), bei denen die Relaxation der Moleküle in S_1 stark verlangsamt ist und die Emission verschiedener Konformere detektierbar wird [181, 182]. Bei Raumtemperatur dagegen erfolgt die Umwandlung der Biphenyl-Konformere in S_1 schnell verglichen mit der Fluoreszenzlebensdauer und die Fluoreszenzspektren sind unabhängig von der Anregungswellenlänge.

Das Ausmaß der spektralen Verschiebung mit der Anregungswellenlänge weist bei NMC7 keine Temperaturabhängigkeit auf. Daher wird geschlossen, daß die Anregung unterschiedlicher Konformere bei NMC7 nicht als Ursache für die Abhängigkeit des Fluoreszenzspektrums von der Anregungswellenlänge in Frage kommt.

Gute photochemische Stabilität und keine Dimere. Die Verbindung NMC7 ist unter photostationären Bedingungen in n-Heptan stabil. Deshalb können photochemische Nebenreaktionen als Ursache für den Einfluß der Anregungswellenlänge ebenfalls ausgeschlossen werden. Weiterhin konnte bei einer optischen Dichte zwischen 0.2 - 2.1 im Maximum der Absorptionsbande keine Konzentrationsabhängigkeit des Einflusses der Anregungswellenlänge festgestellt werden, die auf die Existenz von Dimeren hinwiese.

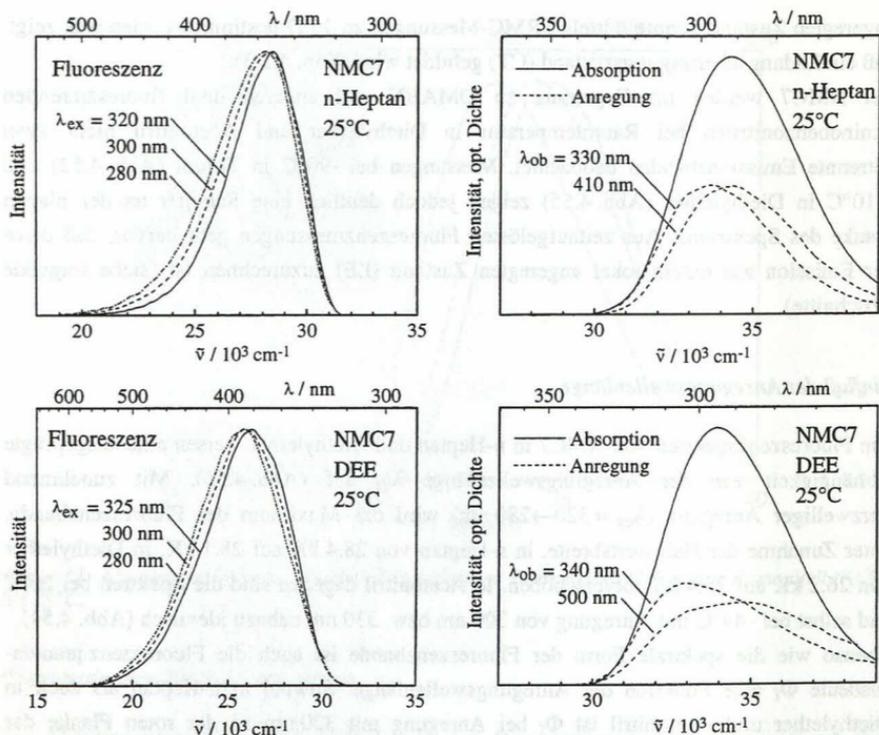


Abb. 4.53: Photostationäre Fluoreszenz- und Anregungsspektren, sowie Absorptionsspektrum von NMC7 in n-Heptan und Diethylether (DEE) bei 25°C. λ_{ex} : Anregungswellenlänge, λ_{ob} : Beobachtungswellenlänge.

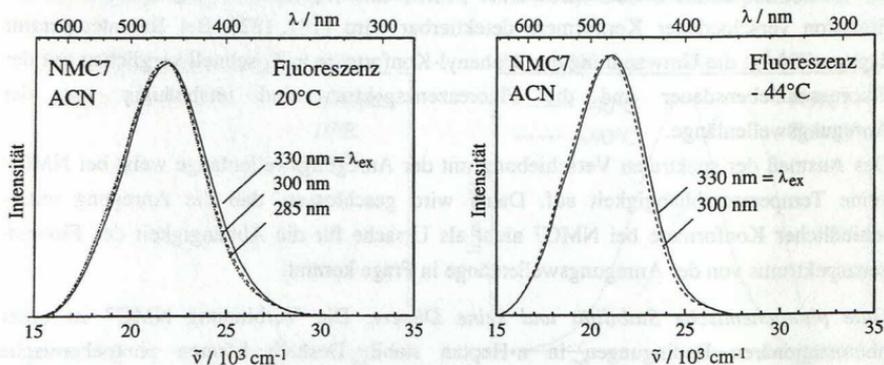


Abb. 4.54: Photostationäre Fluoreszenzspektren von NMC7 in Acetonitril (ACN) bei 20°C und -44°C. λ_{ex} : Anregungswellenlänge.

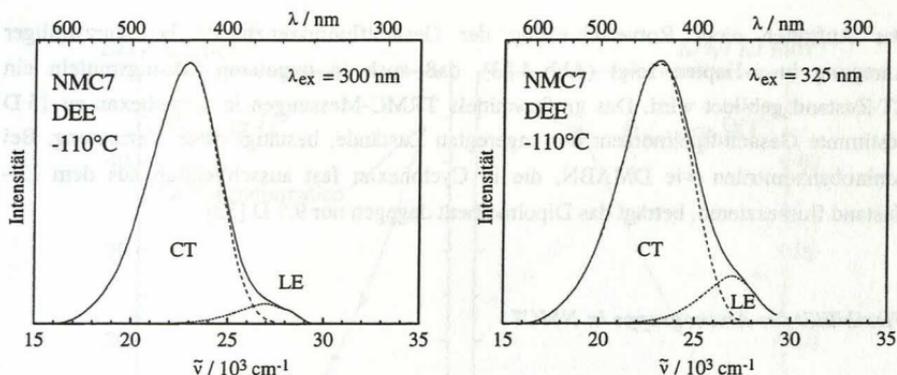


Abb. 4.55: Photostationäre Fluoreszenzspektren von NMC7 in Diethylether (DEE) bei -110°C . Die Emissionsbanden von CT- und LE-Fluoreszenz wurden mittels der Modellverbindung NMC6 (LE) getrennt. Anregungswellenlänge λ_{ex} : 300 nm und 325 nm.

CT- und LE-Emission. Aus Abb. 4.53 entnimmt man eine Blauverschiebung des Anregungsspektrums, wenn die Beobachtungswellenlänge rotverschoben wird. Daraus folgt, daß die Fluoreszenzbande aus den Emissionen aus mindestens zwei unabhängigen Zuständen besteht. Der stärker im roten Spektralbereich emittierende Zustand (CT) wird bevorzugt bei kurzwelliger Anregung besetzt, der dazu blauverschoben emittierende Zustand (LE) bevorzugt bei längerwelliger Anregung (der Begriff CT wird in diesem Abschnitt allgemein für die Ladungsübertragung verwendet; die damit bezeichnete Emission ist nicht notwendigerweise einheitlich, siehe Diskussion Abschnitt 'Anregung mit 297 nm- Komplexe Kinetik').

Wie Messungen in Diethylether bei -110°C zeigen (Abb. 4.55), ist das Verhältnis $\Phi_{\text{CT}}/\Phi_{\text{LE}}$ der relativen Quantenausbeuten von CT- zu LE-Emission bei Anregung mit 300 nm deutlich größer als bei Anregung mit 325 nm und beträgt 12.2 bzw. 7.2.

Die Rotverschiebung der Fluoreszenzbande von NMC7 bei kurzwelligerer Anregung beruht demnach auf einer Zunahme des Anteils der CT-Emission an der Gesamtintensität der Bande. Dies wird durch die Abnahme der Gesamtfluoreszenzquantenausbeute $\Phi_{\text{f}} = \Phi_{\text{CT}} + \Phi_{\text{LE}}$ bei Anregung mit 280 nm verglichen mit 320 nm bestätigt (Tab. 4.21, wie auf Seite 153 gezeigt ist $k_{\text{f}}(\text{CT}) < k_{\text{f}}(\text{LE})$ Tab. 4.22).

	$\Phi_{\text{f}}(320 \text{ nm})$	$\Phi_{\text{f}}(280 \text{ nm})$	$h\nu_{\text{LE}}^{\text{max}} / \text{kK}$	$h\nu_{\text{CT}}^{\text{max}} / \text{kK}$
n-Heptan	0.13	0.09	29.3	28.1
DEE	0.21	0.08	27.9	25.1
ACN	0.14	0.09	26.5	21.9

Tab. 4.21: Spektrale Daten von NMC7 in n-Heptan, Diethylether (DEE) und Acetonitril (ACN). $\Phi_{\text{f}}(\lambda_{\text{ex}})$: Fluoreszenzquantenausbeute bei Anregungswellenlänge λ_{ex} , $h\nu_{\text{LE}}^{\text{max}}$: Maximum der LE-Fluoreszenz, $h\nu_{\text{CT}}^{\text{max}}$: Maximum der CT-Fluoreszenz.

Das Auftreten einer Rotverschiebung der Gesamtfluoreszenzbande bei kurzweiliger Anregung in n-Heptan zeigt (Abb. 4.53), daß auch in unpolaren Lösungsmitteln ein CT-Zustand gebildet wird. Das große, mittels TRMC-Messungen in Cyclohexan zu 15 D bestimmte Gesamtdipolmoment der angeregten Zustände, bestätigt diese Vermutung. Bei Aminobenzonitrilen wie DMABN, die in Cyclohexan fast ausschließlich aus dem LE-Zustand fluoreszieren, beträgt das Dipolmoment dagegen nur 9.9 D [33].

Flexibilität der Aminogruppe in NMC7

Im TICT-Modell erfolgt die Ladungsübertragungsreaktion und das Ausbilden eines CT-Zustands unter Verdrillung der Aminogruppe gegenüber der Ebene des Phenylrings. Im CT-Zustand steht in diesem Modell die Aminogruppe senkrecht zur Ebene des Phenylrings (sp^2 -Hybridisierung des Aminostickstoffs), wodurch die Donor- und Akzeptororbitale entkoppelt werden (*principle of minimum overlap* [16]). Das Auftreten einer ICT-Reaktion hängt demnach von der Flexibilität der Aminogruppe ab.

Die Flexibilität der Aminogruppe in NMC7 wurde im Grundzustand untersucht, da bei Donor/Akzeptor-substituierten Benzolen derzeit noch keine verlässlichen Vorhersagen der Strukturen im elektronisch *angeregten* Zustand auf der Basis von Berechnungen möglich sind [39]. In Abb. 4.56 ist die mittels AM1-Rechnungen [142] bestimmte relative Bildungsenthalpie ΔH_f (Bezugspunkt ist die Bildungsenthalpie des stabilsten Konformers), als Funktion des Verdrillungswinkels θ_{twist} bei sp^2 -Hybridisierung der Aminogruppe (Pyramidalisierungswinkel $\theta_{\text{pyr}} = 0^\circ$) und als Funktion des Pyramidalisierungswinkels θ_{pyr} bei vollständiger Verdrillung ($\theta_{\text{twist}} = 90^\circ$) im Grundzustand dargestellt. Die Molekülstruktur wurde für die angegebenen Kombinationen von θ_{pyr} und θ_{twist} jeweils neu optimiert. Das Erreichen der TICT-Konformation ($\theta_{\text{pyr}} = 0$, $\theta_{\text{twist}} = 90^\circ$) ist demnach nur mit erheblichem Energieaufwand möglich (≈ 45 kJ/mol). Es ist fraglich, ob im angeregten Zustand diese große, durch den heterozyklischen Ring bedingte sterische Spannung, durch elektronische Effekte so weit kompensiert werden kann, daß der CT-Zustand ausgehend von LE thermisch zu populieren ist. Zwar läßt sich die durch den heterozyklischen Ring bedingte Spannung bei einem Verdrillungswinkel von 90° teilweise kompensieren, wenn eine Pyramidalisierung des Aminostickstoffs zugelassen wird, die Bildungsenthalpie dieser Strukturen liegt aber immer noch ca. 20 kJ/mol über der des stabilsten Konformers. Trotzdem tritt in NMC7 eine Ladungsübertragungsreaktion auf.

Eine unverdrillte planare Konformation der Aminogruppe ($\theta_{\text{pyr}} = \theta_{\text{twist}} = 0^\circ$), wie sie im PICT-Modell für den CT-Zustand angenommen wird, kann dagegen bereits im Grundzustand mit relativ geringem Energieaufwand gebildet werden. Zudem konnte gezeigt werden, daß auch das bezüglich der Aminogruppe identisch gebaute Anilinderivat NM7 im angeregten Zustand zur Planarisierung tendiert (Kap. 4.2.1).

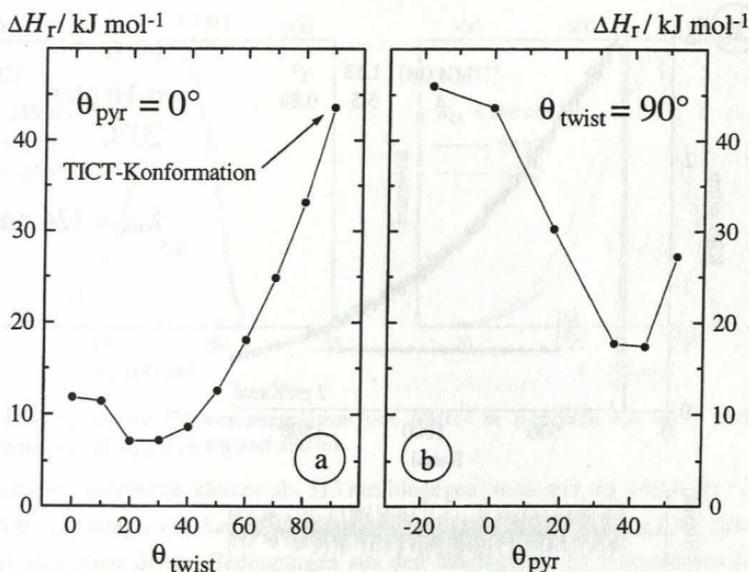


Abb. 4.56: (a) Relative Bildungsenthalpie ΔH_r von NMC7 als Funktion des Verdrillungswinkels θ_{twist} und (b) des Pyramidalisierungswinkels θ_{pyr} im Grundzustand aus AM1-Rechnungen [142].

Eine vollständige Verdrillung der Aminogruppe im CT-Zustand erscheint bei NMC7 daher unwahrscheinlich, vielmehr sprechen die angeführten Argumente für eine planare ($\theta_{\text{pyr}} = 0^\circ$) unverdrillte Konformation der Aminogruppe im CT-Zustand.

Kinetik der intramolekularen Ladungsübertragung von NMC7 in n-Heptan

Fluoreszenzspektren und Fluoreszenzabklingkurven als Funktion der Anregungswellenlänge. Die Fluoreszenzspektren von NMC7 in n-Heptan sind im Gegensatz zu denen in polarerer Lösungsmitteln wie Diethylether und Acetonitril bei Anregungswellenlängen größer als 315 nm unabhängig von der Anregungswellenlänge. Bei Temperaturenmiedrigung von 20°C auf -85°C ($\lambda_{\text{ex}} > 315$ nm) tritt keine wesentliche Änderung des Spektrums auf (Abb. 4.58). Die Fluoreszenzspektren der Verbindungen NMC5 und NMC6, bei denen keine Ladungsübertragungsreaktion LE→CT erfolgt, zeigen ebenfalls nur geringfügige Änderungen der spektralen Form als Funktion der Temperatur (Kap. 4.2.5).

Die Fluoreszenzabklingkurven von NMC7 in n-Heptan ($\lambda_{\text{ex}} > 315$ nm) lassen sich wie bei NMC5 und NMC6 einfachexponentiell anpassen (Abb. 4.57a und Kap. 4.2.5). Dies führt zu der Schlußfolgerung, daß bei NMC7 in n-Heptan, bei Anregung mit Wellenlängen größer als 315 nm, nur eine Emission aus dem ersten angeregten Zustand S_1 (LE) beobachtet wird.

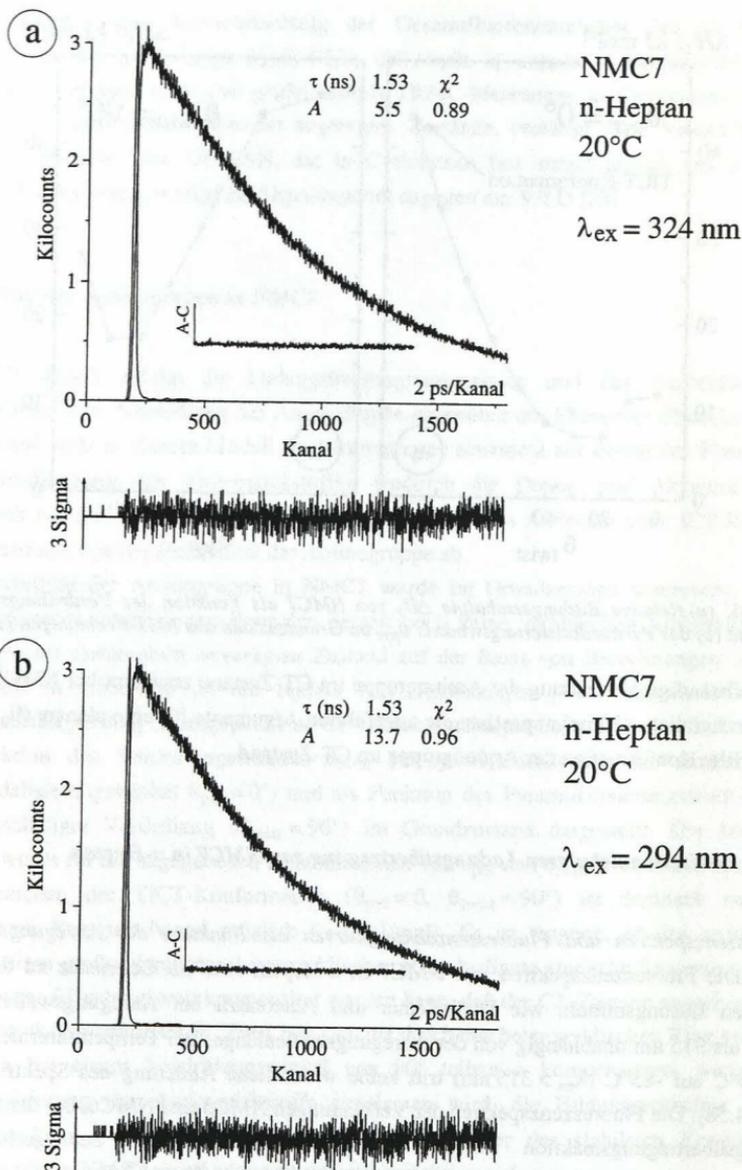


Abb. 4.57: Fluoreszenzabklingkurven von NMC7 in n-Heptan bei 20°C. (a) Anregungswellenlänge 324 nm, Beobachtungswellenlänge 365 nm, (b) Anregungswellenlänge 294 nm, Beobachtungswellenlänge 380 nm.

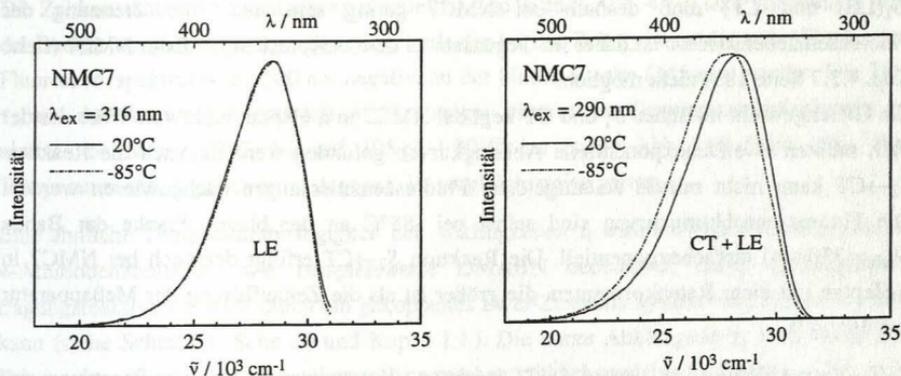
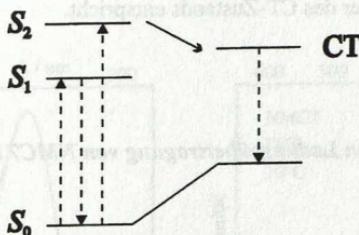


Abb. 4.58: Photostationäre Fluoreszenzspektren von NMC7 in *n*-Heptan bei 20°C und -85°C. Anregungswellenlänge λ_{ex} : 316 nm und 290 nm.

Bei Anregungswellenlängen kleiner als 315 nm hingegen, wird wie im Abschnitt 'CT- und LE-Emission' dargelegt, ein Ladungsübertragungszustand (CT) gebildet. Die Emissionsbande setzt sich unter diesen Bedingungen aus den überlagerten Emissionen aus LE- und CT-Zustand zusammen, was die Temperaturabhängigkeit der spektralen Form erklärt (Abb. 4.58).

Reaktionsschema. Die Absorptionsbande von NMC7 ist aus den überlagerten Übergängen $S_0 \rightarrow S_1$ und $S_0 \rightarrow S_2$ zusammengesetzt. Daher ist anzunehmen, daß die Population des CT-Zustands über den zweiten angeregten Zustand S_2 erfolgt. Für die Ladungsübertragungsreaktion von NMC7 in *n*-Heptan ergibt sich somit Schema 2.



Schema 2: Intramolekulare Ladungsübertragungsreaktion von NMC7 in *n*-Heptan. Vertikale gestrichelte Linien stehen für Absorption bzw. Emission eines Photons. Intersystem Crossing und interne Konversion sind nicht dargestellt (siehe Text).

In zeitaufgelösten Fluoreszenzmessungen wird im spektralen Bereich der CT-Emission bei Anregung von S_2 , verglichen mit ausschließlicher Anregung von S_1 , eine zusätzliche Abklingkomponente erwartet. Die Fluoreszenzabklingkurven lassen sich jedoch auch bei Anregung mit 294 nm einfachexponentiell anpassen (Abb. 4.57 b). Ebensowenig kann eine Abhängigkeit der Fluoreszenzlebensdauer von der Anregungswellenlänge festgestellt werden. Der Unterschied der Fluoreszenzlebensdauern der beiden emittierenden Zustände

(S_1 (LE) und CT) muß deshalb bei NMC7 gering sein und eine Trennung der Fluoreszenzlebensdauern ist daher im Gegensatz zu dem entsprechenden Ester NME7 (siehe Kap. 4.2.7 Seite 185) nicht möglich.

Ein Gleichgewicht zwischen S_1 und CT liegt bei NMC7 in n-Heptan nicht vor. Wäre das der Fall, müßten zweifachexponentielle Abklingkurven gefunden werden. Auch die Reaktion $S_2 \rightarrow CT$ kann nicht mittels zeitaufgelöster Fluoreszenzmessungen nachgewiesen werden. Die Fluoreszenzabklingkurven sind selbst bei -85°C an der blauen Flanke der Bande ($\lambda_{\text{ob}} = 330 \text{ nm}$) einfachexponentiell. Die Reaktion $S_2 \rightarrow CT$ erfolgt demnach bei NMC7 in n-Heptan mit einer Ratenkonstanten, die größer ist als die Zeitauflösung der Meßapparatur ($> 5 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$).

S_2/S_1 -Interne Konversion versus S_2/CT -Reaktion. Voraussetzung für die Besetzung des CT-Zustands ist, daß die Reaktion $S_2 \rightarrow CT$ mit der internen Konversion von S_2 nach S_1 konkurrieren kann. Die Ratenkonstante der internen Konversion k_{IC} wird durch ein vibronisches Matrixelement, welches die Wechselwirkung der Zustände S_1 und S_2 charakterisiert und das Überlappungsintegral der Schwingungswellenfunktionen der Kerne (Franck-Condon Faktoren) bestimmt [183, 184].

Unterscheiden sich die molekularen Strukturen in S_2 und S_1 stark voneinander, sind die Franck-Condon Faktoren des Übergangs $S_2 \rightarrow S_1$ klein. Die Rate der internen Konversion wird dadurch soweit verlangsamt, daß andere Prozesse wie die Reaktion $S_2 \rightarrow CT$ oder die Fluoreszenz aus S_2 mit der internen Konversion konkurrieren können. Emissionen aus dem zweiten angeregten Zustand wurden bereits bei anderen, im Grundzustand ebenfalls verdrillten Aminobenzonitrilen, wie beispielsweise MMD nachgewiesen [17, 74].

Demnach ist anzunehmen, daß die Struktur von NMC7 in S_1 und S_2 verschieden ist, wobei die Struktur in S_2 (L_a) eher der des CT-Zustands entspricht.

Kinetik der intramolekularen Ladungsübertragung von NMC7 in polaren Lösungsmitteln

NMC7 in Diethylether: Anregung mit 325 nm

Abklingkonstanten. Zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen von NMC7 in Diethylether wurden als Funktion der Temperatur zwischen -90°C und 20°C mit einer Anregungswellenlänge von 325 nm (30.8 kK, Abb. 4.53) durchgeführt. Die Fluoreszenzabklingkurven lassen sich zweifachexponentiell anpassen (Abb. 4.60). Bei einigen Messungen wird eine zusätzliche Komponente von ca. 1 ns mit kleiner Amplitude zur Anpassung benötigt. Abklingzeiten von ca. 1 ns an der blauen Flanke der Fluoreszenzbande sind auf Nebenreaktionen zurückzuführen und beinhalten keine kinetische Information. Diese Zeiten werden deshalb im folgenden nicht weiter berücksichtigt.

Die Zeitkonstanten der zweifachexponentiellen Anpassung (Abb. 4.60) sind unabhängig von der Beobachtungswellenlänge. Die Amplitude der kürzen Zeit τ_2 ist an der roten Flanke des Fluoreszenzspektrums bei 500 nm negativ, an der blauen Flanke (345 nm) positiv. Die Zeit τ_2 und das Amplitudenverhältnis A_{12}/A_{11} zeigen eine starke Temperaturabhängigkeit: τ_2 nimmt von 68 ps (20°C) bis auf 305 ps (-90°C) zu (siehe Abb. 4.62 Seite 156). Die Temperaturabhängigkeit von τ_1 dagegen, ist vergleichsweise gering.

Eine ähnliche Temperaturabhängigkeit der Abklingzeiten τ_i wird bei dual fluoreszierenden 4-Aminobenzonitrilen, wie beispielsweise DMABN beobachtet, deren Ladungsübertragungsreaktion LE \rightarrow CT durch ein gekoppeltes Zwei-Zustands System beschrieben werden kann (siehe Schema 1, Seite 20 und Kap. 4.1.1). Die kurze Abklingzeit τ_2 wird durch die Dauer der Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts zwischen LE- und CT-Zustand bestimmt, die längere Zeit τ_1 stellt das Abklingen des equilibrierten LE/CT-Systems dar (Kap. 2.1).

Dem zweifachexponentiellen Abklingverhalten zufolge läßt sich auch die Ladungsübertragungsreaktion in NMC7 bei einer Anregung mit 325 nm durch ein gekoppeltes LE/CT-System beschreiben.

Amplitudenverhältnis A_{22}/A_{21} der CT-Fluoreszenz. Die Summe der Amplituden A_{22} und A_{21} der CT-Fluoreszenz ist in einem System mit ausschließlicher Anregung des LE-Zustands gleich Null ($A_{22} + A_{21} = 0$, Gl. (2.8)), d.h. das Verhältnis $A_{22}/A_{21} = -1$. Der CT-Zustand wird dann nur über den LE-Zustand populiert. Bei NMC7 beträgt dagegen das Amplitudenverhältnis A_{22}/A_{21} der CT-Fluoreszenz unabhängig von der Temperatur -0.20 ± 0.05 . Zur Erklärung dieser Beobachtung können unterschiedliche Ursachen angeführt werden.

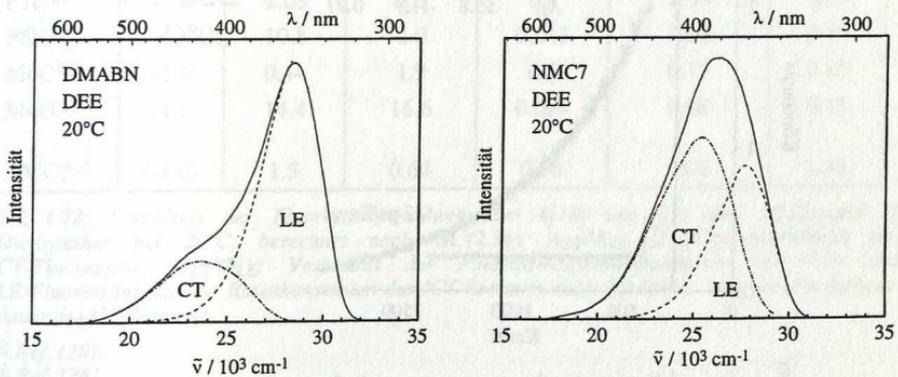


Abb. 4.59: Photostationäre Fluoreszenzspektren von NMC7 und DMABN in Diethylether bei 20°C. Trennung der Emissionsbanden bei NMC7 mittels der LE-Bande der Modellverbindung NMC6, bei DMABN mittels der LE-Bande der Modellverbindung MABN. Anregungswellenlänge: $\lambda_{\text{ex}}(\text{NMC7}) = 325 \text{ nm}$ und $\lambda_{\text{ex}}(\text{DMABN}) = 297 \text{ nm}$.

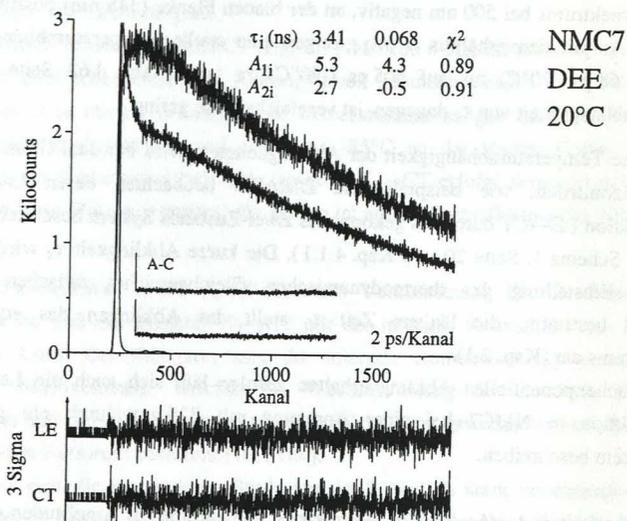


Abb. 4.60: Fluoreszenzabklingkurven von NMC7 in Diethylether bei 20°C. Anregungswellenlänge 325 nm, Beobachtungswellenlänge 345 und 500 nm (globale Analyse).

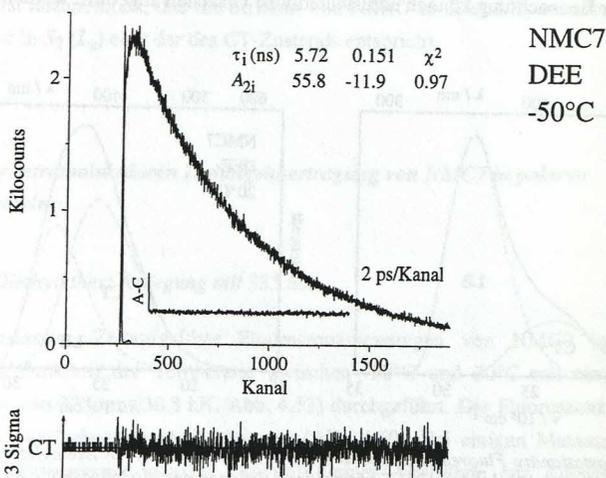


Abb. 4.61: Fluoreszenzabklingkurve von NMC7 in Diethylether bei -50°C. Anregungswellenlänge 326 nm, Beobachtungswellenlänge 530 nm.

i) Überlagerung der Emissionsbanden von LE- und CT-Fluoreszenz

Die Emissionbanden von LE- und CT-Zustand sind bei Aminobenzonitrilen in einigen Wellenlängenbereichen spektral überlagert (Abb. 4.59). Im Bereich einer solchen spektralen Überlagerung wird die Summe der Fluoreszenzintensitäten aus LE- und CT-Zustand detektiert, wodurch ein von der Beobachtungswellenlänge abhängiges Amplitudenverhältnis resultiert. Ist eine spektrale Trennung der Banden nicht möglich, wird im roten Spektralbereich $A_{22}/A_{21} > -1$ detektiert, obwohl der CT-Zustand nicht direkt durch Lichtanregung besetzt wird.

Aus Abb. 4.59 geht hervor, daß der Anteil der LE-Emission bei 500 nm sowohl bei DMABN, als auch bei NMC7 vernachlässigbar klein ist. Da bei DMABN bei dieser Beobachtungswellenlänge $A_{22}/A_{21} = -1$ ist, kann eine spektrale Überlagerung der Emissionen aus CT- und LE-Zustand bei NMC7 nicht als Begründung für den Wert des Amplitudenverhältnisses von -0.2 herangezogen werden *).

Diese Schlußfolgerung wird durch einen Vergleich der Quotienten k'_f/k_f verschiedener Aminobenzonitrile bestätigt (Tab. 4.22). Berechnet man unter der Annahme eines

	A_{22}/A_{21}	Φ_{CT}/Φ_{LE}	$k_a / 10^{10} \text{ s}^{-1}$	$k_d / 10^{10} \text{ s}^{-1}$	$1/\tau_0' / 10^{10} \text{ s}^{-1}$	k'_f/k_f
DMABN	-1.0	0.32	2.5	1.9	0.03	0.25
DEABN a)	-1.0	2.13	5.8	0.5	0.04	0.21
P5C a)	-1.0	0.10	0.5	1.3	0.03	0.28
P6C a)	-1.0	0.35	4.3	3.7	0.05	0.31
P7C a)	-1.0	2.03	6.3	0.6	0.05	0.22
P6N a)	-1.0	10.8	2.0	0.013	0.02	0.17
M4C b)	-1.0	0.44	1.9	0.5	0.17	0.15
M4D b)	-1.0	14.4	16.6	0.094	0.08	0.15
NMC7 c)	(-1.0)	1.5	0.64	0.80	0.03	1.95

Tab. 4.22: Verhältnis der Fluoreszenzstrahlungsraten k'_f/k_f von CT- und LE-Zustand in Diethylether bei 20°C, berechnet nach Gl. (2.36). A_{22}/A_{21} : Amplitudenverhältnis der CT-Fluoreszenz, Φ_{CT}/Φ_{LE} : Verhältnis der Fluoreszenzquantenausbeuten von CT- und LE-Fluoreszenz, k_a , k_d : Ratenkonstanten der ICT-Reaktion nach Schema 1, $1/\tau_0'$: Inverse Lebensdauer des CT-Zustands.

a) Ref. [30].

b) Ref. [74].

c) unter Annahme spektraler Überlagerung von LE- und CT-Bande ($A_{22}/A_{21} = -1$) aus experimentellen Daten bei 20°C berechnet (Abb. 4.60).

*) Auch bei -50°C und Detektion bei 530 nm (Vergrößerung des Beitrags der CT-Fluoreszenz), beträgt das Amplitudenverhältnis $A_{22}/A_{21} = -0.2$.

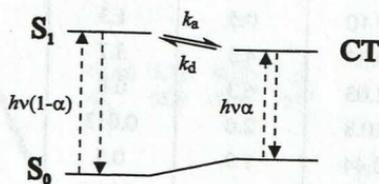
gekoppelten LE/CT-Systemen mit ausschließlicher Anregung des LE-Zustands (Schema 1, $A_{22}/A_{21} = -1$) nach Gl. (2.36) den Quotienten k'_f/k_f , ist der für NMC7 erhaltene Wert von 1.95 im Vergleich mit anderen 4-Aminobenzonitrilen nahezu um den Faktor zehn zu groß (Tab. 4.22). Da eine solche Variation von k'_f/k_f in einer Substanzklasse unwahrscheinlich ist, wird geschlossen, daß Schema 1 die ICT-Reaktion in NMC7 nicht vollständig beschreibt.

ii) Direktanregung des CT-Zustands

Sind sowohl LE- als auch CT-Zustand durch Absorption aus dem Grundzustand zu besetzen, ergibt sich Schema 3. Der Parameter α hängt von der Anregungswellenlänge ab und kann Werte zwischen null und eins annehmen. Dieses Schema ist analog zu Schema 1, nur die Randbedingungen sind andere. Die Gleichungen für die Abklingkonstanten λ_1 und λ_2 bleiben daher unverändert. Der Ausdruck für das Amplitudenverhältnis der CT-Fluoreszenz hängt jetzt aber von α ab. Es gilt [185]:

$$\frac{A_{22}}{A_{21}} = \frac{(1-\alpha)(X-\lambda_2) - \alpha k_d - (\lambda_1 - \lambda_2) / (X - \lambda_1) \alpha k_d}{(1-\alpha)(X-\lambda_2) - \alpha k_d} \quad (4.39)$$

In zeitaufgelösten Fluoreszenzmessungen erhält man zweifachexponentielle Abklingkurven im Bereich der LE- und CT-Emission mit α -abhängigem A_{22}/A_{21} .



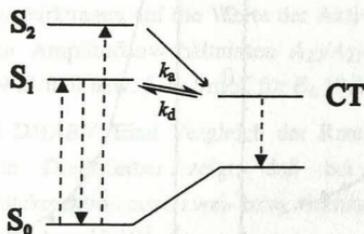
Schema 3: Kinetisches Schema zweier gekoppelter Zustände LE(S_1) und CT. Beide Zustände sind durch Absorption aus S_0 zu populieren. Vertikale gestrichelte Linien bezeichnen Absorption bzw. Emission eines Photons ($0 < \alpha < 1$). Intersystem Crossing und interne Konversion sind nicht dargestellt.

Eine direkte Anregung des CT-Zustands wird bei Aminobenzonitrilen beobachtet, bei denen der L_a -Zustand deutlich unterhalb des L_b -Zustands liegt [29, 34, 74]. Bedingt durch die großen konfigurationellen Unterschiede zwischen Grundzustand und CT-Zustand sind die Franck-Condon Faktoren und damit die Extinktionskoeffizienten dieser Übergänge $S_0 \rightarrow CT$ sehr klein. Der Extinktionskoeffizient der Verbindung CBQ beträgt beispielsweise in n-Heptan bei 278 nm nur $760 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Der sehr viel höhere Extinktionskoeffizient von NMC7 (siehe Seite 141) läßt eine Direktanregung des CT-Zustands unwahrscheinlich

erscheinen. Aufgrund der hohen Grundzustandsrepulsion δE_{CT}^{rep} von 50 kJ/mol (Tab. 4.23 Seite 157), ist eine Direktanregung des CT-Zustands ebenfalls auszuschließen.

iii) Besetzung des CT-Zustands über S_2

Wird der CT-Zustand nicht ausschließlich aus dem ersten angeregten Singulettzustand S_1 , sondern auch aus S_2 gebildet, läßt sich die Kinetik der ICT-Reaktion durch Schema 4 beschreiben.



Schema 4: Kinetisches Schema zweier gekoppelter Zustände $LE(S_1)$ und CT. Der CT-Zustand kann über S_1 , sowie auch über den zweiten angeregten Zustand S_2 gebildet werden. Vertikale gestrichelte Linien bezeichnen Absorption bzw. Emission eines Photons. Intersystem Crossing und interne Konversion sind nicht dargestellt (siehe auch Abschnitt 'S₂/S₁-Interne Konversion versus S₂/CT-Reaktion', Seite 150).

Die kinetische Behandlung von Schema 4 entspricht Schema 3, wenn die Reaktion $S_2 \rightarrow CT$ mit einer Ratenkonstanten erfolgt, die größer ist als die Zeitauflösung der Meßapparatur. Die Fluoreszenzabklingkurven in einem System, welches durch Schema 4 beschrieben wird sind zweifachexponentiell und die Summe der Amplituden A_{22} und A_{21} ist ungleich Null.

Die Kinetik der ICT-Reaktion von NMC7 in Diethylether läßt sich demnach bei einer Anregungswellenlänge von 325 nm durch ein System von zwei gekoppelten Zuständen $LE(S_1)/CT$ beschreiben, bei dem der CT-Zustand auch in einer schnellen Reaktion ausgehend von S_2 besetzt werden kann.

Kinetische Analyse der ICT-Reaktion. Zur Bestimmung der Aktivierungsenergien E_a und E_d der ICT-Reaktion nach Schema 4 werden die Lebensdauern τ_1 und τ_2 , die Amplitudenverhältnisse A_{12}/A_{11} und A_{22}/A_{21} von LE- bzw. CT-Fluoreszenz, sowie die Lebensdauer τ_0 des LE-Zustands in Abhängigkeit von der Temperatur benötigt (Abb. 4.62). Als Lebensdauer τ_0 wurde die Lebensdauer der Verbindung NMC5 in Diethylether bei der jeweiligen Temperatur verwendet. NMC5 zeigt keine Ladungsübertragungsreaktion $LE \rightarrow CT$ und kann daher als Modellverbindung für den LE-Zustand von NMC7 dienen (Kap. 4.2.5). Diese Näherung ist hier möglich, da der Zahlenwert von τ_0 nur einen vernachlässigbare Einfluß auf die Ratenkonstanten k_a und k_d besitzt.

Unter Annahme einer Arrhenius-Abhängigkeit der Ratenkonstanten k_a und k_d von der Temperatur, lassen sich aus einer Auftragung von $\ln(k_i)$ gegen $1/T$ die Aktivierungsenergien

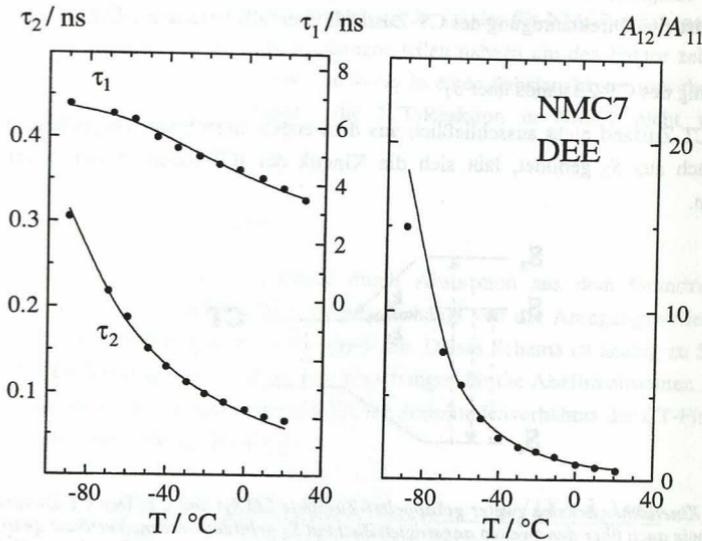


Abb. 4.62: Abklingzeiten τ_1 , τ_2 sowie Amplitudenverhältnis A_{12}/A_{11} von NMC7 in Diethylether. Anregungswellenlänge 325 nm, Beobachtungswellenlänge 345 nm. Die durchgezogenen Linien stellen die simulierten Werte dar.

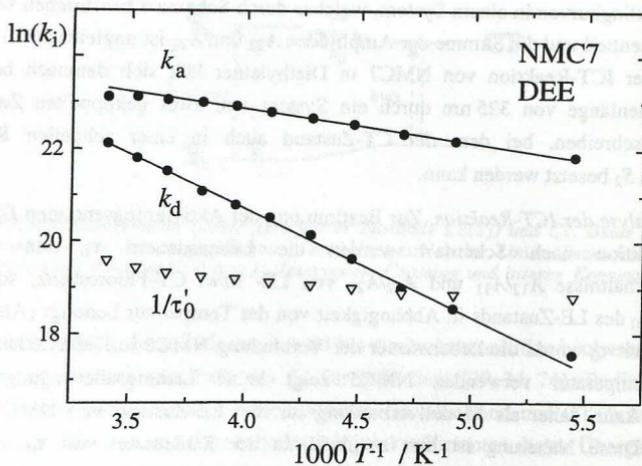


Abb. 4.63: Arrheniusauftragung der Ratenkonstanten k_a und k_d von NMC7 in Diethylether. Die reziproke Lebensdauer des CT-Zustands $1/\tau'_0$ ist ebenfalls eingezeichnet.

E_i und die vorexponentiellen Faktoren k_i^0 erhalten (Abb. 4.63). Die Genauigkeit der Bestimmung von k_a im Hochtemperaturbereich wird üblicherweise durch das geringe Amplitudenverhältnis $A_{21}/A_{11} < 1$ erschwert, die Aktivierungsenergie E_a wurde deshalb im Tieftemperaturbereich bestimmt.

Die Aktivierungsenergie E_a der Hinreaktion beträgt 6.0 kJ/mol, die Aktivierungsenergie der Rückreaktion E_d 19.5 kJ/mol. Für die vorexponentiellen Faktoren k_i^0 erhält man $k_a^0 = 1.5 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$ und $k_d^0 = 1.2 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$ (Tab. 4.23).

Der Fehler bei der Bestimmung des Amplitudenverhältnisses A_{22}/A_{21} der CT-Fluoreszenz (± 0.05) hat nur geringe Auswirkungen auf die Werte der Aktivierungsenergien E_a und E_d , wie eine Analyse mit den Amplitudenverhältnissen $A_{22}/A_{21} = 0.15$ und $A_{22}/A_{21} = 0.25$ ergibt. Man erhält für E_a 5.9 kJ/mol bzw. 6.2 kJ/mol, für E_d 19.2 kJ/mol bzw. 20.2 kJ/mol.

Vergleich von NMC7 und DMABN. Eine Vergleich der Ratenkonstanten k_a und k_d von NMC7 und DMABN in Diethylether zeigt, daß bei NMC7 ($k_a = 1.3 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$, $k_d = 4.0 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$) Hin- und Rückreaktion etwa zwei- bzw. viermal langsamer ablaufen als bei DMABN ($k_a = 2.5 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$ und $k_d = 19 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$).

Kleinere Ratenkonstanten bei NMC7 im Vergleich zu DMABN sind verständlich, da im Gegensatz zu DMABN die Flexibilität der Aminogruppe durch den heterozyklischen Ring eingeschränkt ist. Dadurch bedingt ist die Aktivierungsenergie E_a der Hinreaktion erhöht. Weiterhin tragen in NMC7 die im Vergleich zu DMABN kleineren vorexponentiellen Faktoren zu einer langsameren ICT-Reaktion bei.

Die Stabilisierungsenthalpie ΔH von NMC7 in Diethylether beträgt -13.5 kJ/mol. Auch für andere 4-Aminobenzonitrile, wie P4C-P7C und DEABN werden in Diethylether Werte dieser Größenordnung gefunden [30]. Eine Bestimmung des Parameters ΔH^P (Gl. (4.17)),

DEE	NMC7	DMABN
$k_a(20^\circ\text{C}) / 10^{10} \text{ s}^{-1}$	1.3	2.5
$k_d(20^\circ\text{C}) / 10^9 \text{ s}^{-1}$	4.0	19
$k_a(-50^\circ\text{C}) / 10^{10} \text{ s}^{-1}$	0.6	1.3
$k_d(-50^\circ\text{C}) / 10^9 \text{ s}^{-1}$	0.3	1.4
$k_a^0 / 10^{11} \text{ s}^{-1}$	1.5	2.1
$k_d^0 / 10^{13} \text{ s}^{-1}$	1.2	7.0
$E_a / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	6.0	5.2
$E_d / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	19.5	20.0
$\Delta H / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	- 13.5	- 14.9
$\Delta S / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	- 36.2	- 48.5
$\delta E_{CT}^{exp} / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	50	71

Tab. 4.23: Kinetische und thermodynamische Parameter von NMC7 und DMABN in Diethylether (DEE).

welcher den Einfluß der Polarität auf die Größe der Stabilisierungsenthalpie charakterisiert, wird bei NMC7 nicht durchgeführt, da aufgrund der spektralen Überlagerung der Emissionsbanden von LE- und CT-Fluoreszenz eine ausreichend genaue Bestimmung des Verhältnisses Φ/Φ nicht möglich ist.

Obwohl sich die Konformation der Aminogruppe von NMC7 im Grundzustand stärker von der Konformation des angeregten Zustands unterscheidet als bei DMABN, beträgt die Grundzustandsrepulsion δE_{CT}^{rep} bei NMC7 nur 50 kJ/mol (DMABN 72 kJ/mol). Daraus läßt sich schließen, daß δE_{CT}^{rep} wesentlich durch die Strukturänderungen im Benzonitrilteil der Moleküle und die Reorientierung der Lösungsmittelmoleküle bestimmt sein muß. Dies geht ebenfalls aus der Änderung von δE_{CT}^{rep} bei DMABN in der Lösungsmittelreihe der Di(n-alkyl)ether hervor (Kap. 4.1.1).

NMC7 in Acetonitril: Anregung mit 328 nm

LE-Fluoreszenz. Zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen von NMC7 in Acetonitril wurden bei einer Anregungswellenlänge von 328 nm zwischen -44°C und 70°C durchgeführt. Die Beobachtungswellenlänge betrug in Abhängigkeit von der Temperatur 363-375 nm. Die Fluoreszenzabklingkurven lassen sich nur dreifachexponentiell anpassen (Abb. 4.64). Die dritte Abklingkomponente mit relativ kleiner Amplitude im Nanosekundenbereich ($\tau_3 = 0.70$ ns) wird auf eine Verunreinigung zurückgeführt. Die Verbindung NMC7 ist in Acetonitril unter Laserbestrahlung instabil und neigt zur Bildung von photochemischen

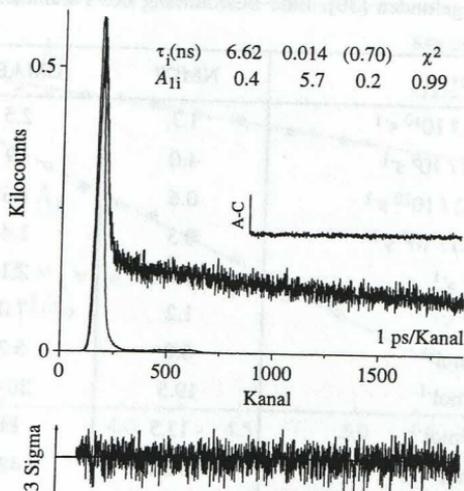


Abb. 4.64: Fluoreszenzabklingkurve von NMC7 in Acetonitril bei 10°C . Anregungswellenlänge 328 nm, Beobachtungswellenlänge 368 nm.

Nebenprodukten, was zu einer Veränderung der Amplitudenverhältnisse führt. Daher wurde das Amplitudenverhältnis A_{12}/A_{11} als Funktion der Zeit bestimmt und nach $t = 0$ extrapoliert. Die Abnahme von A_{12}/A_{11} beträgt etwa 10-30 % bei einer Bestrahlungszeit von 500 s.

CT-Fluoreszenz. Die Abklingkurven der CT-Fluoreszenz bei 570 nm lassen sich zweifachexponentiell anpassen, wobei die Abklingzeiten τ_1 und τ_2 denen der LE-Fluoreszenz entsprechen, die Amplitude A_{22} aber negativ ist. Bedingt durch die kurze Abklingzeit τ_2 von nur 15-20 ps ist das Amplitudenverhältnis A_{22}/A_{21} der CT-Fluoreszenz nicht genau bestimmbar. Es kann deshalb nicht entschieden werden, ob der CT-Zustand analog Schema 1 nur aus dem LE-Zustand gebildet wird ($A_{22}/A_{21} = -1$), oder ob wie in Diethylether auch eine Reaktion über S_2 zur Besetzung des CT-Zustands führt ($A_{22}/A_{21} > -1$, Schema 4).

Kinetische Analyse. Die Berechnung der Ratenkonstanten k_a und k_d ausgehend von unterschiedlichen Amplitudenverhältnissen A_{22}/A_{21} zeigt, daß der Wert der Konstanten der Hinreaktion k_a nur geringfügig (~10%) vom verwendeten Amplitudenverhältnis der CT-Fluoreszenz abhängt, der Wert der Konstanten k_d aber um fast zwei Größenordnungen variiert (Tab. 4.24). Die Temperaturabhängigkeit von k_d wird kaum beeinflußt (Tab. 4.24). Somit ist zwar die Temperaturabhängigkeit der Rückreaktion, nicht aber der Absolutwert der Ratenkonstanten k_d bestimmbar.

Eine vollständige kinetische Analyse kann deshalb nicht durchgeführt werden. Nur die kinetischen Parameter der Hinreaktion k_a , k_a^0 und E_a sowie die Aktivierungsenergie der Rückreaktion E_d sind aus den erhaltenen Abklingzeiten τ_1 und τ_2 , sowie dem Amplitudenverhältnis A_{12}/A_{11} zugänglich. Die unter Annahme eines Arrheniusansatzes bestimmten Aktivierungsenergien E_a und E_d betragen 3.1 kJ/mol bzw. 16.9 kJ/mol, die Stabilisierungsenthalpie $\Delta H = -13.8$ kJ/mol (Abb. 4.66). Die experimentellen Zerfallszeiten sind zusammen mit den simulierten Werten in Abb. 4.65 dargestellt. Zwischen -20 und -44°C wird eine exakte Bestimmung der Ratenkonstanten durch den großen Wert des Amplitudenverhältnisses A_{12}/A_{11} erschwert.

A_{22}/A_{21}	$k_a(20^\circ\text{C})$ / 10^{10} s^{-1}	$k_d(20^\circ\text{C})$ / 10^9 s^{-1}	$k_d(-20^\circ\text{C})$ / 10^9 s^{-1}	$\frac{k_d(20^\circ\text{C})}{k_d(-20^\circ\text{C})}$
-1.00	6.54	5.85	1.79	3.27
-0.10	7.06	0.63	0.18	3.42
-0.01	7.11	0.06	0.02	3.44

Tab. 4.24: Ratenkonstanten k_a und k_d berechnet nach Schema 4 für verschiedene Amplitudenverhältnisse der CT-Fluoreszenz A_{22}/A_{21} ($\tau_2 = 0.014$ ns, $\tau_1 = 6.51$ ns, $\tau_0 = 4.23$ ns, $A_{12}/A_{11} = 11.2$).

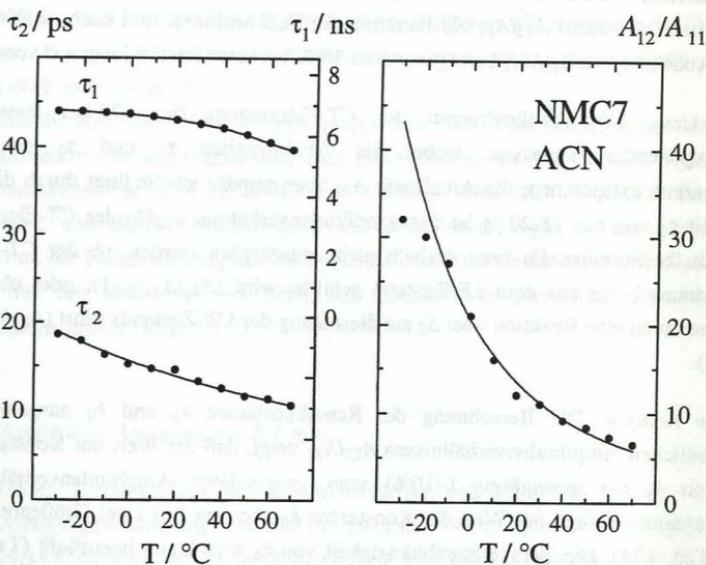


Abb. 4.65: Experimentelle Abklingzeiten τ_1 , τ_2 sowie Amplitudenverhältnis A_{12}/A_{11} von NMC7 in Acetonitril. Die durchgezogenen Linien stellen die simulierten Werte dar.

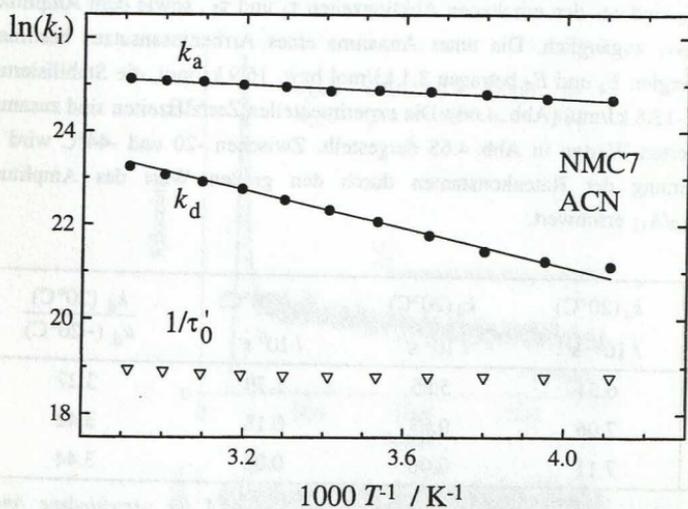


Abb. 4.66: Arrheniusauftragung der Geschwindigkeitskonstanten k_a und k_d von NMC7 in Acetonitril. k_a und k_d wurden unter der Annahme von $A_{22}/A_{21} = -1$ bestimmt. k_d^0 ist nicht festgelegt, da die Absolutwerte von k_d von A_{22}/A_{21} abhängen (siehe Text).

	Diethylether	Acetonitril
$k_a(20^\circ\text{C}) / 10^{10} \text{ s}^{-1}$	1.3	6.7
$k_a(-40^\circ\text{C}) / 10^{10} \text{ s}^{-1}$	0.7	5.5
$k_a^0 / 10^{11} \text{ s}^{-1}$	1.5	2.4
$E_a / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	6.0	3.1
$E_d / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	19.5	(16.9) ^{a)}
$\Delta H / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	- 13.5	(- 13.8) ^{a)}

Tab. 4.25: Kinetische und thermodynamische Parameter der ICT-Reaktion von NMC7 in Acetonitril und Diethylether.

^{a)} siehe Text.

Vergleich der Daten in Diethylether und Acetonitril. Aus Untersuchungen an einer Reihe von Aminobenzonitrilen geht hervor, daß die Ratenkonstante k_a der Ladungsübertragungsreaktion mit der Polarität des Lösungsmittels zunimmt [30, 32, 46].

Bei NMC7 in Acetonitril ist k_a deutlich größer als in Diethylether (Tab. 4.25). Die Zunahme von k_a bei NMC7 beruht auf der Abnahme der Aktivierungsenergie E_a von 5.9 kJ/mol in Diethylether auf 3.1 kJ/mol in Acetonitril. E_a liegt damit in Acetonitril bei Raumtemperatur in der Größenordnung der thermischen Energie RT ($RT = 2.4$ kJ/mol bei 293 K).

Eine Polaritätsabhängigkeit der Barrieren E_a und E_d wurde auch bei Messungen an DMABN in einer Reihe von n-Alkylnitrilen und Di(n-alkyl)ethern gefunden (Kap. 4.1.1 und [32, 50]). Dies weist auf einen polaren Übergangszustand und eine im Vergleich zum LE-Zustand größere Ladungsverschiebung hin.

Aufgrund der höheren Polarität wird in Acetonitril eine größere Stabilisierung des CT-Zustands und damit eine negativere Stabilisierungsenthalpie ΔH erwartet als in Diethylether (Kap. 4.1.1). Experimentell werden bei NMC7 in Diethylether und Acetonitril Werte von -13.5 bzw. -13.8 kJ/mol gefunden. Die Aktivierungsenergie E_d und damit ΔH ist bei NMC7 in Acetonitril aufgrund der erwähnten Annahmen nur mit einer Genauigkeit von ca. 20% bestimmbar (siehe Abschnitt 'Kinetische Analyse'). Eine Zunahme des Betrags von ΔH kann deshalb nicht festgestellt werden.

Anregung mit 297 nm - Komplexe Kinetik

Die zeitaufgelösten Fluoreszenzmessungen von NMC7 ergeben sowohl in Diethylether und Acetonitril bei Anregung an der roten Flanke des Absorptionsspektrums, als auch in n-Heptan ein konsistentes Bild der photophysikalischen Vorgänge der Ladungsübertragung im angeregten Zustand (Schema 4). Zwei Zustände (LE(S_1) und CT) befinden sich im Gleichgewicht, wobei der CT-Zustand auch in einer schnellen Reaktion aus S_2 gebildet

wird. In n-Heptan ist das Gleichgewicht zwischen $S_1(\text{LE})$ und CT aufgrund der hohen Barriere E_a vollständig nach S_1 verschoben, der Ladungsübertragungszustand kann daher in n-Heptan ausschließlich über S_2 besetzt werden.

Während dieses Schema die Abhängigkeit der photostationären Anregungsspektren von der Beobachtungswellenlänge in unpolaren Lösungsmitteln zu erklären vermag, da zwei voneinander isolierte Zustände vorliegen, ist es in polaren Lösungsmitteln unzureichend. Wie aus den zeitaufgelösten Fluoreszenzmessungen von NMC7 in Diethylether und Acetonitril hervorgeht, liegen die Zustände $\text{LE}(S_1)$ und CT in einem Gleichgewicht vor, welches sich wesentlich schneller einstellt als die Fluoreszenzlebensdauer der emittierenden Zustände. Demnach sollten die Anregungsspektren in Diethylether und Acetonitril unabhängig von der Beobachtungswellenlänge sein, was aber nicht den Ergebnissen der photostationären Untersuchungen entspricht (siehe Abb. 4.53 Seite 144).

Zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen. In zeitaufgelösten Fluoreszenzmessungen wird bei Anregung mit 297 nm (Abb. 4.67) im Gegensatz zur Anregung mit 325 nm (Abb. 4.60) in Diethylether eine zusätzliche Abklingkomponente (τ_3) mit großer Amplitude beobachtet, deren Anteil am Gesamtzerfall ca. 20-30% beträgt. Diese Abklingkomponente weist nur eine schwache Temperaturabhängigkeit auf. Daher wird geschlossen, daß es sich nicht um eine 'kinetische' Zeit, sondern um die Lebensdauer eines einfach zerfallenden angeregten Zustands handelt.

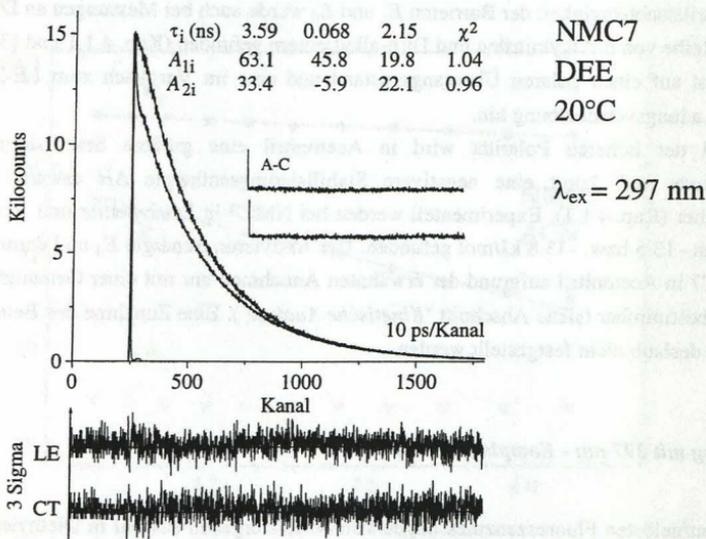


Abb. 4.67: Fluoreszenzabklingkurven von NMC7 in Diethylether bei 20°C. Anregungswellenlänge 297 nm, Beobachtungswellenlängen 345 nm (LE), 500 nm (CT).

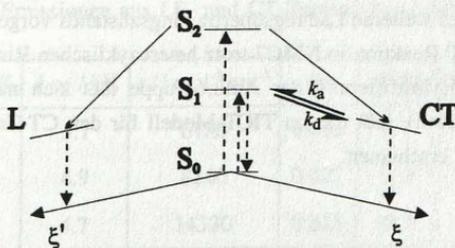
Verunreinigungen können als Ursache für die zusätzliche Zerfallskomponente aufgrund der HPLC-Reinheit der Verbindung ausgeschlossen werden. Ebenso sind Photoprodukte als Ursache für *diese* Zerfallszeit aufgrund des großen integralen Anteils der Komponente auszuschließen. Zudem wird die Zerfallskomponente auch bei der Anregung mit einer schwachen Blitzlichtlampe detektiert (Kap. 3.3, [72]). Unter diesen Bedingungen treten erfahrungsgemäß kaum photochemische Nebenreaktionen auf.

Die zusätzliche Zerfallszeit τ_3 besitzt keinen Einfluß auf die bisher beschriebene Kinetik. Sowohl τ_1 und τ_2 , als auch die Amplitudenverhältnisse A_{12}/A_{11} und A_{22}/A_{21} bleiben unverändert (vgl. Abb. 4.67 und Abb. 4.60). Der mit der Abklingzeit τ_3 assoziierte Zustand existiert demnach unabhängig vom gekoppelten LE(S_1)/CT System. Da der integrale Anteil der zusätzlichen Zerfallskomponente ($A_3 \cdot \tau_3$) im roten Spektralbereich größer ist als bei Detektion an der blauen Flanke der Fluoreszenzbande (Abb. 4.67) muß geschlossen werden, daß bei der Besetzung dieses Zustands eine erhebliche Ladungsverschiebung stattfindet.

Die Abnahme der Quantenausbeute bei kurzwelliger Anregung (Tab. 4.21, Seite 145) stützt diese Vermutung (die Fluoreszenzstrahlungsraten k_f der Ladungsübertragungszustände in Aminobenzonitrilen sind kleiner als die der lokal angeregten Zustände, siehe Tab. 4.22).

Die Ladungsübertragungsreaktion in NMC7 ließe sich dann wie in Schema 5 dargestellt verstehen. Während bei langwelliger Anregung die ICT-Reaktion durch den rechten Teil von Schema 5 beschrieben wird (vgl. Seite 155), öffnet sich bei kurzwelliger Anregung ein weiterer Reaktionskanal.

Die molekulare Struktur des bei kurzwelliger Anregung populierte Ladungsübertragungszustands L muß sich stark von der des Zustands CT unterscheiden, da sonst interne Konversion eine Fluoreszenzlöschung bewirken würde. Es ist deshalb anzunehmen, daß diese Zustände entlang unterschiedlicher Reaktionskoordinaten (ξ und ξ') gebildet werden. Hinweise auf die Existenz von zwei Ladungsübertragungszuständen in Aminobenzonitrilen mit unterschiedlicher molekularer Struktur kommen aus *ab initio* Berechnungen [38].



Schema 5: Mögliches Reaktionsschema zur intramolekularen Ladungsübertragung in NMC7. Vertikale gestrichelte Linien bezeichnen Absorption bzw. Emission eines Photons. Intersystem Crossing und interne Konversion sind nicht dargestellt (L: Ladungsübertragungszustand, siehe Text).

Ein Vergleich von Schema 2 und Schema 5 macht deutlich, daß der linke Teil des Reaktionsschemas 5 die Ladungsübertragung in unpolaren Lösungsmitteln beschreibt. Der in unpolaren Lösungsmitteln bei kurzwelliger Anregung besetzte Ladungsübertragungszustand wird demnach unabhängig von der Polarität gebildet, wenn die Anregungswellenlänge entsprechend gewählt ist. Das gekoppelte $LE(S_1)/CT$ -System dagegen, wird wie bei anderen 4-Aminobenzonitrilen [30, 74] nur in polaren Lösungsmitteln (Diethylether, Acetonitril) beobachtet.

Eine Möglichkeit zur Überprüfung des vorgeschlagenen Modells ist die Bestimmung des Gesamtdipolmoments der elektronisch angeregten Zustände in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge mittels TRMC-Messungen. Bei kurzwelliger Anregung sollte das Gesamtdipolmoment unabhängig von der Polarität des Lösungsmittels deutlich höher sein als bei langwelliger Anregung. Weiterhin wird mit langwelliger Anregung ($\lambda_{ex} > 315$ nm), für NMC7 in unpolaren Lösungsmitteln, ein Dipolmoment in der Größenordnung der Dipolmomente der LE-Zustände von NMC5 und NMC6 (ca. 11 D, Kap. 4.2.3) erwartet.

Zusammenfassung

Die photophysikalischen Eigenschaften der Verbindung NMC7 wurden in n-Heptan, Diethylether und Acetonitril untersucht. Im Gegensatz zu den kleineren Ringverbindungen NMC5 und NMC6 tritt in Diethylether und Acetonitril im angeregten Zustand eine Ladungsübertragungsreaktion $LE(S_1) \rightarrow CT$ auf. Die Zustände $LE(S_1)$ und CT liegen in einem Gleichgewicht vor, wobei der CT-Zustand auch in einer schnellen Reaktion über S_2 besetzt wird. Die Aktivierungsenergie der Ladungsübertragungsreaktion $LE \rightarrow CT$ in NMC7 nimmt mit steigender Lösungsmittelpolarität ab.

In Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge wird eine zusätzliche Emission beobachtet. Dies äußert sich in photostationären Untersuchungen in einer Rotverschiebung der Fluoreszenzbande, in zeitaufgelösten Fluoreszenzmessungen kann in Diethylether eine zusätzliche Abklingkomponente nachgewiesen werden. Zur Erklärung dieser Beobachtungen wird die Population eines weiteren Ladungsübertragungszustands vorgeschlagen.

Das Auftreten einer ICT-Reaktion in NMC7 trotz heterozyklischen Rings (eine vollständige Verdrillung unter sp^2 -Hybridisierung der Aminogruppe läßt sich nur unter erheblichem Energieaufwand realisieren), läßt die im TICT-Modell für den CT-Zustand angenommene Verdrillung zweifelhaft erscheinen.

4.2.7 NMC8 (1-Methyl-1,2,3,4,5,6-hexahydro-benzo[b]azocin-8-carbonitril)

Absorptionsspektren

Das Maximum der Absorptionsbande von NMC8 in Diethylether ($h\nu_{\text{abs}}^{\text{max}} = 33.6 \text{ kK}$) und Acetonitril ($h\nu_{\text{abs}}^{\text{max}} = 32.3 \text{ kK}$) ist im Vergleich zu NMC7 um 0.3 bzw. 0.7 kK rotverschoben (Tab. 4.26 und Tab. 4.20). Die Halbwertsbreite der Bande von NMC8 nimmt mit steigender Lösungsmittelpolarität geringfügig ab. Der Extinktionskoeffizient in Acetonitril ist mit $1.4 \cdot 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ wesentlich größer als in n-Heptan ($\epsilon = 0.7 \cdot 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

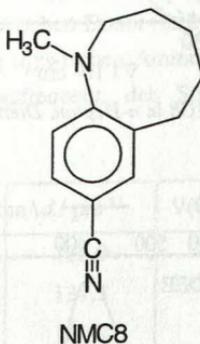


Abb. 4.68: Strukturformel NMC8.

Photostationäre Fluoreszenzspektren

Die Fluoreszenzspektren weisen unabhängig von der Polarität des Lösungsmittels zwei Banden auf, die den Emissionen aus LE- und CT-Zustand zuzuschreiben sind (Abb. 4.70).

	$h\nu_{\text{abs}}^{\text{max}} / \text{kK}$	$\Delta_{1/2} / \text{kK}$	$\epsilon / \text{l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	Φ_{f}	Φ/Φ	$h\nu_{\text{LE}}^{\text{max}} / \text{kK}$	$h\nu_{\text{CT}}^{\text{max}} / \text{kK}$
n-Heptan	34.3	5.1	6780	0.025	6.7	28.9	25.8
DEE	33.6	4.9	8240	0.027	11.3	28.4	23.8
ACN	32.3	4.7	14330	0.025	19.5	27.2	20.5

Tab. 4.26: Spektrale Daten von NMC8 in n-Heptan, Diethylether (DEE) und Acetonitril (ACN) bei 25°C. $h\nu_{\text{abs}}^{\text{max}}$: Maximum der Absorptionsbande, $\Delta_{1/2}$: Halbwertsbreite der Absorptionsbande, ϵ : Extinktionskoeffizient, Φ_{f} : Fluoreszenzquantenausbeute, Φ/Φ : relative Fluoreszenzquantenausbeute von CT- und LE-Emission, $h\nu_{\text{LE}}^{\text{max}}$: Maximum der LE-Fluoreszenz, $h\nu_{\text{CT}}^{\text{max}}$: Maximum der CT-Fluoreszenz. LE- und CT-Bande wurden mittels der Fluoreszenzbande der Modellverbindung NMC6 (LE) getrennt (Abb. 4.70).

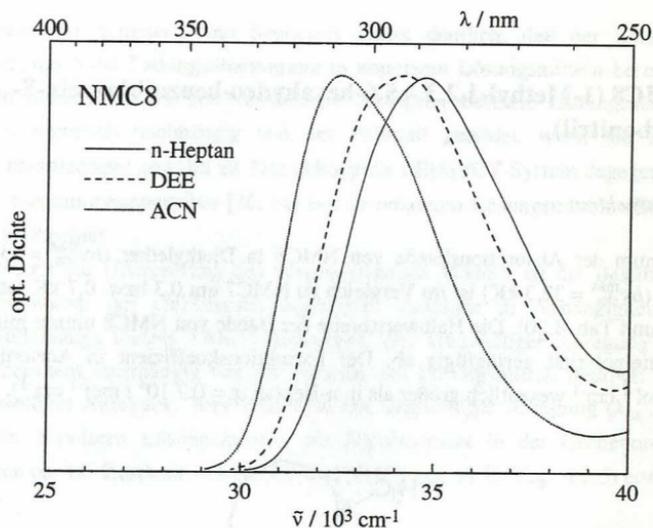


Abb. 4.69: Absorptionsspektren von NMC8 in n-Heptan, Diethylether (DEE) und Acetonitril (ACN) bei 25°C.

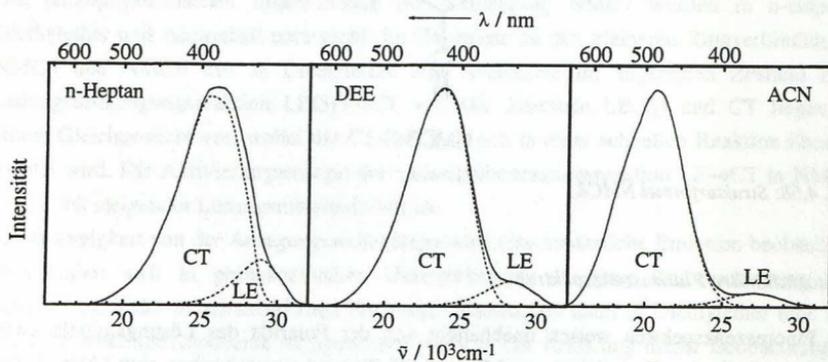


Abb. 4.70: Photostationäre Fluoreszenzspektren von NMC8 in n-Heptan, Diethylether (DEE) und Acetonitril (ACN) bei 25°C. LE- und CT-Bande wurden mittels der Fluoreszenzbande der Modellverbindung NMC6 (LE) getrennt. Anregungswellenlänge 300 nm.

Bei NMC8 tritt demnach wie auch bei NMC7 im angeregten Zustand eine Ladungsübertragungsreaktion $LE \rightarrow CT$ auf. Die Emissionen aus LE- und CT-Zustand können mittels der Modellverbindung NMC6 getrennt werden (Abb. 4.70).

Das Verhältnis der relativen Quantenausbeuten Φ'/Φ nimmt von 6.7 in n-Heptan auf 19.5 in Acetonitril zu (Tab. 4.26). Unabhängig von der Anregungswellenlänge wird sowohl CT- als auch LE-Emission beobachtet. Aufgrund der geringen Quantenausbeute der Verbindung wurde auf eine eingehende Untersuchung des Einflusses der Anregungswellenlänge verzichtet.

In NMC8 erfolgt im Gegensatz zu NMC7 selbst in dem unpolaren Lösungsmittel n-Heptan bei Anregung an der roten Flanke der Absorptionsbande die Bildung des CT-Zustands. Daraus folgt, daß die Energielücke $\Delta E(S_1, S_2)$ in NMC8 kleiner ist als in NMC7. Auch die im Vergleich zu NMC7 trotz stärkerer Verdrillung der Aminogruppe beobachtete Rotverschiebung des Absorptionsmaximums und die Abnahme der Halbwertsbreite mit der Lösungsmittelpolarität (Tab. 4.26), weisen auf eine starke Überlagerung der Übergänge $S_0 \rightarrow S_1$ und $S_0 \rightarrow S_2$ im Absorptionsspektrum und damit eine sehr kleine Energielücke $\Delta E(S_1, S_2)$ hin.

Strukturelle Überlegungen in der Reihe NMC5-NMC8

Bei den Verbindungen NMC7 und NMC8 ist im Gegensatz zu NMC5 und NMC6 im Grundzustand die Aminogruppe aus der Ebene des Phenylrings ausgedreht (Tab. 4.27). Dadurch ist die Wechselwirkung zwischen Donor- und Akzeptorgruppe reduziert, was sich in einer Verlängerung der Bindung d zwischen Aminostickstoff und Phenylring und einer Verschiebung der IR-Schwingungsfrequenz der Streckschwingung der Cyanogruppe $\bar{\nu}(C \equiv N)$ äußert. (Tab. 4.27).

	θ_{twist}^a	d / pm^a	$\bar{\nu}(C \equiv N) / \text{cm}^{-1}$	$\epsilon / \text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$
NMC5	1.6	136.9	2205	21040
NMC6	1.0	137.3	2195	25480
NMC7	47	140.9	2210	15820
NMC8	77	143.1	2213	6780

Tab. 4.27: θ_{twist} : Verdrillungswinkel (Kap. 4.2.1), d : Bindungslänge Aminostickstoff-Phenylring, $\bar{\nu}(C \equiv N)$: IR-Schwingungsfrequenz der Streckschwingung der Cyanogruppe, ϵ : Extinktionskoeffizient in n-Heptan.

^{a)} Berechnung (HF-SCF Verfahren, Basissatz 3-21G).

Extinktionskoeffizienten. Die Extinktionskoeffizienten im Maximum der Absorptionsbande, die hier im wesentlichen den Übergang ${}^1A_1 \rightarrow {}^1L_a$ charakterisieren, sind bei den verdrillten Verbindungen NMC7 und NMC8 mit $1.6 \cdot 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ und $0.7 \cdot 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ deutlich kleiner als bei den unverdrillten Verbindungen NMC5 und NMC6. Der Extinktionskoeffizient ϵ ist nach Gl. (4.40) mit der dimensionslosen Oszillatorstärke f verknüpft [186]:

$$f = \frac{4 m_e c \epsilon_0 \ln 10}{N_A e^2} \int \epsilon(\nu) d\nu \quad (4.40)$$

Hierbei ist m_e die Masse des Elektrons, c die Lichtgeschwindigkeit, ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante im Vakuum, N_A Avogadrozahl, e Elementarladung und ν die Frequenz des Übergangs. Die Oszillatorstärke $f_{0,0 \rightarrow n,1}$ für den Übergang vom vibronischen Grundzustand

$\psi_{0,0}$ in den vibronisch angeregten Zustand $\psi_{n,1}$ (n bezeichnet den elektronischen Zustand, l den Vibrationszustand) ist dem Quadrat des Übergangsdipolmoments proportional [93].

$$f_{0,0 \rightarrow n,1} = \frac{8 \pi^2 m_e \bar{\nu}}{3 h e^2} \left| \langle \psi_{0,0}(\mathbf{q}, \mathbf{Q}) | \hat{\mathbf{M}} | \psi_{n,1}(\mathbf{q}, \mathbf{Q}) \rangle \right|^2 \quad (4.41)$$

$$\hat{\mathbf{M}} = e \sum z_i \mathbf{r}_i \quad (4.42)$$

In Gl. (4.41) und (4.42) steht $\bar{\nu}$ für die mittlere Frequenz des Übergangs, \mathbf{q} bzw. \mathbf{Q} bezeichnen die Ortsvektoren der Elektronen bzw. Kerne, h das Plancksche Wirkungsquantum, z_i die Ladungszahl und \mathbf{r}_i den Ortsvektor des i -ten Teilchens. In der Born-Oppenheimer Näherung mit $\psi(\mathbf{q}, \mathbf{Q}) = \varphi(\mathbf{q}, \mathbf{Q})\phi(\mathbf{Q})$ erhält man aus Gl. (4.41):

$$f_{0,0 \rightarrow n,1} = \frac{8 \pi^2 m_e \bar{\nu}}{3 h e^2} |S_{0,0 \rightarrow n,1}|^2 |\bar{\mathbf{M}}_{0 \rightarrow n}|^2 \quad (4.43)$$

$$\text{mit } S_{0,0 \rightarrow n,1} = \langle \phi_{0,0}(\mathbf{Q}) | \phi_{n,1}(\mathbf{Q}) \rangle \quad (4.44)$$

$$\text{und } \bar{\mathbf{M}}_{0 \rightarrow n} \approx \mathbf{M}_{0,0 \rightarrow n,1} = \langle \varphi(\mathbf{q}, \mathbf{Q}) | \hat{\mathbf{M}} | \varphi(\mathbf{q}, \mathbf{Q}) \rangle, \quad (4.45)$$

sofern man annimmt, daß das elektronische Übergangsdipolmoment $\mathbf{M}_{0,0 \rightarrow n,1}$ näherungsweise nicht von \mathbf{Q} abhängt und durch ein mittleres elektronisches Übergangsdipolmoment $\bar{\mathbf{M}}_{0 \rightarrow n}$ ersetzt werden kann. Bei vergleichbarem elektronischen Übergangsdipolmoment $\bar{\mathbf{M}}_{0 \rightarrow n}$ wird die Stärke eines Übergangs durch das Überlappungsintegral der Vibrationswellenfunktionen $S_{0,0 \rightarrow n,1}$ bestimmt (Franck-Condon Faktoren). Dieses erreicht seinen Maximalwert bei gleicher Konfiguration der Zustände S_0 und S_n .

Für einen qualitativen Vergleich verschiedener Substanzen ist bei ähnlicher Bandenform die Angabe des Extinktionskoeffizienten im Maximum ausreichend.

Unter Annahme eines ähnlichen Übergangsdipolmoments $\bar{\mathbf{M}}_{0 \rightarrow n}$ weist der bei NMC7 und NMC8 im Vergleich zu NMC5 und NMC6 kleinere Extinktionskoeffizient demnach auf einen größeren Unterschied der Kernkoordinaten im Grundzustand und im elektronisch angeregten Zustand hin. Auch in der Reihe der unsubstituierten Verbindungen NM5-NM8 ist der Extinktionskoeffizient der sieben- und achtgliedrigen Ringverbindungen wesentlich kleiner als bei NM5 und NM6 (Kap. 4.2.2). Daher ist anzunehmen, daß trotz der im Grundzustand auftretenden Verdrillung und Pyramidalisierung die Verbindungen NMC7 und NMC8 im angeregten Zustand, analog zu den verwandten aromatischen Aminen NM7 und NM8, unverdrillt vorliegen (Kap. 4.2.2).

Bei im Grundzustand verdrillten Aminobenzonitrilen mit zwei *ortho*-Methylsubstituenten wie MMD, wurden ebenfalls sehr kleine Extinktionskoeffizienten beobachtet. Auch bei dieser Verbindung wird die Konformation im angeregten Zustand als unverdrillt angesehen [74].

Die Zunahme des Extinktionskoeffizienten von NMC8 mit der Polarität des Lösungsmittels ist ungewöhnlich. Möglicherweise hängt hier der Verdrillungswinkel von der

Lösungsmittelpolarität ab. Als Ursache ist auch die zunehmende Stabilisierung des L_a -Zustands in Betracht zu ziehen, die bei NMC8 zu einer Zustandsumkehr in polaren Lösungsmitteln führen könnte. Dadurch nimmt die Wechselwirkung mit dem L_b -Zustand mit steigender Lösungsmittelpolarität ab und das Übergangsdipolmoment \bar{M} nimmt zu. Auch bei MMD beobachtet man eine Zunahme des Extinktionskoeffizienten mit steigender Lösungsmittelpolarität, die jedoch nur etwa 20% beträgt [95]. Die Zustände L_b und L_a sind in dieser Verbindung in unpolaren Lösungsmitteln eng benachbart, in polaren Lösungsmitteln ist dagegen der erste angeregte Zustand vom Typ 1L_a [74].

Zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen

Zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen von NMC8 wurden in n-Heptan, Diethylether und Acetonitril durchgeführt (Anregungswellenlänge 320 nm bzw. 326 nm). Die Fluoreszenzabklingkurven lassen sich in LE- und CT-Bande zweifachexponentiell anpassen (Abb. 4.71). Die Abklingzeiten τ_i sind unabhängig von der Beobachtungswellenlänge. Aufgrund der Instabilität der Verbindung unter den Anregungsbedingungen (Bildung von photochemischen Nebenprodukten) wird in Acetonitril, bei längerem Bestrahlen der Probe auch in n-Heptan und Diethylether, eine weitere Abklingzeit zur Anpassung benötigt.

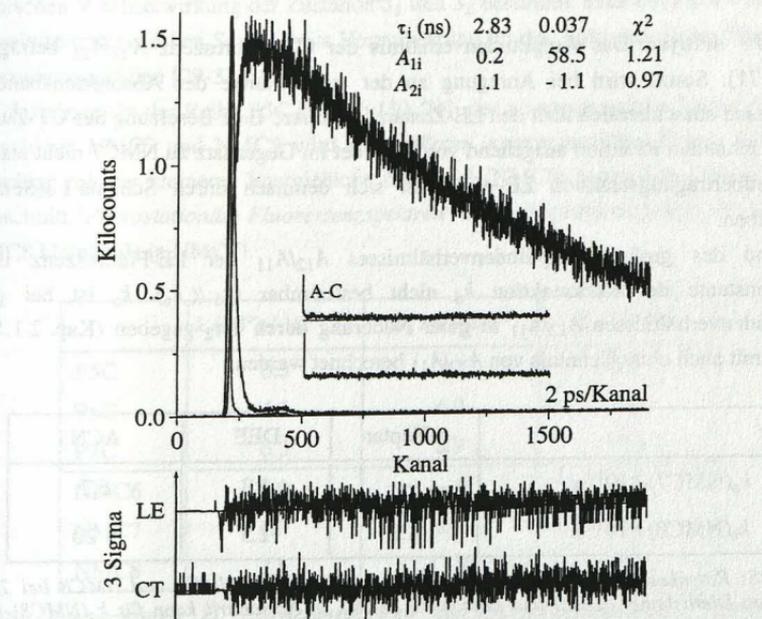


Abb. 4.71: Fluoreszenzabklingkurven von NMC8 in Diethylether bei 20°C. Anregungswellenlänge 326 nm, Beobachtungswellenlänge LE 346 nm, CT 500 nm (globale Analyse).

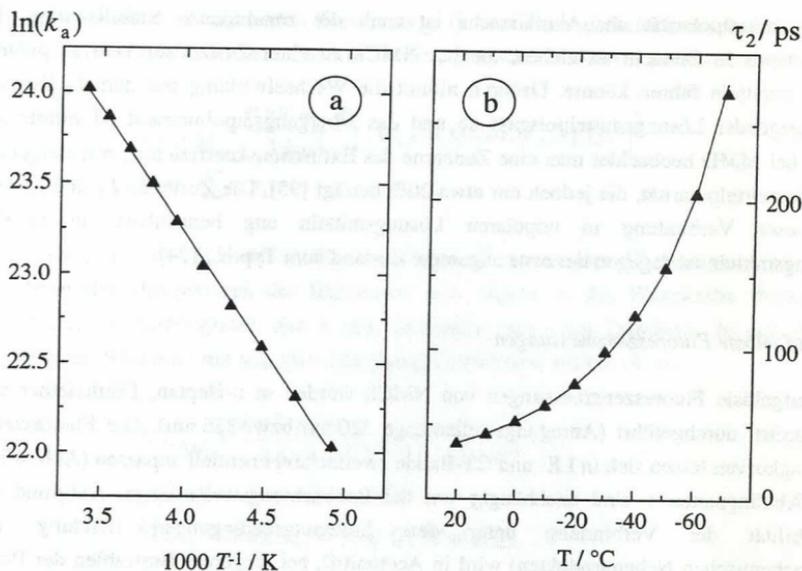


Abb. 4.72: (a) Arrheniusauftragung der Ratenkonstanten k_a und (b) Temperaturabhängigkeit der Abklingzeit τ_2 von NMC8 in Diethylether. Die durchgezogene Linie stellt die simulierte Abklingzeit τ_2 dar. Anregungswellenlänge 326 nm, Beobachtungswellenlänge 346 nm.

Kinetische Analyse. Das Amplitudenverhältnis der CT-Fluoreszenz A_{22}/A_{21} beträgt -1.0 (Abb. 4.71). Somit wird bei Anregung an der roten Flanke der Absorptionsbande der CT-Zustand ausschließlich über den LE-Zustand populiert. Eine Besetzung des CT-Zustands in einer schnellen Reaktion ausgehend von S_2 findet im Gegensatz zu NMC7 nicht statt. Die Ladungsübertragungsreaktion $LE \rightarrow CT$ läßt sich demnach durch Schema 1 (Seite 20) beschreiben.

Aufgrund des großen Amplitudenverhältnisses A_{12}/A_{11} der LE-Fluoreszenz ist die Ratenkonstante der Rückreaktion k_d nicht bestimmbar ($k_d \ll k_a$). k_a ist bei großen Amplitudenverhältnissen A_{12}/A_{11} in guter Näherung durch $1/\tau_2$ gegeben (Kap. 2.1.1) und kann somit auch ohne Kenntnis von A_{12}/A_{11} berechnet werden.

	n-Heptan	DEE	ACN
$k_a(\text{NMC7}) / 10^{10} \text{ s}^{-1}$	—	1.3	6.7
$k_a(\text{NMC8}) / 10^{10} \text{ s}^{-1}$	1.8	2.5	> 20

Tab. 4.28: Ratenkonstante k_a der ICT-Reaktion $S_1(LE) \rightarrow CT$ in NMC7 und NMC8 bei 20°C in n-Heptan, Diethylether (DEE) und Acetonitril (ACN). In Acetonitril kann für $k_a(\text{NMC8})$ bedingt durch die an der Grenze der Zeitauflösung der Meßapparatur liegende Zerfallszeit τ_2 nur ein unterer Grenzwert angegeben werden. Anregungswellenlänge für NMC8 $\lambda_{\text{ex}}(\text{n-Heptan})=320 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{ex}}(\text{DEE})=326 \text{ nm}$ und $\lambda_{\text{ex}}(\text{ACN})=326 \text{ nm}$, für NMC7 $\lambda_{\text{ex}}(\text{DEE})=325 \text{ nm}$ und $\lambda_{\text{ex}}(\text{ACN})=328 \text{ nm}$.

In Tab. 4.28 sind die Ratenkonstanten k_a von NMC7 und NMC8 in n-Heptan, Diethylether und Acetonitril zusammengestellt. Die in Diethylether bestimmte Aktivierungsenergie E_a (Abb. 4.72) ist in Tab. 4.29 aufgeführt.

Vergleich von NMC5-NMC8. Die Ladungsübertragungsreaktion $LE \rightarrow CT$ erfolgt in NMC8 deutlich schneller als in NMC7. In NMC5 und NMC6 erfolgt unabhängig von der Lösungsmittelpolarität keine ICT-Reaktion (Kap. 4.2.5). Offensichtlich hängt die Größe von k_a mit der Flexibilität der Aminogruppe zusammen.

Die Vergrößerung des heterozyklischen Rings ist allerdings mit einer Änderung der Donorstärke der Aminogruppe und einer Änderung der Größe der Energielücke $\Delta E(S_1, S_2)$ verbunden. Daher ist die Flexibilität des Aminostickstoffs allein als vollständige Begründung für eine schnellere Reaktion $LE \rightarrow CT$ nicht ausreichend.

Energielücke $\Delta E(S_1, S_2)$. Ringverbindungen mit n Gliedern und einer Doppelbindung im Ring werden auch als Pseudo($n-1$)-Ringe bezeichnet [187]. Aus diesem Grund werden die Verbindungen NMC6-NMC8 im folgenden mit den Verbindungen P5C-P7C verglichen.

Die Ratenkonstante k_a der Reaktion $LE \rightarrow CT$ nimmt sowohl in der Reihe P5C-P7C, als auch in der Reihe NMC6-NMC8 mit steigender Ringgröße zu (Tab. 4.29 und [30]). Die Zunahme von k_a beruht auf der Änderung des vorexponentiellen Faktors k_a^0 . Es ist anzunehmen, daß dies mit der Größe der Energielücke $\Delta E(S_1, S_2)$ zusammenhängt, da $\Delta E(S_1, S_2)$ die Stärke der vibronischen Wechselwirkung der Zustände S_1 und S_2 bestimmt. Eine effektive vibronische Wechselwirkung zwischen S_1 und S_2 ist Voraussetzung für das Auftreten dualer Fluoreszenz in Aminobenzonitrilen [29-31, 35, 36].

$\Delta E(S_1, S_2)$ nimmt in der Reihe P5C-P7C ab [30, 74], der vorexponentielle Faktor k_a^0 nimmt zu. Auch bei NMC7 und NMC8 wird ein größerer vorexponentieller Faktor k_a^0 bei der Verbindung mit der kleineren Energielücke $\Delta E(S_1, S_2)$ (NMC8) beobachtet (Tab. 4.29, wie im Abschnitt 'Photostationäre Fluoreszenzspektren' dieses Kapitels dargelegt, ist $\Delta E(S_1, S_2)$ in NMC8 kleiner als in NMC7).

	$k_a(20^\circ) / 10^{10} \text{ s}^{-1}$	$E_a / \text{ k/mol}^{-1}$	$k_a^0 / 10^{11} \text{ s}^{-1}$
P5C	0.5	7.2	1.0
P6C	4.3	6.0	5.0
P7C	6.3	6.9	10.1
NMC6	0.0	— a)	— a)
NMC7	1.3	6.0	1.5
NMC8	2.5	11.0	24.6

Tab. 4.29: Ratenkonstante k_a , Aktivierungsenergie E_a und vorexponentieller Faktor k_a^0 der Ladungsübertragungsreaktion $LE \rightarrow CT$ von P5C-P7C und NMC6-NMC8 in Diethylether (P5C-P7C [30]).

a) Bei NMC6 erfolgt keine Ladungsübertragungsreaktion $LE \rightarrow CT$.

Zu analogen Schlußfolgerungen gelangt man bei Betrachtung der Ergebnisse der Untersuchung einer Reihe von 4-(Di(n-alkyl)amino)benzonnitrilen mit unterschiedlich großen Alkylsubstituenten in Diethylether und Toluol [34, 133]. Trotz steigender Aktivierungsenergie E_a in der Reihe DMABN, 4-(Diethylamino)benzonnitril (DEABN) und 4-(Di(n-propyl)amino)benzonnitril (DPrABN) nimmt k_a mit der Länge der Alkylkette zu. Ursache ist auch hier die Abnahme der Energielücke $\Delta E(S_1, S_2)$ in der Reihe DMABN, DEABN, DPrABN, die zu einem Anstieg von k_a^0 führt.

Der Zusammenhang zwischen der Größe von $\Delta E(S_1, S_2)$, welche die vibronische Wechselwirkung zwischen den Zuständen 1L_b und 1L_a bestimmt und der Geschwindigkeit der ICT-Reaktion (Größe der Ratenkonstanten k_a) ist daher als fundamentales Charakteristikum der ICT-Reaktion in Aminobenzonnitrilen zu betrachten.

Reaktionskoordinate und Aktivierungsenergie E_a . Die Aktivierungsenergie E_a nimmt in der Reihe P5C bis P7C in Acetonitril mit steigender Ringgröße ab [30]. In diesen Verbindungen ist die Inversion des Aminostickstoffs eine wesentliche Reaktionskoordinate [29-31]. In Diethylether dagegen, ist keine systematische Änderung von E_a mit der Ringgröße erkennbar (Tab. 4.29). Die Änderung liegt hier innerhalb der Fehlertoleranz.

Aus der Betrachtung der Änderung von Aminostickstoff-Phenylringbindung und Verdrillungswinkel θ_{twist} in der Reihe NMC5-NMC8 (siehe Tab. 4.27 und zugehörige Diskussion Seite 167) geht hervor, daß in NMC8 im Grundzustand Donor- und Akzeptorgruppe stärker entkoppelt sind als in NMC7. Die Konformation von NMC8 weist bezüglich der Verdrillung der Aminogruppe bereits im Grundzustand annähernd die im TICT-Modell für den CT-Zustand postulierte Orthogonalität von Aminogruppe und Phenylring auf. Im Rahmen des TICT-Modells wird daher für die ICT-Reaktion in NMC8 eine deutlich kleinere Aktivierungsenergie erwartet als für NMC7.

Die Aktivierungsenergie der ICT-Reaktion in NMC8 ($E_a = 11$ kJ/mol) ist in Diethylether aber zweimal größer als in NMC7 ($E_a = 6$ kJ/mol). Aus diesen Beobachtungen wird geschlossen, daß bei NMC7 und NMC8, wie auch bei P4C-P7C, die Aminogruppe im CT-Zustand nicht um 90° gegenüber der Ebene des Phenylrings verdrillt vorliegt (*Twisted Intramolekular Charge Transfer*), sondern eher planare Konformation besitzt (*Planar Intramolekular Charge Transfer*).

Zusammenfassung

Die Aktivierungsenergie der ICT-Reaktion in Aminobenzonnitrilen steht in Zusammenhang mit den im Verlauf der Reaktion auftretenden, molekülspezifischen strukturellen Änderungen. Die Geschwindigkeit der Ladungsübertragungsreaktion wird jedoch maßgeblich durch die Größe der Energielücke $\Delta E(S_1, S_2)$ und damit durch die vibronische Wechselwirkung des ersten und zweiten angeregten Zustands bestimmt.

4.2.8 NME5 (1-Methylindolin-5-carbonsäureethylester) und NME6 (1-Methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin-6-carbonsäureethylester)

Bei den Verbindungen NME5 und NME6 dient eine Benzoessäureethylestergruppe als Akzeptor.

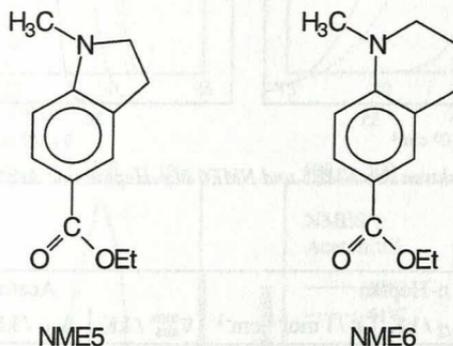
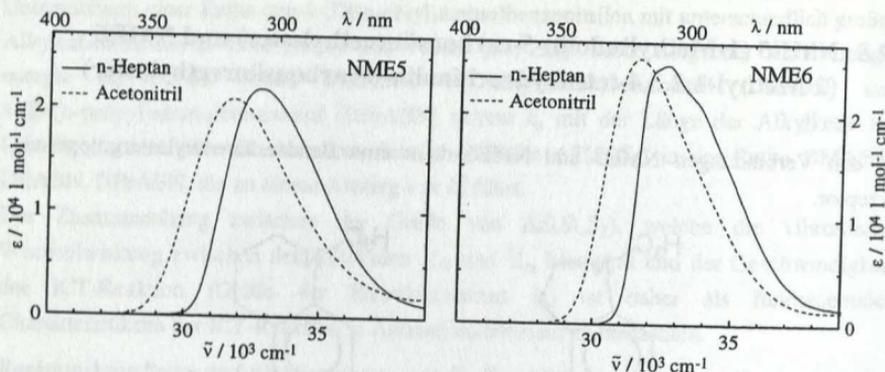


Abb. 4.73: Strukturformeln NME5 und NME6.

Die mit NME5 verwandte Verbindung 1-Ethylindolin-5-carbonsäureethylester (NEE5), bei der die Methylgruppe am Aminostickstoff durch eine Ethylgruppe ersetzt ist, wurde von Rettig bei der Diskussion im Rahmen des TICT-Modells als Modellverbindung verwendet [20]. NEE5 zeigt nur eine Emission aus dem LE-Zustand. Dies wurde als Beweis für Notwendigkeit einer Rotation um die Stickstoff-Phenylringbindung bei der Ladungsübertragungsreaktion $LE \rightarrow CT$ interpretiert. Allerdings tritt nicht in allen Aminobenzoessäureestern bei denen die Aminogruppe frei drehbar ist eine Ladungsübertragungsreaktion auf [161], was zeigt, daß andere Faktoren für diese Reaktion bestimmend sein müssen.

Absorptionsspektren

Die Absorptionsmaxima der Benzoessäureethylester NME5 und NME6 sind mit 32.8 kK bzw. 32.4 kK in n-Heptan gegenüber den Aminobenzonitrilen NMC5 und NMC6 rotverschoben (Tab. 4.30 und Kap. 4.2.5). Die bei den Nitrilen an der roten Flanke des Spektrums vorgelagerte Bande mit Vibrationsstruktur ist bei den Estern nicht beobachtbar. Bei den Aminobenzoessäureestern ist der schwächere L_b -Übergang im Absorptionsspektrum vollständig durch die stärkere L_a -Bande überlagert, da der verglichen mit der Cyanogruppe stärkere Akzeptor zu einer Stabilisierung des L_a -Zustands führt [161] (die energetische Lage des L_b -Zustands ändert sich kaum mit der Akzeptorstärke [161]).


 Abb. 4.74: Absorptionsspektren von NME5 und NME6 in *n*-Heptan und Acetonitril bei 25°C.

	n-Heptan			Acetonitril		
	$\bar{\nu}_{\text{abs}}^{\text{max}} / \text{kK}$	$\Delta_{1/2} / \text{kK}$	$\epsilon / \text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$	$\bar{\nu}_{\text{abs}}^{\text{max}} / \text{kK}$	$\Delta_{1/2} / \text{kK}$	$\epsilon / \text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$
NME5	32.8	4.5	21860	31.7	5.0	20850
NME6	32.4	4.8	24850	31.5	4.4	25450

 Tab. 4.30: Spektrale Daten von NME5 und NME6 in *n*-Heptan und Acetonitril bei 25°C. $\bar{\nu}_{\text{abs}}^{\text{max}}$: Absorptionsmaximum, $\Delta_{1/2}$: Halbwertsbreite der Absorptionsbande, ϵ : Extinktionskoeffizient.

Photostationäre Fluoreszenzspektren

Die Fluoreszenzspektren von NME5 und NME6 zeigen in *n*-Heptan, Toluol, Diethylether und Acetonitril im gesamten Temperaturbereich der flüssigen Phase des Lösungsmittels nur eine Emissionsbande (Abb. 4.75), die die typische Form einer LE-Bande aufweist. Sie entspricht der Emissionsbande von Aminobenzoesäureestern wie beispielsweise 4-Aminobenzoesäureethylester (ABE), bei denen ebenfalls keine Ladungsübertragungsreaktion stattfindet [170]. Selbst in polaren Lösungsmitteln wird keine zweite rotverschobene Emission beobachtet. Die spektrale Form der Emissionsbande weist nur eine geringfügige Temperaturabhängigkeit auf.

Eine Abhängigkeit des Fluoreszenzspektrums von der Anregungswellenlänge bzw. des Anregungsspektrums von der Beobachtungswellenlänge ist bei NME5 und NME6 im Gegensatz zu NME7 (Kap. 4.2.9) nicht beobachtbar. Es wird demnach nur eine Emission aus dem ersten angeregten Zustand S_1 nachgewiesen.

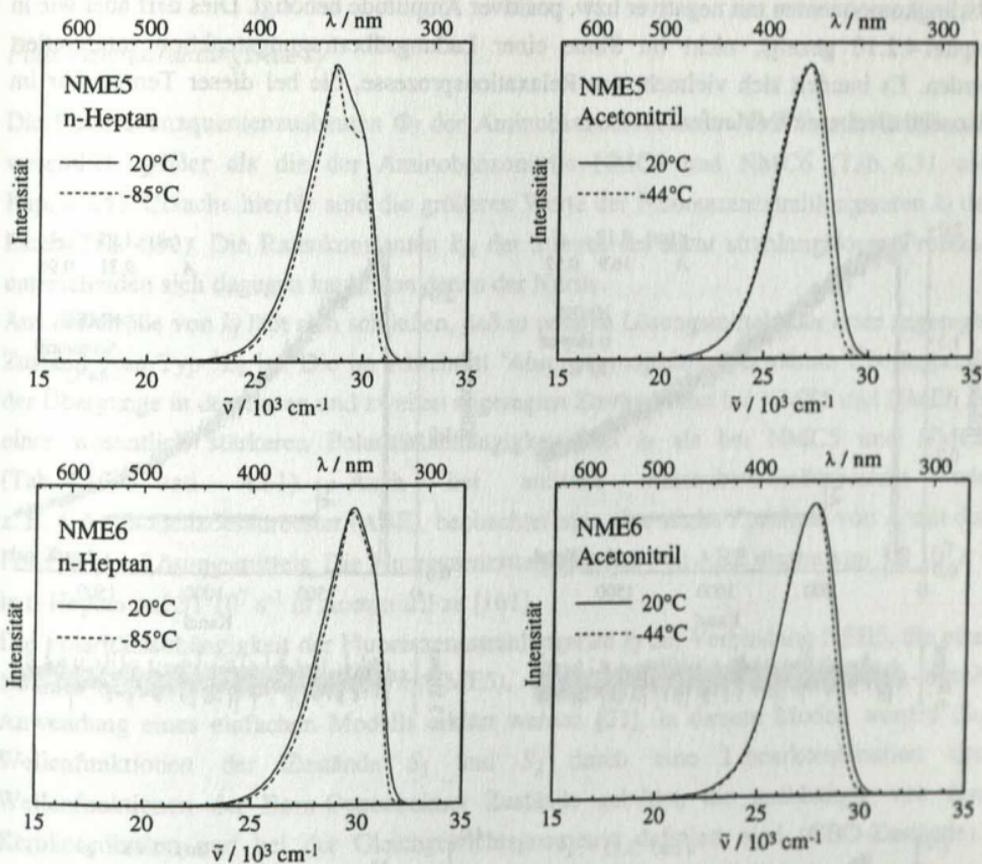


Abb. 4.75: Photostationäre Fluoreszenzspektren von NME5 und NME6 in n-Heptan und Acetonitril.

Zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen

Zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen im Nanosekundenbereich wurden in n-Heptan, Toluol, Diethylether und Acetonitril durchgeführt. Die Fluoreszenzabklingkurven lassen sich im gesamten Temperaturbereich der flüssigen Phase des Lösungsmittels einfachexponentiell anpassen.

Auch mit Pikosekunden-Zeitauflösung ergeben sich in n-Heptan und Acetonitril keine Hinweise auf weitere Zerfallskomponenten (Abb. 4.76). Ein Gleichgewicht zwischen den Zuständen S_1 und S_2 liegt demnach nicht vor und auch ein Ladungsübertragungszustand wird nicht gebildet. In diesem Fall müßten zweifachexponentielle Abklingkurven gefunden werden (Kap. 2.1.1).

Zur Anpassung der Fluoreszenzabklingkurven von NME5 und NME6 in Toluol bei -90°C werden an der roten und blauen Flanke des Fluoreszenzspektrums weitere zusätzliche

Abklingkomponenten mit negativer bzw. positiver Amplitude benötigt. Dies darf aber wie in Kapitel 4.2.10 gezeigt, nicht im Sinne einer Ladungsübertragungsreaktion interpretiert werden. Es handelt sich vielmehr um Relaxationsprozesse, die bei dieser Temperatur im Pikosekundenbereich ablaufen.

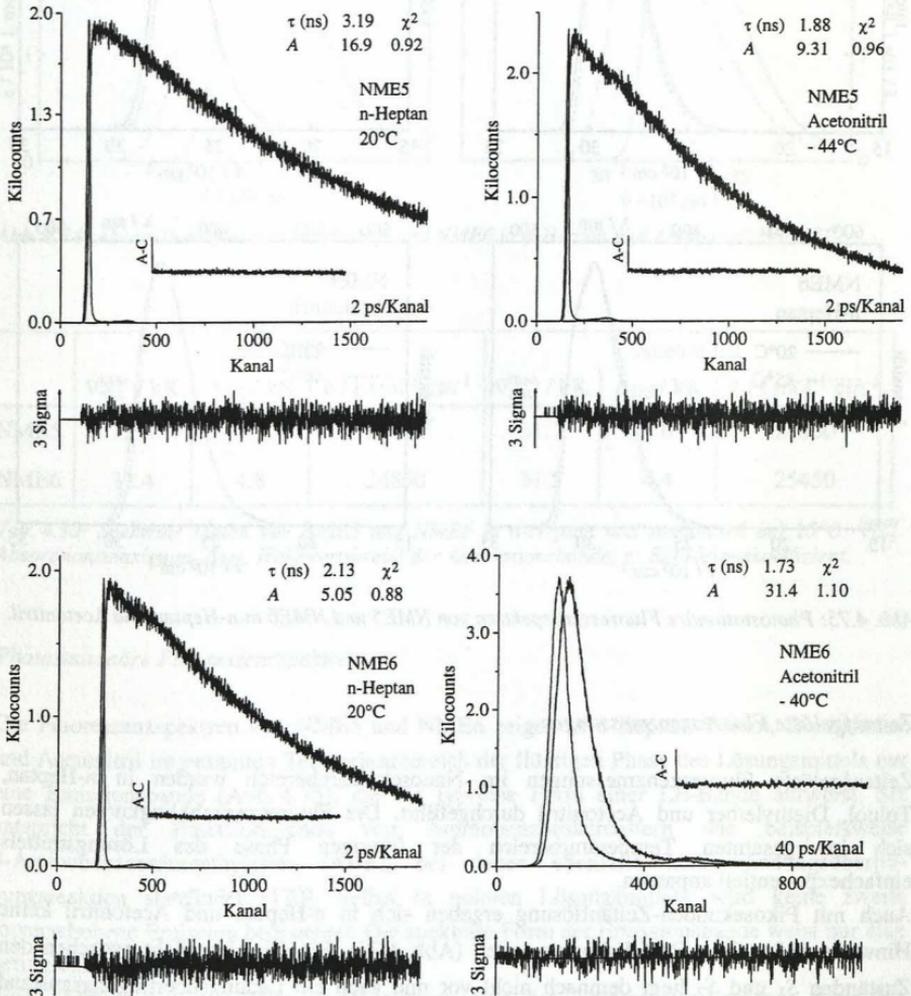


Abb. 4.76: Fluoreszenzabklingkurven von NME5 und NME6 in n-Heptan (20°C) und Acetonitril (-44°C bzw. -40°C). Beobachtungswellenlänge NME5 in n-Heptan 360 nm, in Acetonitril 355 nm, NME6 in n-Heptan 330 nm in Acetonitril 365 nm.

Fluoreszenzstrahlungsrate k_f

Die Fluoreszenzquantenausbeuten Φ_f der Aminobenzoesäureester NME5 und NME6 sind wesentlich größer als die der Aminobenzonitrile NMC5 und NMC6 (Tab. 4.31 und Kap. 4.2.5). Ursache hierfür sind die größeren Werte der Fluoreszenzstrahlungsraten k_f der Ester (Tab. 4.31). Die Ratenkonstanten k_{nr} der Summe der nicht strahlungslosen Prozesse unterscheiden sich dagegen kaum von denen der Nitrile.

Aus der Größe von k_f läßt sich schließen, daß in polaren Lösungsmitteln der erste angeregte Zustand vom Typ 1L_a ist. Die im Abschnitt 'Absorptionsspektren' erwähnte Überlagerung der Übergänge in den ersten und zweiten angeregten Zustand führt bei NME5 und NME6 zu einer wesentlich stärkeren Polaritätsabhängigkeit von k_f als bei NMC5 und NMC6 (Tab. 4.19 und 4.31). Auch bei anderen Aminobenzoesäureestern wie z. B. 4-Aminobenzoesäureester (ABE), beobachtet man eine starke Zunahme von k_f mit der Polarität des Lösungsmittels. Die Fluoreszenzstrahlungsrate von ABE nimmt von $3.8 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ in n-Heptan auf $31 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ in Acetonitril zu [161].

Die Polaritätsabhängigkeit der Fluoreszenzstrahlungsrate k_f der Verbindung NEE5, die eine ähnliche Abhängigkeit zeigt wie $k_f(\text{NME5})$, konnte von Wermuth und Rettig durch Anwendung eines einfachen Modells erklärt werden [21]. In diesem Modell werden die Wellenfunktionen der Zustände S_1 und S_2 durch eine Linearkombination der Wellenfunktionen der Born-Oppenheimer Zustände gebildet, die unabhängig von den Kernkoordinaten und bei der Gleichgewichtsgeometrie definiert sind (CBO-Zustände). Diese Zustände sind durch eine asymmetrische Valenzschwingung vibronisch gekoppelt.

	NME5				
	Φ_f	τ / ns	$k_f / 10^8 \text{ s}^{-1}$	$k_f^n / 10^{-6} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^3$	$k_{nr} / 10^8 \text{ s}^{-1}$
n-Heptan	0.39	3.18	1.2	2.7	1.9
DEE	0.48	2.56	1.9	4.5	2.0
THF	0.53	2.12	2.5	5.9	2.2
ACN	0.56	1.91	2.9	8.3	2.3
	NME6				
n-Heptan	0.46	2.11	2.2	4.3	2.6
DEE	0.57	1.82	3.1	6.9	2.4
THF	0.58	1.66	3.5	7.5	2.5
ACN	0.60	1.70	3.5	9.2	2.4

Tab. 4.31: Fluoreszenzquantenausbeute Φ_f , Fluoreszenzlebensdauer τ , Fluoreszenzstrahlungsrate k_f und Ratenkonstante der strahlungslosen Prozesse k_{nr} der Verbindungen NME5 und NME6 in n-Heptan, Diethylether (DEE), Tetrahydrofuran (THF) und Acetonitril (ACN) bei 25°C. $k_f^n = k_f / (n_D^2 \bar{v}^3)$. n_D : Brechungsindex, \bar{v} : Energie des Maximums der Fluoreszenzbande.

Die Mischung der Zustände hängt damit vom Kopplungsmatrixelement U_{12} und der Energielücke Δ der CBO-Zustände ab [21]. Die Größe der Energielücke wird durch die Polarität des Lösungsmittels beeinflusst.

Anhand dieses Modell läßt sich auch die Zunahme von k_f mit der Polarität des Lösungsmittels bei NME5 und NME6 erklären. Die um einen Faktor zwei kleinere Fluoreszenzstrahlungsrate von NME5 in n-Heptan weist verglichen mit NME6 auf eine stärkere Mischung mit dem L_b -Zustand in unpolaren Lösungsmitteln hin. Mit steigender Polarität des Lösungsmittels vergrößert sich die Energielücke Δ durch die zunehmende Stabilisierung des L_a -Zustands, wodurch die Wechselwirkung mit dem L_b -Zustand abnimmt. Die Fluoreszenzstrahlungsrate nimmt daher zu. In NME5 und NME6 besitzt S_1 in Acetonitril weitgehend L_a -Charakter ($k_f \approx 3 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$).

Dipolmomente der angeregten Zustände S_1 und S_2

Da die ungestörten CBO-Zustände unterschiedliche Dipolmomente besitzen (μ_1^0 bzw. μ_2^0), ist zu erwarten, daß die Dipolmomente μ_1 und μ_2 der angeregten Zustände S_1 und S_2 ebenfalls von der Lösungsmittelpolarität abhängig sind. Es gilt [21]:

$$\mu_1 = a^2\mu_1^0 + b^2\mu_2^0 \quad (4.46)$$

$$\mu_2 = -b^2\mu_1^0 + a^2\mu_2^0, \quad (4.47)$$

mit a und b als Koeffizienten, die sowohl von U_{12} , als auch der Energielücke Δ abhängen. Bei einer polaritätsabhängigen Mischung des ersten und zweiten angeregten Zustands wird eine Zunahme des Dipolmoments von S_1 mit steigender Polarität erwartet, da die energetische Lage des L_a -Zustands stärker mit der Polarität variiert als die des L_b -Zustands (siehe oben). In Solvatochromieauftragungen nach Gl. (4.31) ist daher mit Abweichungen vom linearen Zusammenhang zwischen der Energie des Fluoreszenzmaximums $\bar{\nu}_{\text{flu}}^{\text{max}}$ und dem Polaritätsparameter Δf zu rechnen. In der Tat weisen die Solvatochromieauftragungen der Ester (Kap. 4.2.2) eine wesentlich schlechtere Korrelation auf als die der Nitrile (Abb. 4.39, Seite 114).

Das Dipolmoment ist nach Gl. (4.31) durch die Steigung der Regressionsgeraden gegeben und damit in einem infinitesimalen Teilbereich der Polaritätsskala durch die erste Ableitung einer beliebigen Funktion $y(\Delta f)$ bei der jeweiligen Polarität definiert. Zur Beschreibung des Verlaufs der Energie der Fluoreszenzmaxima $\bar{\nu}_{\text{flu}}^{\text{max}}$ als Funktion der Lösungsmittelpolarität wurde die Funktion $\bar{\nu}_{\text{flu}}^{\text{max}}(\Delta f) = x_1 - \exp(x_2 \cdot \Delta f - x_3)$ mit x_i als freien Parametern zu Anpassung verwendet.

Die anhand der ersten Ableitung $d\bar{\nu}_{\text{flu}}^{\text{max}}/d\Delta f$ berechneten Dipolmomente sind als Funktion des Polaritätsparameters Δf in Abbildung 4.77 dargestellt. Das Dipolmoment μ_1 von NME5 erhöht sich von 6.1 D in n-Heptan auf 11.7 D in Acetonitril.

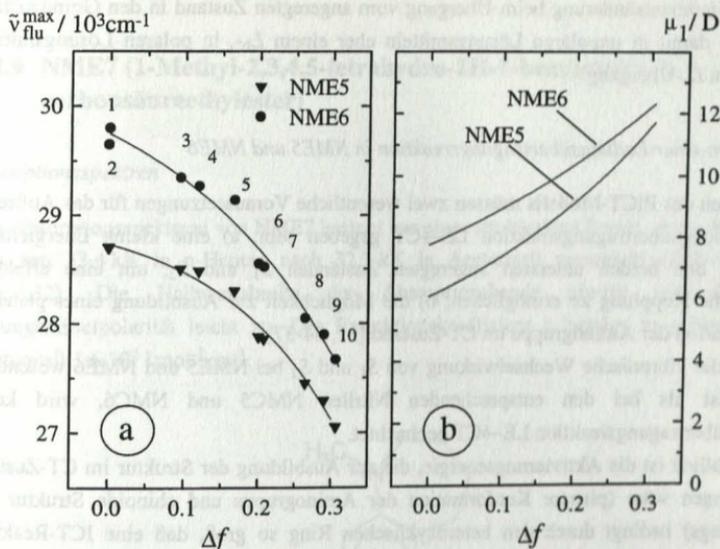


Abb. 4.77: (a) Energie der Fluoreszenzmaxima $\tilde{\nu}_{flu}^{max}$ von NME5 und NME6 als Funktion des Polaritätsparameters Δf . Die durchgezogenen Linien stellen die Anpassung mit der Funktion $\tilde{\nu}_{flu}^{max} = x_1 - \exp(x_2 \cdot \Delta f - x_3)$ dar (siehe Text). (b) Dipolmoment μ_1 des ersten angeregten Zustands S_1 von NME5 und NME6 als Funktion des Polaritätsparameters Δf ($a(\text{NME5}) = 433.3 \text{ pm}$, $a(\text{NME6}) = 443.0 \text{ pm}$, siehe Gl.(4.31) und (4.32)). Als Steigung m in Gl. (4.32) wurde der Wert der ersten Ableitung $d\tilde{\nu}_{flu}^{max}/d\Delta f$ verwendet (siehe Text).

1 n-Heptan, 2 Cyclohexan, 3 Di(n-butyl)ether, 4 Di(n-propyl)ether, 5 Diethylether, 5 Ethylacetat, 7 Tetrahydrofuran, 8 Valeronitril, 9 Propionitril, 10 Acetonitril.

Die Änderung des Dipolmoments mit der Polarität ist bei NME6 geringer als bei NME5. $\mu_1(\text{NME6})$ beträgt in n-Heptan 7.7 D, in Acetonitril 12.3 D.

Bei den Cyanoverbindungen NMC5 und NMC6 ist das Dipolmoment des ersten angeregten Zustands dagegen unabhängig von der Polarität des Lösungsmittels (siehe TRMC-Messungen, Kap. 4.2.2). Daher kann geschlossen werden, daß bei diesen Verbindungen der erste angeregte Zustand stets vom Typ 1L_b und die Energielücke $\Delta E(S_1, S_2)$ wesentlich größer ist als bei den Estern.

Die Zunahme der Dipolmomente des ersten elektronisch angeregten Zustands der Aminobenzoesäureester NME5 und NME6 mit steigender Polarität des Lösungsmittels steht in Einklang mit dem Verlauf der Fluoreszenzstrahlungsraten und ist ein weiterer Hinweis auf die Zunahme des L_a -Charakters des Übergangs (Tab. 4.31). Die Differenz der Dipolmomente μ_1 von NME5 und NME6 nimmt wie die Differenz der Fluoreszenzstrahlungsraten der Verbindungen mit steigender Polarität des Lösungsmittels ab, wobei NME5 stets ein kleineres Dipolmoment und eine kleinere Fluoreszenzstrahlungsrate aufweist.

Die Dipolmomentsänderung beim Übergang vom angeregten Zustand in den Grundzustand entspricht damit in unpolaren Lösungsmitteln eher einem L_b -, in polaren Lösungsmitteln eher einem L_a -Übergang.

Ausbleiben einer Ladungsübertragungsreaktion in NME5 und NME6

Im Rahmen des PICT-Modells müssen zwei wesentliche Voraussetzungen für das Auftreten einer Ladungsübertragungsreaktion $LE \rightarrow CT$ gegeben sein: a) eine kleine Energielücke zwischen den beiden untersten angeregten Zuständen S_1 und S_2 , um eine effektive vibronische Kopplung zu ermöglichen; b) die Möglichkeit zur Ausbildung einer planaren Konformation der Aminogruppe im CT-Zustand [31, 34-37].

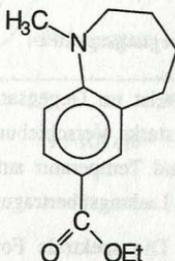
Obwohl die vibronische Wechselwirkung von S_1 und S_2 bei NME5 und NME6 wesentlich größer ist als bei den entsprechenden Nitrilen NMC5 und NMC6, wird keine Ladungsübertragungsreaktion $LE \rightarrow CT$ beobachtet.

Offensichtlich ist die Aktivierungsenergie, die zur Ausbildung der Struktur im CT-Zustand aufzubringen wäre (planare Konformation der Aminogruppe und chinoide Struktur des Benzolrings) bedingt durch den heterozyklischen Ring so groß, daß eine ICT-Reaktion effektiv nicht stattfindet. Der heterozyklische Fünfring führt bereits im Grundzustand zu erheblichen Spannungen im Molekül (Kap. 4.2.1). Auch bei NME6 ist mit weit höheren Aktivierungsbarrieren für die ICT-Reaktion zu rechnen als in Aminobenzonitrilen, bei denen die Aminogruppe nicht Teil eines heterozyklischen Ringes ist.

4.2.9 NME7 (1-Methyl-2,3,4,5-tetrahydro-1H-1-benzazepin-7-carbonsäureethylester)

Absorptionsspektren

Das Absorptionsspektrum von NME7 besteht aus einer strukturlosen Bande, deren Maximum sich von 33.4 kK in n-Heptan nach 32.3 kK in Acetonitril verschiebt (Abb. 4.79 und Tab. 4.32). Die Halbwertsbreite der Absorptionsbande nimmt mit steigender Lösungsmittelpolarität leicht zu. Der Extinktionskoeffizient ϵ beträgt in n-Heptan und Acetonitril $1.6 \cdot 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.



NME7

Abb. 4.78: Strukturformel NME7.

Das Maximum der Absorptionsbande von NME7 ist verglichen mit dem Absorptionsmaximum von NMC7 rotverschoben (Tab. 4.20), da der Ersatz einer Cyanogruppe durch eine Estergruppe zu einer relativen Stabilisierung des L_a -Zustands gegenüber dem L_b -Zustand führt [19, 161].

	$\nu_{\text{abs}}^{\text{max}} / \text{kK}$	$\Delta_{1/2} / \text{kK}$	$\epsilon / \text{l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
n-Heptan	33.4	5.0	15920
DEE	33.1	5.2	—
ACN	32.3	5.5	15500

Tab. 4.32: Spektrale Daten von NME7 in n-Heptan, Diethylether (DEE) und Acetonitril (ACN) bei 25°C. $\nu_{\text{abs}}^{\text{max}}$: Absorptionsmaximum, $\Delta_{1/2}$: Halbwertsbreite der Absorptionsbande, ϵ : Extinktionskoeffizient.

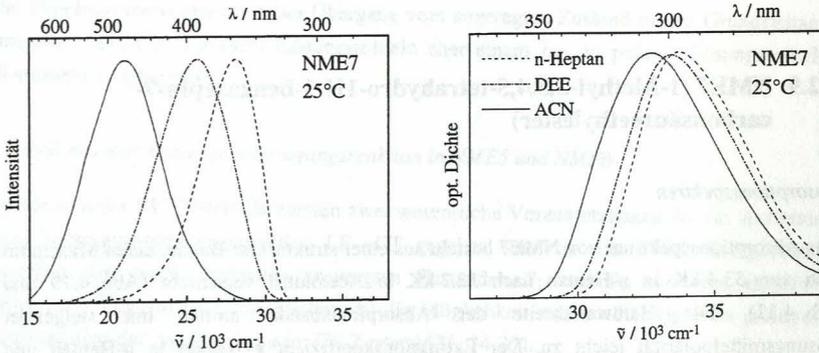


Abb. 4.79: Photostationäre Fluoreszenzspektren und Absorptionsspektren von NME7 in *n*-Heptan, Diethylether (DEE) und Acetonitril (ACN) bei 25°C. Anregungswellenlänge 300 nm.

Photostationäre Fluoreszenz- und Anregungsspektren

Die Fluoreszenzbande von NME7 weist im Gegensatz zu den Fluoreszenzspektren von NME5 und NME6 (Kap. 4.2.8) eine starke Verschiebung des Maximums als Funktion der Lösungsmittelpolarität (Abb. 4.79) und Temperatur auf. Bei NME7 erfolgt wie auch bei NMC7 (Kap. 4.2.6) die Bildung eines Ladungsübertragungszustands.

Einfluß der Anregungswellenlänge. Die spektrale Form des Fluoreszenzspektrums von NME7 ist eine Funktion der Anregungswellenlänge (Abb. 4.80). Bei Anregung an der roten Flanke des Absorptionsspektrums ist das Maximum des Fluoreszenzspektrums in *n*-Heptan und Diethylether verglichen mit Anregung an der blauen Flanke zu kleineren Wellenzahlen verschoben. Aus der Betrachtung der Anregungsspektren folgt (Abb. 4.80), daß die Fluoreszenz aus mindestens zwei Zuständen detektiert wird. Eine eingehende Diskussion der Abhängigkeit des Fluoreszenzspektrums von der Anregungswellenlänge wird in Kap. 4.2.6 für NMC7 vorgenommen.

	$\Phi_f(320 \text{ nm})$	$\Phi_f(280 \text{ nm})$	$h\nu_{LE}^{\max} / \text{kK}$	$h\nu_{CT}^{\max} / \text{kK}$
<i>n</i> -Heptan	0.28	0.13	29.2	27.8
DEE	0.51	0.22	27.6	25.0
ACN	0.23	0.12	26.4	21.5

Tab. 4.33: Spektrale Daten von NME7 in *n*-Heptan, Diethylether (DEE) und Acetonitril (ACN) bei 25°C. $\Phi_f(\lambda_{ex})$: Fluoreszenzquantenausbeute bei Anregungswellenlänge λ_{ex} . $h\nu_{LE}^{\max}$: Maximum der LE-Fluoreszenz, $h\nu_{CT}^{\max}$: Maximum der CT-Fluoreszenz.

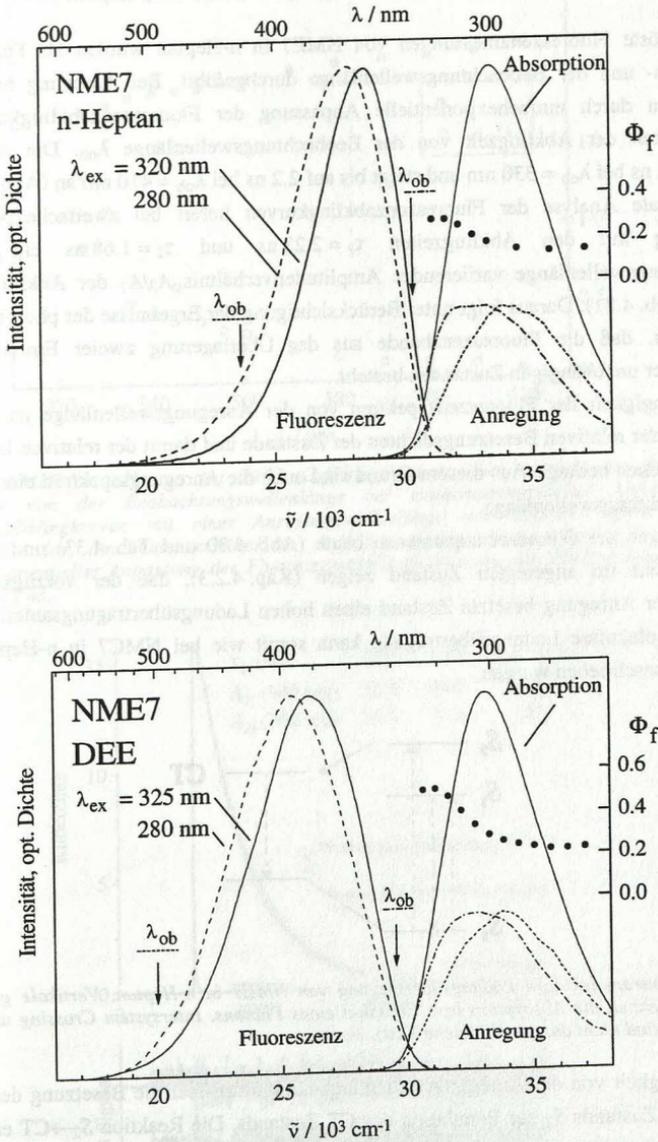


Abb. 4.80: Absorptionsspektrum, Fluoreszenz- und Anregungsspektren sowie Fluoreszenzquantenausbeute Φ_f von NME7 in n-Heptan und Diethylether bei 25°C. λ_{ex} : Anregungswellenlänge, λ_{ob} : Beobachtungswellenlänge.

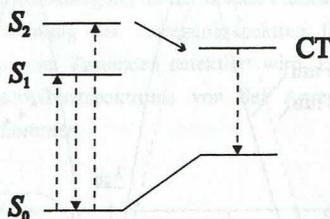
Kinetik der intramolekularen Ladungsübertragung von NME7 in n-Heptan

Zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen von NME7 in n-Heptan wurden als Funktion der Anregungs- und der Beobachtungswellenlänge durchgeführt. Bei Anregung mit 296 nm erhält man durch einfachexponentielle Anpassung der Fluoreszenzabklingkurven eine Abhängigkeit der Abklingzeit von der Beobachtungswellenlänge λ_{ob} . Die Abklingzeit beträgt 1.8 ns bei $\lambda_{\text{ob}} = 330$ nm und steigt bis auf 2.2 ns bei $\lambda_{\text{ob}} = 410$ nm an (Abb. 4.81).

Eine globale Analyse der Fluoreszenzabklingkurven liefert bei zweifachexponentieller Anpassung mit den Abklingzeiten $\tau_1 = 2.23$ ns und $\tau_2 = 1.68$ ns ein mit der Beobachtungswellenlänge variiertes Amplitudenverhältnis A_2/A_1 der Abklingzeiten τ_2 und τ_1 (Abb. 4.81). Daraus folgt unter Berücksichtigung der Ergebnisse der photostationären Messungen, daß die Fluoreszenzbande aus der Überlagerung zweier Emissionen aus voneinander unabhängigen Zuständen besteht.

Die Abhängigkeit der Fluoreszenzspektren von der Anregungswellenlänge ist durch die Änderung der relativen Besetzungsdichten der Zustände und damit der relativen Intensitäten der Emissionen bedingt. Aus diesem Grund sind auch die Anregungsspektren eine Funktion der Beobachtungswellenlänge.

Die Abnahme der Fluoreszenzquantenausbeute (Abb. 4.80 und Tab. 4.33) und das große Dipolmoment im angeregten Zustand zeigen (Kap. 4.2.3), daß der vorzugsweise bei kurzwelliger Anregung besetzte Zustand einen hohen Ladungsübertragungsanteil aufweist. Die intramolekulare Ladungsübertragung kann somit wie bei NMC7 in n-Heptan durch Schema 2 beschrieben werden.



Schema 2: Intramolekulare Ladungsübertragung von NME7 in n-Heptan. Vertikale gestrichelte Linien bezeichnen die Absorption bzw. Emission eines Photons. Intersystem Crossing und interne Konversion sind nicht dargestellt (siehe Text).

In Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge kommt es über die Besetzung des zweiten angeregten Zustands S_2 zur Population des CT-Zustands. Die Reaktion $S_2 \rightarrow \text{CT}$ erfolgt mit einer Zeitkonstanten die größer ist als die Zeitauflösung der Meßapparatur. Bei den nachgewiesenen Zerfallszeiten von $\tau_2 = 1.7$ ns und $\tau_1 = 2.2$ ns handelt es sich um die Fluoreszenzlebensdauern des ersten angeregten Zustands S_1 und des Ladungsübertragungszustands.

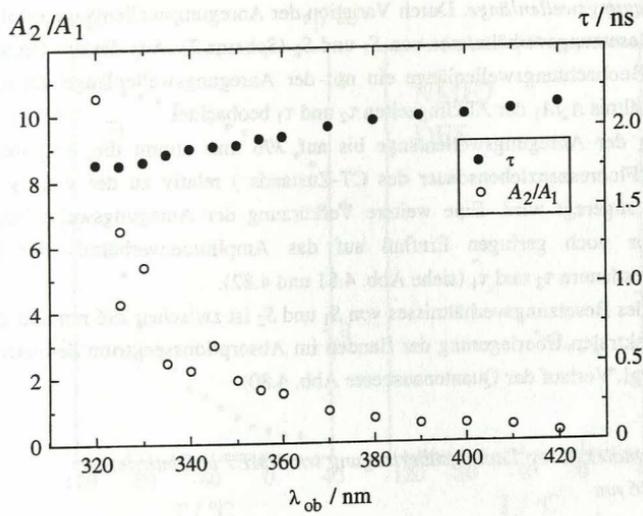


Abb. 4.81: NME7 in n-Heptan bei 20°C. Gefüllte Symbole: Abhängigkeit der Fluoreszenzlebensdauer von der Beobachtungswellenlänge bei einfachexponentieller Anpassung der Fluoreszenzabklingkurven mit einer Anregungswellenlänge von 296 nm. Offene Symbole: Abhängigkeit des Amplitudenverhältnisses A_2/A_1 von der Beobachtungswellenlänge bei zweifachexponentieller Anpassung der Fluoreszenzabklingkurven mit den Abklingzeiten $\tau_2 = 1.68$ und $\tau_1 = 2.23$ ns.

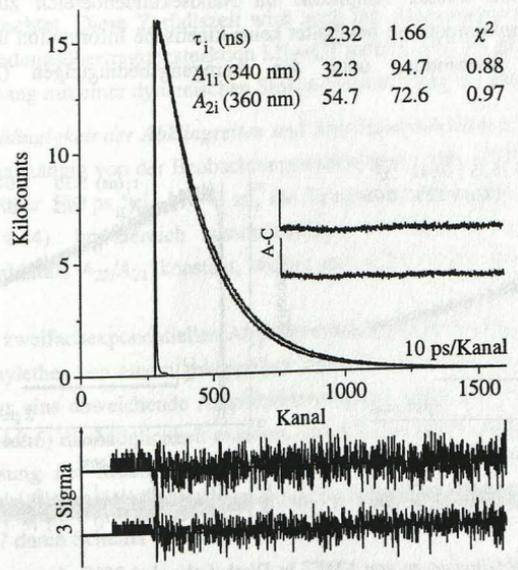


Abb. 4.82: Fluoreszenzabklingkurven von NME7 in n-Heptan bei 20°C. Anregungswellenlänge 276 nm, Beobachtungswellenlänge 340 nm und 360 nm (globale Analyse).

Einfluß der Anregungswellenlänge. Durch Variation der Anregungswellenlänge erfolgt eine Änderung des Besetzungsverhältnisses von S_1 und S_2 (Schema 2). Aus diesem Grund wird bei konstanter Beobachtungswellenlänge ein mit der Anregungswellenlänge variierendes Amplitudenverhältnis A_2/A_1 der Abklingzeiten τ_2 und τ_1 beobachtet.

Bei Verkürzung der Anregungswellenlänge bis auf 296 nm, nimmt die Amplitude der Zerfallszeit τ_1 (Fluoreszenzlebensdauer des CT-Zustands) relativ zu der von τ_2 zu, da vermehrt in S_2 angeregt wird. Eine weitere Verkürzung der Anregungswellenlänge auf 276 nm hat nur noch geringen Einfluß auf das Amplitudenverhältnis der beiden Fluoreszenzlebensdauern τ_2 und τ_1 (siehe Abb. 4.81 und 4.82).

Eine Änderung des Besetzungsverhältnisses von S_1 und S_2 ist zwischen 296 nm und 276 nm aufgrund der spektralen Überlagerung der Banden im Absorptionsspektrum demnach nicht mehr möglich (vgl. Verlauf der Quantenausbeute Abb. 4.80).

Kinetik der intramolekularen Ladungsübertragung von NME7 in Diethylether:

Anregung mit 326 nm

Zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen von NME7 in Diethylether wurden zwischen 20°C und -110°C durchgeführt. Die Fluoreszenzabklingkurven lassen sich bei 20°C und Beobachtungswellenlängen größer als 350 nm zweifachexponentiell anpassen (Abb. 4.83). Weiter im blauen Spektralbereich des Fluoreszenzspektrums wird eine dritte Abklingkomponente mit kleiner Amplitude im Nanosekundenbereich zur Anpassung benötigt. Diese Abklingkomponente beinhaltet keine kinetische Information und beruht auf der Instabilität der Verbindung unter den Anregungsbedingungen (Bildung von Nebenprodukten).

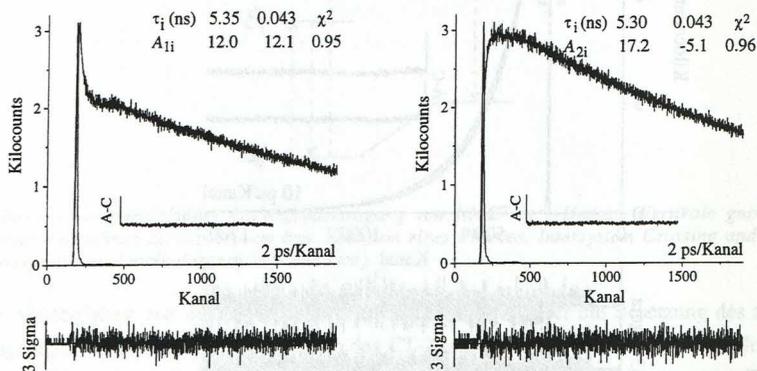


Abb. 4.83: Fluoreszenzabklingkurven von NME7 in Diethylether bei 20°C. Anregungswellenlänge 326 nm, Beobachtungswellenlänge LE 356 nm, Beobachtungswellenlänge CT 490 nm.

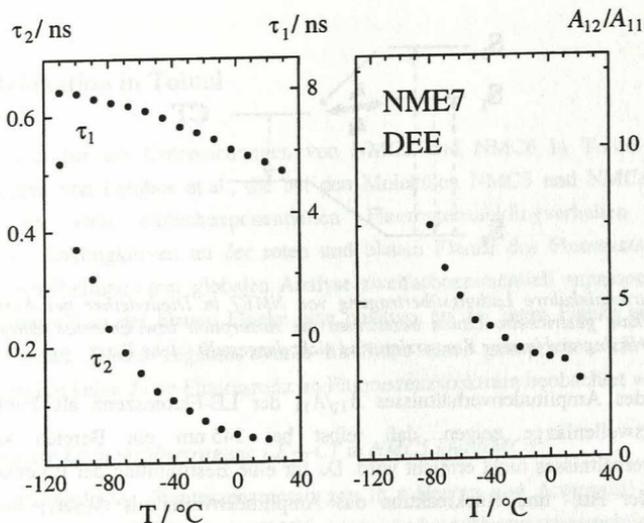
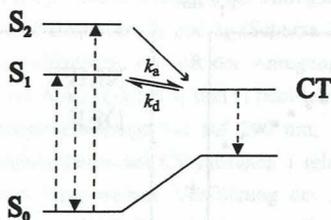


Abb. 4.84: Abklingzeiten τ_1 und τ_2 und Amplitudenverhältnis A_{12}/A_{11} von NME7 in Diethylether. Anregungswellenlänge 326 nm.

Bei Temperaturen unterhalb -70°C wird an der roten, sowie auch an der blauen Flanke der Fluoreszenzbande eine weitere Abklingzeit mit negativer bzw. positiver Amplitude (5-25 ps) beobachtet. Diese Zerfallszeit wird auch bei Aminobenzonitrilen gefunden, bei denen keine Ladungsübertragungsreaktion $\text{LE} \rightarrow \text{CT}$ auftritt [30]. Es ist anzunehmen, daß sie in Zusammenhang mit einer dynamischen Stokes-Verschiebung der Fluoreszenzbande steht.

Temperaturabhängigkeit der Abklingzeiten und Amplitudenverhältnis. Die Abklingzeiten τ_1 und τ_2 sind unabhängig von der Beobachtungswellenlänge (Abb. 4.83). τ_2 nimmt von 43 ps bei 20°C auf über 500 ps bei -110°C zu, die Temperaturabhängigkeit von τ_1 ist dagegen gering (Abb. 4.84). Im Bereich ausschließlicher CT-Fluoreszenz ($> 500 \text{ nm}$) ist das Amplitudenverhältnis A_{22}/A_{21} konstant, weicht mit -0.25 ± 0.05 aber deutlich von minus eins ab.

Aufgrund des zweifachexponentiellen Abklingverhaltens kann bei dieser Anregungswellenlänge in Diethylether von einem gekoppelten Zwei-Zustands System ausgegangen werden. Das von minus eins abweichende Amplitudenverhältnis zeigt, daß in NME7, wie auch in NMC7 (Kap. 4.2.6) die Möglichkeit existiert, den CT-Zustand in einer schnellen außerhalb der Zeitauflösung der Meßapparatur liegenden Reaktion über den zweiten angeregten Zustand S_2 zu besetzen. Die Ladungsübertragungsreaktion in Diethylether wird demnach wie bei NMC7 durch Schema 4 beschrieben.



Schema 4: Intramolekulare Ladungsübertragung von NME7 in Diethylether bei Anregung mit 326 nm. Vertikale gestrichelte Linien bezeichnen die Absorption bzw. Emission eines Photons. Intersystem Crossing und interne Konversion sind nicht dargestellt (siehe Text).

Messungen des Amplitudenverhältnisses A_{12}/A_{11} der LE-Fluoreszenz als Funktion der Beobachtungswellenlänge zeigen, daß selbst bei 345 nm ein Bereich konstanten Amplitudenverhältnisses nicht erreicht wird. Da für eine Bestimmung der Ratenkonstanten k_a und k_d der Hin- und Rückreaktion das Amplitudenverhältnis A_{12}/A_{11} im Bereich ausschließlicher LE-Fluoreszenz benötigt wird, kann eine genaue kinetische Analyse nicht durchgeführt werden. Eine Untersuchung des Einflusses der Anregungswellenlänge mittels zeitaufgelöster Fluoreszenzmessungen erscheint daher ebenfalls nicht sinnvoll. Trotzdem ist aufgrund des zweifachexponentiellen Abklingverhaltens wie bei NMC7 von einem gekoppelten Zwei-Zustands System auszugehen.

Zusammenfassung

In NME7 tritt wie in NMC7 im angeregten Zustand eine Ladungsübertragungsreaktion auf. LE- und CT-Zustand liegen in Diethylether im angeregten Zustand im Gleichgewicht vor, wobei der CT-Zustand auch in einer schnellen Reaktion über den zweiten angeregten Zustand S_2 gebildet werden kann. In n-Heptan wird ebenfalls ein Ladungsübertragungszustand besetzt, der jedoch unabhängig von LE ist.

4.2.10 Relaxation in Toluol

Ausgangspunkt für die Untersuchungen von NMC5 und NMC6 in Toluol waren die Beobachtungen von Leinhos et al., die bei den Molekülen NMC5 und NMC6 bei -90°C Abweichungen vom einfachexponentiellen Fluoreszenzabklingverhalten feststellten [32, 44]. Die Abklingkurven an der roten und blauen Flanke des Fluoreszenzspektrums ließen sich im Rahmen einer globalen Analyse zweifachexponentiell anpassen, wobei die kurze Abklingzeit an der blauen Flanke eine positive, an der roten Flanke eine negative Amplitude besaß. Dieses Ergebnis wurde im Sinne eines gekoppelten LE/CT-Systems gedeutet, obwohl keine duale Fluoreszenz im Fluoreszenzspektrum beobachtet wurde [44].

Intramolekulare Ladungsübertragung LE \rightarrow CT in NMC5 und NMC6

Aus den zeitaufgelösten Fluoreszenzmessungen in n-Heptan und Acetonitril (Kap. 4.2.5) geht hervor, daß in NMC5 und NMC6 keine Ladungsübertragungsreaktion LE \rightarrow CT stattfindet. Das photostationäre Fluoreszenzspektrum zeigt unabhängig von der Polarität des Lösungsmittels nur eine Bande, die die typische Form einer LE-Bande aufweist. Auch in Toluol bei -90°C ist keine zweite rotverschobene Emission erkennbar, die auf das Vorliegen eines CT-Zustands hinwies. Trotzdem sind die Fluoreszenzabklingkurven wie bereits von Leinhos festgestellt nicht einfachexponentiell [32, 44].

Zwecks weiterer Untersuchung wurden zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen als Funktion der Beobachtungswellenlänge durchgeführt. In Abb. 4.85 sind die Abklingkurven von NMC5 und NMC6 in Toluol bei -90°C für unterschiedliche Beobachtungswellenlängen λ_{ob} dargestellt. Die Abklingkurven lassen sich an der blauen Flanke der Fluoreszenzbande ($\lambda_{\text{ob}} < 345 \text{ nm}$ bei NMC5 und $\lambda_{\text{ob}} < 335 \text{ nm}$ bei NMC6) nur dreifachexponentiell anpassen. Im übrigen Bereich der Fluoreszenzbande ist eine zweifachexponentielle Anpassung möglich. Die Abklingzeit τ_2 ist im Gegensatz zu τ_1 nicht unabhängig von der Beobachtungswellenlänge.

Die Amplitude der kurzen Zeit τ_2 ist bei Beobachtungswellenlängen größer als 380 nm (NMC5) bzw. größer als 365 nm (NMC6) negativ, die Summe der Amplituden A_2 und A_1 im roten Spektralbereich ungleich Null (Abb. 4.85).

In einem gekoppelten Zwei-Zustands System nach Schema 1 (Seite 20) sind die Abklingzeiten der zweifachexponentiellen Abklingkurven unabhängig von der Beobachtungswellenlänge. Das Amplitudenverhältnis A_2/A_1 ist positiv an der blauen Flanke der Fluoreszenzbande und beträgt minus eins im Bereich ausschließlicher CT-Fluoreszenz (Kap. 2.1.1).

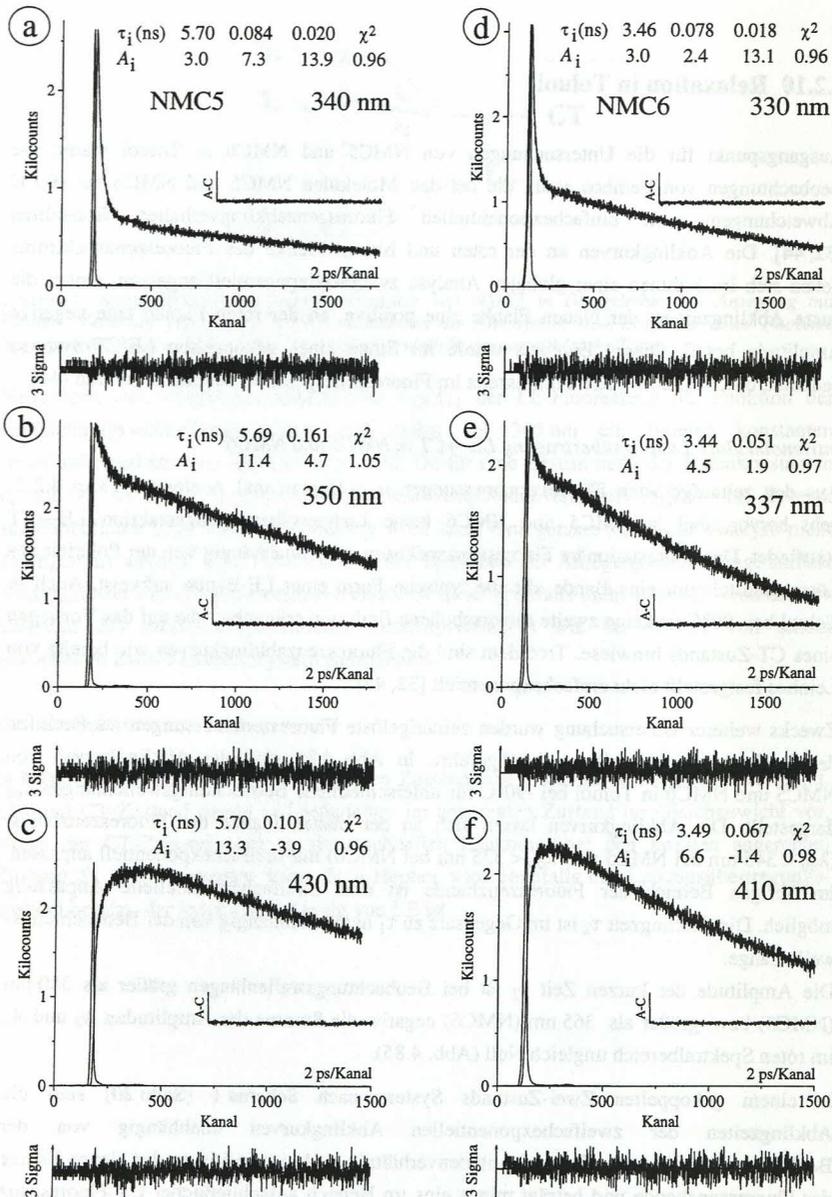


Abb. 4.85: Fluoreszenzabklingkurven von (a), (b), (c) NMC5 und (d), (e), (f) NMC6 in Toluol bei -90°C . Beobachtungswellenlängen NMC5: a) 340 nm, b) 350 nm, c) 430 nm, NMC6: d) 330 nm, e) 337 nm, f) 410 nm. Anregungswellenlänge 297 nm.

Das Vorliegen eines gekoppelten LE/CT-System kann aufgrund des dreifachexponentiellen Abklingverhaltens und der Änderung von τ_2 mit der Beobachtungswellenlänge ausgeschlossen werden.

Beim Übergang $S_0 \rightarrow S_1$ erfolgt zwar eine erhebliche Ladungsverschiebung (Zunahme des Dipolmoments um ca. 3 Debye, Kap. 4.2.3), eine Ladungsübertragungsreaktion $LE \rightarrow CT$ findet aber nicht statt.

Ebensowenig handelt es sich bei der dritten kurzen Abklingzeit an der blauen Flanke um die Fluoreszenzlebensdauer des zweiten angeregten Zustands S_2 . Wie in Kapitel 4.2.5 gezeigt, ist in diesen Molekülen aufgrund der schnellen S_2/S_1 Konversion nur eine Emission aus dem ersten angeregten Zustand S_1 nachweisbar. Die dritte Abklingkomponente wurde außerdem auch bei den N,N-Dialkylanilinen in Toluol bei -90°C nachgewiesen. Bei diesen Molekülen wird mit einer Anregungswellenlänge von 297 nm ausschließlich in S_1 angeregt. Eine Emission aus S_2 ist daher als Ursache für die dritte Abklingkomponente auszuschließen.

Molekulare Relaxationsprozesse

Abweichungen vom einfachexponentiellen Fluoreszenzverhalten können durch Solvationsprozesse bedingt sein. Die Lichtanregung ändert die Ladungsverteilung der Probenmoleküle und erzeugt eine Spezies, die nicht mehr im Gleichgewicht mit den umgebenden Solventmolekülen steht. Die lokale Änderung des elektrischen Felds führt zu einer Reorientierung der Solventmoleküle und Einstellung einer neuen Gleichgewichtskonfiguration um das angeregte Probenmolekül.

Im Verlauf der Relaxation werden die elektronischen Zustände des Probenmoleküls gestört und Absorptions- und Emissionsspektrum erfahren demzufolge eine zeitliche Änderung. Diese läßt sich in zeitaufgelösten Fluoreszenzmessungen nachweisen, wenn die Relaxation mit einer Zeitkonstanten erfolgt, die kleiner ist als die Zeitauflösung der Meßapparatur. Den Fluoreszenzabklingzeiten im Zeitbereich der Relaxation kommt in diesem Fall keine direkte physikalische Bedeutung zu. Sie sind lediglich eine Folge der zeitabhängigen Änderung der Emissionsbande während des Relaxationsprozesses.

Die Relaxation ist im allgemeinen ein nicht exponentieller Prozeß, wobei die Zeitkonstanten zwischen τ_1 , der longitudinalen Relaxationszeit und τ_D , der Debye-Relaxationszeit des Lösungsmittels variieren [188]. Eine Übersicht über verschiedene Aspekte der Solvationsdynamik findet man in [189-192].

Während die Solvationsdynamik in polaren Lösungsmitteln hauptsächlich durch dielektrische Wechselwirkungen bestimmt wird [193], läßt sich die Beobachtung einer zeitabhängigen Verschiebung der Emissionsbande in nicht-dipolaren Lösungsmitteln, wie Benzol oder Toluol, nicht mit Theorien erklären, die auf der dielektrischen Relaxation des Lösungsmittels basieren.

Maroncelli et al. konnten jedoch zeigen, daß auch der Solvationsprozeß von polaren Molekülen in nicht-dipolaren Lösungsmitteln aufgrund von elektrostatischen Wechsel-

wirkungen beschrieben werden kann, wenn Quadropolwechselwirkungen und höhere Multipolwechselwirkungen berücksichtigt werden [194, 195].

Untersuchungen von unpolaren Systemen (Dimethyl-*s*-tetrazin in *n*-Butylbenzol) legen daneben nahe, daß die mechanische Reorganisation des Lösungsmittels bei der strukturellen Solvataion unpolarer elektronischer Zustände von Bedeutung ist [196, 197].

Die Dynamik des Solvationsprozesses wird durch die Korrelationsfunktion $c(t)$ beschrieben.

$$c(t) = \frac{v(t) - v(\infty)}{v(0) - v(\infty)} \quad (4.48)$$

In Gl. (4.48) bezeichnen $v(t)$ die zeitabhängige Verschiebung einer charakteristischen Frequenz der Emissionsbande und $v(0)$ bzw. $v(\infty)$ die Grenzfälle $t = 0$ bzw. $t = \infty$. Um die Korrelationsfunktion $c(t)$ zu erhalten, wurden die zeitaufgelösten Fluoreszenzspektren $S(v, t)$ (siehe Kap. 3.3 Seite 46 und Abb. 4.86) zunächst mit der Funktion $L(v, t)$ mit den vier Parametern Höhe des Spektrums h , Breite Δ , Frequenz des Maximums v_p und Asymmetrieparameter γ angepaßt [198].

$$L(v, t) = h \begin{cases} \exp[-\ln(2)(\ln[1 + \alpha] / \gamma)^2] & \alpha > -1 \\ 0 & \alpha \leq -1 \end{cases} \quad (4.49)$$

$$\alpha \equiv 2\gamma(v - v_p) / \Delta \quad (4.50)$$

Als Frequenz v in Gl. (4.48) wird die mittlere Frequenz $\bar{v}(t)$ verwendet.

$$\bar{v}(t) = v_p(t) + \left(\frac{\Delta(t)}{2\gamma(t)} \right) \left[\exp\left(\frac{3\gamma(t)^2}{4 \ln(2)} \right) - 1 \right] \quad (4.51)$$

Weiterhin sind mittels der erhaltenen Parameter die zeitliche Entwicklung der Halbwertsbreite $\Delta_{1/2}(t)$

$$\Delta_{1/2}(t) = \Delta(t) \left(\frac{\sinh(\gamma(t))}{\gamma(t)} \right) \quad (4.52)$$

und die integrierte Intensität $I(t)$ zugänglich.

$$I(t) = \left(\frac{\pi}{4 \ln(2)} \right)^{1/2} h(t) \Delta(t) \exp\left(\frac{\gamma^2}{4 \ln(2)} \right) \quad (4.53)$$

Die Frequenz $\nu(\infty)$ wird nach Ablauf der Relaxationsprozesse bei $t = 0.5$ ns bis $t = 5$ ns bestimmt. $\nu(0)$ wird durch Extrapolation zum Zeitpunkt $t = 0$ ermittelt. Der Wert von $\nu(0)$ ist damit durch die Zeitauflösung der Meßapparatur limitiert [199], was für einen Vergleich der Korrelationszeiten der hier untersuchten Moleküle jedoch unerheblich ist.

Die Anpassung der zeitaufgelösten Fluoreszenzspektren $S(\nu, t)$ von NMC5 und NMC6 mittels der Funktion $L(\nu, t)$ ist problematisch, weil die Spektren an der blauen Flanke eine Schulter aufweisen. Die Bestimmung der Korrelationsfunktion $c(t)$ anhand der 'Rohdaten' (Abb. 4.86) und der mittels der Funktion $L(\nu, t)$ angepaßten Spektren $S(\nu, t)$, lieferte im

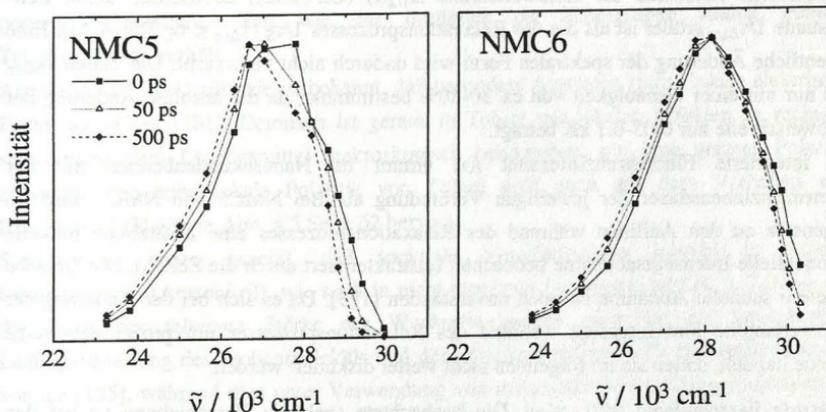


Abb. 4.86: Zeitaufgelöste Fluoreszenzspektren $S(\nu, t)$ von NMC5 und NMC6 in Toluol bei -90°C . Die Symbole und Verbindungslinien stellen die rekonstruierten Spektren zur Zeit 0, 50 ps und 500 ps dar.

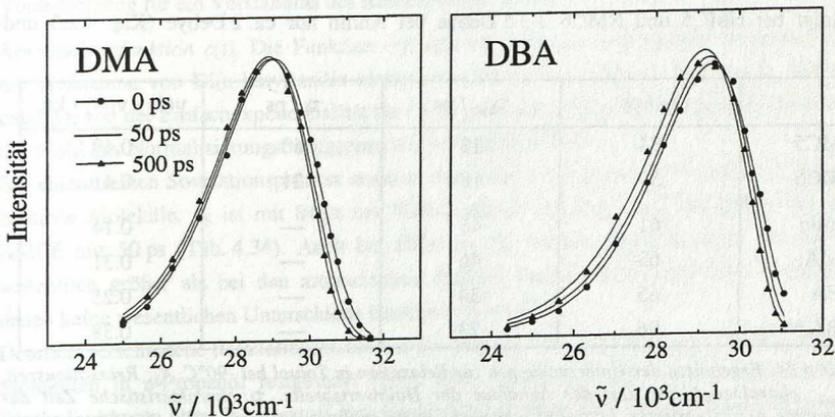


Abb. 4.87: Zeitaufgelöste Fluoreszenzspektren $S(\nu, t)$ von *N,N*-Dimethylanilin (DMA) und *N,N*-Di(*n*-butyl)anilin (DBA) in Toluol bei -90°C . Die Symbole stellen die rekonstruierten Spektren zum Zeitpunkt 0 und 500 ps, die Linien die Anpassung nach Gl. (4.49) zum Zeitpunkt 0, 50 ps und 500 ps dar.

Rahmen der experimentellen Genauigkeit von 10-15% gleiche Ergebnisse. Daher wurde die beschriebene Methode auch bei NMC5 und NMC6 angewandt.

Ein Vergleich der akzeptorsubstituierten Verbindungen NMC5 und NMC6 mit den unsubstituierten Anilinderivaten NM5 und NM6 konnte aufgrund der Instabilität von NM5 und NM6 unter den Anregungsbedingungen nicht durchgeführt werden. Aus diesem Grund wurde die Reihe der Di(n-alkyl)aniline Ph-NR₂ mit R = H (Anilin), Methyl (DMA), Ethyl (DEA) und n-Butyl (DBA) in die Untersuchungen einbezogen.

Halbwertsbreite und integrierte Intensität. Bei allen Verbindungen wird eine anfängliche exponentielle Abnahme der Halbwertsbreite $\Delta_{1/2}(t)$ (Gl. (4.52)) beobachtet, deren Zeitkonstante $1/\tau_{\Delta_{1/2}}$ größer ist als die des Relaxationsprozesses $1/\tau_S$ ($\tau_{\Delta_{1/2}} < \tau_S$, Tab. 4.34). Eine wesentliche Änderung der spektralen Form wird dadurch nicht verursacht. Die Zeiten τ_{fwhm} sind nur mit einer Genauigkeit von ca. 30-50% bestimmbar, da die absolute Änderung der Halbwertsbreite nur 0.05-0.1 kK beträgt.

Die integrierte Fluoreszenzintensität $I(t)$ nimmt im Nanosekundenbereich mit der Fluoreszenzlebensdauer der jeweiligen Verbindung ab. Bei NMC5 und NMC6 wird im Gegensatz zu den Anilinen während des Relaxationsprozesses eine zusätzliche schnelle exponentielle Intensitätsabnahme beobachtet (charakterisiert durch die Zeit τ_1). Die Ursache für diese schnelle Abnahme ist noch unverstanden [193]. Da es sich bei der Änderung der Halbwertsbreite und Intensität während des Relaxationsprozesses um prozentual kleine Effekte handelt, sollen sie im folgenden nicht weiter diskutiert werden.

Spektrale Verschiebung $\nu(0) - \nu(\infty)$. Die beobachtete spektrale Verschiebung ist bei den Donor/Akzeptor-substituierten Verbindungen größer als bei den Anilinen (Tab. 4.34). Die Änderung des Dipolmoments beim Übergang vom Grundzustand in den elektronisch angeregten Zustand ist bei NMC5 und NMC6 wesentlich größer als bei Anilin: $\Delta\mu(S_0-S_1)$ beträgt bei NMC5 und NMC6 3-3.5 Debye bei Anilin nur ca. 2 Debye (Kap. 4.2.3 und

	τ_S / ps	$\tau_{\Delta_{1/2}}$ / ps	τ_1 / ps	$\nu(0) - \nu(\infty)$ / kK
NMC5	84	13	40	0.49
NMC6	50	18	21	0.41
Anilin	61	46	—	0.14
DMA	63	46	—	0.31
DEA	65	34	—	0.25
DBA ^{a)}	96	23	—	0.38

Tab. 4.34: Ergebnisse der Untersuchungen zur Relaxation in Toluol bei -90°C. τ_S : Relaxationszeit, $\tau_{\Delta_{1/2}}$: charakteristische Zeit der Abnahme der Halbwertsbreite, τ_1 : charakteristische Zeit der Abnahme der integrierten Intensität während des Relaxationsvorgangs, $\nu(0) - \nu(\infty)$: beobachtete spektrale Verschiebung.

^{a)} für τ_S ist die mittlere Relaxationszeit $\langle \tau_S \rangle = \sum A_i \tau_i$ angegeben mit $\tau_1 = 44$ ps, $\tau_2 = 146$ ps und $A_1/A_2 = 1.06$.

[200]). Daraus wird geschlossen, daß die spektrale Verschiebung hauptsächlich durch elektrostatische Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und Probenmolekül bedingt ist. Eine Stabilisierung des angeregten Zustands aufgrund elektrostatischer Wechselwirkungen in nicht-dipolaren Lösungsmitteln wie Toluol ($\mu(S_0) = 0.38 \text{ D}$, [151]) erscheint zunächst ungewöhnlich. Es ist jedoch zu berücksichtigen, daß selbst in nicht-dipolaren Lösungsmitteln, bedingt durch die Polarität der Bindungen, lokal unterschiedliche Ladungsverteilungen vorliegen und für die Stabilisierung eines elektronischen Zustands das lokale elektrische Feld ausschlaggebend ist. Ein bekanntes Beispiel hierfür ist 1,4-Dioxan, welches aus Symmetriegründen zwar kein Dipolmoment besitzt, sich aber aufgrund seiner lokalen polaren Eigenschaften fast wie das bezüglich der Ethergruppe analog gebaute Tetrahydrofuran verhält.

Aus der NMR-Spektroskopie ist bekannt, daß besonders Aromaten starke lokale elektrische Felder aufweisen [201]. Demnach ist gerade in Toluol mit lokalen Effekten zu rechnen, selbst wenn dem Lösungsmittel makroskopisch beschrieben, nur eine geringe Polarität zukommt (die hohe lokale Polarität von Toluol geht auch aus dem Verhalten von Exciplexen [33], sowie Abb. 4.5 Seite 62 hervor).

Simulationen haben gezeigt, daß spektrale Verschiebungen sowohl in polaren Lösungsmitteln (Acetonitril), wie auch in nicht-dipolaren Lösungsmitteln (u. a. Toluol) auf der Basis der relativen Stärke der Wechselwirkungen zwischen der permanenten Ladungsverteilung des Probenmoleküls und der Lösungsmittelmoleküle verstanden werden können [195], während dies unter Verwendung von makroskopischen Lösungsmiteleigenschaften nicht möglich ist.

In nicht-dipolaren Lösungsmitteln ist demnach eine lokale, lösungsmittelspezifische Beschreibung der Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel- und Probenmolekülen Voraussetzung für ein Verständnis des Relaxationsprozesses.

Korrelationsfunktion $c(t)$. Die Funktion $c(t)$ läßt sich bei den untersuchten Verbindungen mit Ausnahme von Di(n-butyl)anilin einfachexponentiell beschreiben (Tab. 4.34). Abweichungen von der Einfachexponentialität für $t > 4\tau_S$ wurden nicht berücksichtigt, da diese auf der Wahl des Normalisierungsbezugspunkts $v(\infty)$ beruhen [202].

Bei einem reinen Sodatationsprozess erwartet man nahezu die gleiche Zeit τ_S für strukturell ähnliche Moleküle. τ_S ist mit 84 ps bei NMC5 jedoch um mehr als 50% größer als bei NMC6 mit 50 ps (Tab. 4.34). Auch bei DBA ist die mittlere Relaxationszeit mit 96 ps wesentlich größer als bei den aromatischen Aminen Anilin, DMA und DEA, zwischen denen keine wesentlichen Unterschiede bestehen ($\tau_S \approx 60 \text{ ps}$).

Deutlich verschiedene Relaxationszeiten wurden auch bei der Untersuchung einer Reihe von Molekülen in n-Propanol festgestellt [203]. Dies wurde mit einer molekülspezifischen Wechselwirkung über Wasserstoff-Brückenbindungen begründet. Eine solche Erklärung kann jedoch in einem aprotischen Lösungsmittel wie Toluol nicht zutreffen.

Berechnungen zufolge erwartet man in Lösungsmitteln, deren dielektrische Relaxation durch einen Debye-Ansatz beschrieben werden kann, eine Abnahme der mittleren

Solvatationszeit mit steigender Molekülgröße [204]. Experimentell wird aber in der Reihe Anilin-DBA eine Zunahme von τ_S beobachtet. Auch bei einem Vergleich der Solvatationszeiten der Coumarine 152 und 153 in Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität, wurden kürzere Solvatationszeiten für das kleinere Molekül (Coumarin 152) gefunden [205].

Die große Variation der Relaxationszeiten innerhalb der Reihe Anilin-DBA und NMC5/NMC6 legen nahe, daß nicht ausschließlich ein Solvatationsprozeß vorliegt. Bei allen untersuchten Verbindungen ist die Aminogruppe, welche nach der Lichtanregung konfigurationelle Änderungen erfährt (Anilin pyramidal \rightarrow planar [136, 137]), Teil der molekularen Struktur. Es ist daher anzunehmen, daß strukturelle Änderungen am Aminostickstoff einen wesentlichen Beitrag zur beobachteten Relaxation liefern.

Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit. Eine Auftragung von $\ln(1/\tau_S)$ gegen $1/T$ liefert bei NMC5 einen linearen Zusammenhang und eine Aktivierungsenergie von ca. 19 kJ/mol für den Relaxationsprozeß (Abb. 4.88). Eine Extrapolation nach 20°C ergibt eine Relaxationszeit von 1-2 ps, wie sie auch bei der Untersuchung anderer Moleküle in Toluol bei Raumtemperatur gefunden wurde [195]. Eine Interpretation des Relaxationsprozesses bei Raumtemperatur als reinen Solvatationsprozeß [195], erscheint aufgrund der hier vorgestellten Ergebnisse allerdings fraglich.

Zusammenfassung. Aus den durchgeführten Untersuchungen geht hervor, daß der Relaxationsprozeß bei NMC5, NMC6 sowie in der Reihe der Di(n-alkyl)aniline Anilin, DMA, DEA und DBA nur zum Teil auf eine Solvation des Moleküls durch das Lösungsmittel zurückzuführen ist. Zur Erklärung der deutlichen Unterschiede der

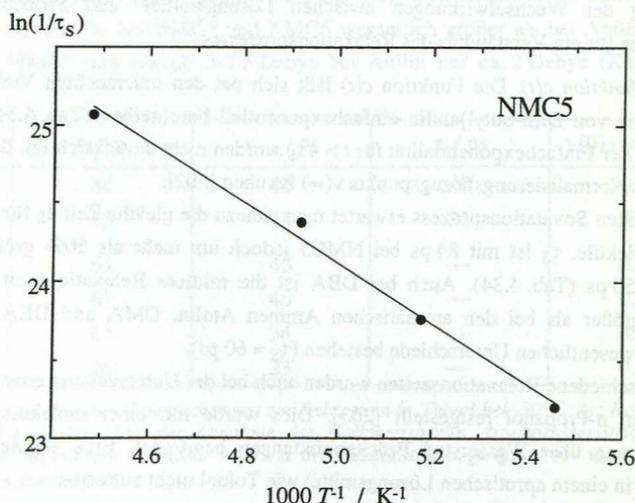


Abb. 4.88: Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit τ_S von NMC5 in Toluol.

Relaxationszeiten von NMC5 und NMC6, sowie von DMA und DBA ist eine molekülspezifische Solvatation alleine nicht ausreichend. Es wird vorgeschlagen, daß strukturelle Änderungen am Aminostickstoff einen wesentlichen Beitrag zur beobachteten Relaxation liefern. In diesem Zusammenhang sind weitere Arbeiten notwendig, um zu einem besseren Verständnis der Vorgänge bei der Relaxation auf molekularer Ebene zu gelangen.

5 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden *strukturelle* und *dynamische* Aspekte der intramolekularen Ladungsübertragungsreaktion (ICT, *Intramolecular Charge Transfer*) im angeregten Zustand in 4-Aminobenzonitrilen und 4-Aminobenzoesäureethylestern mittels zeitaufgelöster Fluoreszenzmessungen untersucht.

Dynamische Aspekte

Der Einfluß der Polarität und Viskosität des Lösungsmittels auf die Kinetik der ICT-Reaktion wurde an den Verbindungen 4-(Dimethylamino)benzonitril (DMABN) und 4-(Di(n-decyl)amino)benzonitril (DDABN) studiert. Die Variation von Polarität und Viskosität erfolgte durch Änderung der Temperatur und durch Ausübung hydrostatischen Drucks bis 6000 bar.

Die Ladungsübertragungsreaktion im angeregten Zustand läßt sich bei DMABN und DDABN durch ein System von zwei gekoppelten Zuständen (LE, *Locally Excited* und CT, *Charge Transfer*) beschreiben. Die Kinetik der ICT-Reaktion wird durch die Polarität des Lösungsmittels bestimmt. Die Lösungsmittelviskosität besitzt im Vergleich zur Polarität einen wesentlich geringeren, jedoch merklichen Einfluß auf die Ratenkonstanten der Ladungsübertragung.

Polarität. Der CT-Zustand ist in der Gasphase gegenüber dem LE-Zustand destabilisiert, die Barriere der Rückreaktion (CT→LE) E_d ist unter diesen Bedingungen sehr klein. Mit steigender Polarität des Lösungsmittels wird der CT-Zustand aufgrund des verglichen mit LE größeren Dipolmoments gegenüber LE stabilisiert, wodurch eine Zunahme der Barriere E_d resultiert. Die Aktivierungsenergie der Hinreaktion (LE→CT) E_a dagegen, nimmt mit der Lösungsmittelpolarität ab. Die Änderung der Aktivierungsenergien E_a und E_d korreliert linear mit der makroskopischen Polaritätsfunktion $\Delta f = f - 1/2f'$ und ist damit proportional zur relativen Stabilisierung des CT-Zustands. Der Vergleich der Verbindungen DMABN und DDABN zeigt, daß die Größe des polaritätsabhängigen Anteils der Aktivierungsenergie molekulspezifisch ist.

Aus der Änderung der Ratenkonstanten der Hin- und Rückreaktion als Funktion der Lösungsmittelpolarität resultiert eine Verschiebung der Lage des Gleichgewichts $LE \rightleftharpoons CT$ im angeregten Zustand.

Viskosität. Unter Berücksichtigung der polaritätsbedingten Änderung der Potentialfläche läßt sich die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten der ICT-Reaktion k_a und k_d von der Viskosität des Lösungsmittels durch das Modell von Kramers beschreiben. Im

Viskositätsintervall von 0.2 cP bis 10 cP durchläuft die Reaktion bei DMABN in Di(n-alkyl)ethern den Bereich schwacher bis starker Dämpfung.

Der Ersatz der Methylgruppen in DMABN durch Decylgruppen (DDABN) führt zu einer Zunahme des Einflusses der Lösungsmittelreibung, verglichen mit Isomerisierungsreaktionen bleibt dieser jedoch klein. Der schwache Viskositätseinfluß und die verglichen mit Isomerisierungsreaktionen wesentlich größere Barrierenfrequenz ω_B lassen sich unter Annahme der Inversionsbewegung der Aminogruppe als wichtige Reaktionskoordinate verstehen.

Strukturelle Aspekte

Die im Verlauf der ICT-Reaktion auftretenden strukturellen Änderungen wurden an den Aminobenzonitrilen NMC5-NMC8 und den Aminobenzoesäureethylestern NME5-NME7 studiert (Erläuterung der Abkürzungen und Strukturen siehe Seite 9). In diesen Verbindungen ist der Aminostickstoff Teil eines fünf- bis achtgliedrigen heterozyklischen Rings, welcher in *ortho*-Stellung zur Aminogruppe an den Benzolkern anknüpft. Die Verdrillung der Aminogruppe gegenüber der Ebene des Phenylrings ist somit in Abhängigkeit von der Größe des heterozyklischen Rings unterschiedlich stark gehindert.

Die Ergebnisse können im Rahmen des PICT-Modells (PICT, *Planar Intramolecular Charge Transfer*) verstanden werden, welches a) eine kleine Energielücke $\Delta E(S_1, S_2)$ zwischen dem ersten und zweiten angeregten Singulettzustand und b) die Möglichkeit der Ausbildung einer planaren unverdrillten Konformation der Aminogruppe im CT-Zustand als notwendige Voraussetzungen für das Auftreten einer intramolekularen Ladungsübertragungsreaktion in Donor/Akzeptor-substituierten Benzolen ansieht.

Fünf- und sechsgliedrige Ringverbindungen NMC5, NMC6, NME5 und NME6. Bei den fünf- und sechsgliedrigen Ringverbindungen tritt im Gegensatz zu anderen Aminobenzonitrilen bzw. Aminobenzoesäureestern keine ICT-Reaktion auf. Es handelt sich um reine LE-Systeme. Es wird nur eine Emission aus dem ersten angeregten Zustand nachgewiesen.

Die Ausbildung einer Struktur mit Ladungsübertragungscharakter (chinoide Struktur des Benzolkerns, planare Konformation der Aminogruppe) ist in diesen Verbindungen durch die Einbindung der Aminogruppe in die relativ kleinen heterozyklischen Ringe erschwert. Die daraus resultierende große Aktivierungsenergie verhindert das Auftreten einer ICT-Reaktion. Bei NMC5 ist zudem die Energielücke $\Delta E(S_1, S_2)$ größer als in dual fluoreszierenden Aminobenzonitrilen.

Siebgliedrige Ringverbindungen NMC7 und NME7. Bei den siebgliedrigen Ringverbindungen NMC7 und NME7 ist die Aminogruppe im Grundzustand gegenüber der Ebene des Phenylrings verdrillt. Eine vollständige Entkopplung der Donor- und Akzeptororbitale unter sp^2 -Hybridisierung des Aminostickstoffs und Verdrillung der

Aminogruppe um 90° gegenüber der Ebene des Phenylrings, wie sie im TICT-Modell (TICT, *Twisted Intramolecular Charge Transfer*) für den CT-Zustand angenommen wird, ist jedoch bereits im Grundzustand mit einer erheblichen Energiezunahme verbunden. Trotzdem findet bei NMC7 und NME7 im angeregten Zustand eine Ladungsübertragungsreaktion $LE \rightarrow CT$ statt, wie durch die Bestimmung der Dipolmomente im angeregten Zustand und durch zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen gezeigt werden konnte.

Das Auftreten einer Ladungsübertragungsreaktion in NMC7 und NME7 läßt sich unter Annahme einer unverdrillten Konformation der Aminogruppe im CT-Zustand verstehen. Eine unverdrillte Konformation und eine starke Kopplung von Donor- und Akzeptorgruppe im CT-Zustand stehen ebenfalls in Einklang mit dem Verhalten der entsprechenden Verbindung ohne Akzeptorgruppe (NM7), bei der die Verdrillung im angeregten Zustand geringer ist als im Grundzustand.

Die Zustände LE und CT liegen bei NMC7 und NME7 im angeregten Zustand im Gleichgewicht vor. Im Gegensatz zu anderen 4-Aminobenzonitrilen wie z. B. DMABN, in denen der CT-Zustand ausschließlich über den LE-Zustand populiert wird (Schema 1, Seite 20), kann in NMC7 und NME7 der CT-Zustand auch in einer schnellen Reaktion über den zweiten angeregten Zustand S_2 besetzt werden (Schema 4, Seite 155).

Die Ratenkonstanten der Hin- und Rückreaktion k_a und k_d sind in NMC7 deutlich kleiner als bei Aminobenzonitrilen, in denen der Aminostickstoff nicht Teil eines heterozyklischen Rings und daher flexibler ist. Die Ratenkonstante der Ladungsübertragungsreaktion k_a nimmt mit der Polarität des Lösungsmittels zu. Dies steht im Einklang mit bereits bei DMABN und anderen 4-Aminobenzonitrilen gemachten Beobachtungen.

Die bei NMC7 und NME7 sowohl in photostationären als auch in zeitaufgelösten Fluoreszenzmessungen beobachtete ausgeprägte Abhängigkeit des Fluoreszenzverhaltens von der Anregungswellenlänge führt zu der Schlußfolgerung, daß in Abhängigkeit von der Anregungsenergie ein weiterer Zustand populiert wird, welcher ebenso wie der CT-Zustand einen erheblichen Ladungsübertragungscharakter aufweist.

Achtgliedrige Ringverbindung NMC8. Auch bei NMC8 wird im angeregten Zustand eine Ladungsübertragungsreaktion beobachtet. Die ICT-Reaktion läßt sich durch ein System von zwei gekoppelten Zuständen (LE und CT) beschreiben (Schema 1). Wie bei anderen Aminobenzonitrilen wird der CT-Zustand ausschließlich über den LE-Zustand gebildet, eine Besetzung über S_2 ist im Gegensatz zu NMC7 nicht von Bedeutung.

Die Konformation von NMC8 weist bezüglich der Verdrillung der Aminogruppe bereits im Grundzustand annähernd die im TICT-Modell für den CT-Zustand postulierte Orthogonalität von Aminogruppe und Phenylring auf. Die Aktivierungsenergie der ICT-Reaktion in NMC8 ist in Diethylether jedoch wesentlich größer als in der im Grundzustand weit weniger verdrillten Verbindung NMC7. Daher wurde geschlossen, daß bei NMC7 und NMC8, wie auch bei anderen Aminobenzonitrilen die Aminogruppe im CT-Zustand nicht um 90° gegenüber der Ebene des Phenylrings verdrillt vorliegt, sondern eher planare Konformation besitzt.

Auftreten einer ICT-Reaktion. Anhand der thermodynamischen und kinetischen Parameter einer Reihe von Aminobenzonitrilen konnte gezeigt werden, daß die Aktivierungsenergie E_a der ICT-Reaktion in Zusammenhang mit den im Verlauf der Ladungsübertragungsreaktion auftretenden strukturellen Änderungen steht, der Wert der Ratenkonstanten k_a jedoch maßgeblich durch die Größe der Energielücke $\Delta E(S_1, S_2)$ bestimmt wird.

Der Zusammenhang zwischen der Größe von $\Delta E(S_1, S_2)$, welche die vibronische Wechselwirkung der Zustände L_b und L_a bestimmt und dem Wert der Ratenkonstanten k_a konnte in der Reihe der Verbindungen NMC6-NMC8, P4C-P7C und DMABN-DPrABN aufgezeigt werden und ist daher als fundamentales Charakteristikum der ICT-Reaktion in Aminobenzonitrilen zu betrachten.

Das Ausbleiben einer ICT-Reaktion in 4-Aminobenzonitrilen wie z. B. MABN oder NMC5 kann somit auf die Größe der Energielücke $\Delta E(S_1, S_2)$ oder die Größe der Aktivierungsenergie E_a zurückgeführt werden. Während $\Delta E(S_1, S_2)$ in MABN und P3C zu groß und damit die effektive Reaktionsgeschwindigkeit zu klein ist, verhindert in NMC5 und NMC6 die mit der Ladungsübertragung verbundene große Aktivierungsenergie das Auftreten einer ICT-Reaktion.

6 Literaturverzeichnis

- [1] E. Lippert, W. Lüder, H. Boos in *Advances in Molecular Spectroscopy, European Conference on Molecular Spectroscopy, Bologna 1959*; A. Mangini (Ed.), Pergamon Press, Oxford, 1962, S. 443
- [2] E. Lippert, W. Lüder, F. Moll, W. Nägele, H. Boos, H. Prigge, I. Seibold-Blankenstein, *Angew. Chem.*, 73, (1961), 695
- [3] J. R. Platt, *J. Chem. Phys.*, 17, (1949), 484
- [4] a) O. S. Khalil, R. H. Hofeldt, S. P. McGlynn, *Chem. Phys. Lett.*, 17, (1972), 479
b) O. S. Khalil, R. H. Hofeldt, S. P. McGlynn, *J. Lumin.*, 6, (1973), 229
c) O. S. Khalil, *Chem. Phys. Lett.*, 35, (1975), 172
d) O. S. Khalil, J. L. Meeks, S. P. McGlynn, *Chem. Phys. Lett.*, 39, (1976), 457
- [5] E. M. Kosower, H. Dodiuk, *J. Am. Chem. Soc.*, 98, (1976), 924
- [6] a) E. A. Chandross, H. T. Thomas, *Chem. Phys. Lett.*, 9, (1971), 397
b) E. A. Chandross in *The Exciplex*, M. Gordon, W. R. Ware (Eds.), Academic Press, New York, 1975, S. 187
- [7] a) R. J. Visser, C. A. G. O. Varma, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, 76, (1980), 453
b) R. J. Visser, C. A. G. O. Varma, G. Konijnenberg, P. Bergwerf, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, 79, (1983), 347
c) R. J. Visser, P. C. M. Weisenborn, C. A. G. O. Varma, M. P. de Haas, J. M. Warman, *Chem. Phys. Lett.*, 104, (1984), 38
d) P. C. Weisenborn, A. H. Huizer, C. A. G. O. Varma, *Chem. Phys.*, 126, (1988), 425
e) P. C. Weisenborn, A. H. Huizer, C. A. G. O. Varma, *Chem. Phys.*, 133, (1989), 437
- [8] C. Cazeau-Dubroca, S. Ait Lyazidi, P. Cambou, A. Peirigua, Ph. Cazeau, M. Pesquer, *J. Phys. Chem.*, 93, (1989), 2347
- [9] K. Rotkiewicz, K. H. Grellmann, Z. R. Grabowski, *Chem. Phys. Lett.*, 19, (1973), 315
- [10] K. Rotkiewicz, Z. R. Grabowski, A. Krówczyński, W. Kühnle, *J. Lumin.*, 12/13, (1976), 877
- [11] A. Siemarczuk, Z. R. Grabowski, A. Krówczyński, M. Asher, M. Ottolenghi, *Chem. Phys. Lett.*, 51, (1977), 315
- [12] Z. R. Grabowski, K. Rotkiewicz, W. Rubaszewska, E. Kirkor-Kaminska, *Acta Phys. Polon.*, A54, (1978), 767
- [13] Z. R. Grabowski, K. Rotkiewicz, A. Siemarczuk, *J. Lumin.*, 18/19, (1979), 420
- [14] Z. R. Grabowski, K. Rotkiewicz, A. Siemarczuk, D. J. Cowley and W. Baumann, *Nouv. J. Chim.*, 3, (1979), 443
- [15] W. Rettig, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 25, (1986), 971

- [16] E. Lippert, W. Rettig, V. Bonacic-Koutecky, F. Heisel, J. A. Miehé, *Adv. Chem. Phys.*, **68**, (1987), 1
- [17] K. Rotkiewicz, W. Rubaszewska, *J. Lumin.*, **27**, (1982), 221
- [18] G. Köhler, K. Rotkiewicz, *Spectrochimica Acta*, **42A**, (1986), 1127
- [19] W. Rettig, G. Wermuth, E. Lippert, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **83**, (1979), 692
- [20] G. Wermuth, W. Rettig, E. Lippert, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **85**, (1981), 64
- [21] G. Wermuth, W. Rettig, *J. Phys. Chem.*, **88**, (1984), 2729
- [22] W. Rettig, G. Wermuth, *J. Photochem.*, **28**, (1985), 351
- [23] R. Howell, D. Phillips, H. Petek, K. Yoshihara, *Chem. Phys.*, **188**, (1994), 303
- [24] C. Dedonder-Lardeux, C. Jouvet, S. Martrenchard, D. Solgadi, J. McCombie, B. D. Howells, T. F. Palmer, A. Subaric-Leitis, C. Monte, W. Rettig, P. Zimmermann, *Chem. Phys.*, **191**, (1995), 271
- [25] Z. R. Grabowski, J. Dobkowski, *Pure Appl. Chem.*, **55**, (1983), 245
- [26] T. Okada, N. Mataga, W. Baumann, *J. Phys. Chem.*, **91**, (1987), 760
- [27] A. Weller in *The Exciplex*, M. Gordon, W. R. Ware (Eds.), Academic Press, New York, 1975, S. 23
- [28] Th. von der Haar, A. Hebecker, Yu. Il'ichev, Y.-B. Jiang, W. Kühnle, K. A. Zachariasse, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **114**, (1995), 430
- [29] Th. von der Haar, A. Hebecker, Yu. Il'ichev, Y.-B. Jiang, W. Kühnle, K. A. Zachariasse in *Fast Elementary Processes in Chemical and Biological Systems, AIP Conference Proceedings*, **364**, (1996), 295
- [30] Th. von der Haar, *Dissertation*, Universität Göttingen, 1994
- [31] K. A. Zachariasse, Th. von der Haar, U. Leinhos, W. Kühnle, *J. Inf. Rec. Mats.*, **21**, (1994), 501
- [32] U. Leinhos, *Dissertation*, Universität Göttingen, 1991
- [33] W. Schuddeboom, S. A. Jonker, J. M. Warman, U. Leinhos, W. Kühnle, K. A. Zachariasse, *J. Phys. Chem.*, **96**, (1992), 10809
- [34] K. A. Zachariasse, M. Grobys, Th. von der Haar, A. Hebecker, Yu. V. Il'ichev, W. Kühnle and O. Morawski, *J. Inf. Recording*, **22**, (1996), 553
- [35] K. A. Zachariasse, M. Grobys, Th. von der Haar, A. Hebecker, Yu. Il'ichev, O. Morawski, I. Rückert, W. Kühnle, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **105**, (1997), 373
- [36] K. A. Zachariasse, M. Grobys, Th. von der Haar, A. Hebecker, Yu. Il'ichev, Y.-B. Jiang, O. Morawski, W. Kühnle, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **102**, (1996), 59
- [37] K. A. Zachariasse, Th. von der Haar, A. Hebecker, U. Leinhos, W. Kühnle, *Pure Appl. Chem.*, **65**, (1993), 1745

- [38] a) A. L. Sobolewski, W. Domcke, *Chem. Phys. Lett.*, 250, (1996), 428
b) A. L. Sobolewski, W. Domcke, *Chem. Phys. Lett.*, 259, (1996), 119
- [39] K. A. Zachariasse, M. Grobys, E. Tauer, *Chem. Phys. Lett.*, 274, (1997), 372
- [40] a) W. S. Struve, P. M. Rentzepis, J. Jortner, *J. Chem. Phys.*, 59, (1973), 5014
b) W. S. Struve, P. M. Rentzepis, *J. Chem. Phys.*, 60, (1974), 1533
c) W. S. Struve, P. M. Rentzepis, *Chem. Phys. Lett.*, 29, (1974), 23
- [41] K. Rotkiewicz, Z. R. Grabowski, J. Jasny, *Chem. Phys. Lett.*, 34, (1975), 55
- [42] a) Y. Wang, M. McAuliffe, F. Novak, K. B. Eisenthal, *J. Phys. Chem.*, 85, (1981), 3736
b) Y. Wang, K. B. Eisenthal, *J. Chem. Phys.*, 77, (1982), 6076
- [43] D. Hubbert, S. D. Rand, P. M. Rentzepis, P. F. Barbara, W. S. Struve, Z. R. Grabowski, *J. Chem. Phys.*, 75, (1981), 5714
- [44] U. Leinhos, W. Kühnle, K. A. Zachariasse, *J. Phys. Chem.*, 95, (1991), 2013
- [45] W. Rettig, *J. Lumin.*, 26, (1980), 21
- [46] a) J. Hicks, M. Vandersall, Z. Babarogic, K. B. Eisenthal, *Chem. Phys. Lett.*, 116, (1985), 18
b) J. M. Hicks, M. T. Vandersall, E. V. Sitzmann, K. B. Eisenthal, *Chem. Phys. Lett.*, 135, (1987), 413
- [47] a) F. Heisel, J. A. Miehé, *Chem. Phys.*, 98, (1985), 233
b) F. Heisel, J. A. Miehé, J. M. G. Martinho, *Chem. Phys.*, 98, (1985), 243
- [48] R. Hayashi, S. Tazuke, C. W. Frank, *Chem. Phys. Lett.*, 135, (1987), 123
- [49] D. Braun, W. Rettig, *Chem. Phys.*, 180, (1994), 231
- [50] P. Geggier, *Diplomarbeit*, Göttingen 1996
- [51] J. B. Birks, D. J. Dyson, I. H. Munro, *Proc. Roy. Soc. A*, 275, (1963), 575
- [52] J. B. Birks, C. L. Braga, M. D. Lumb, *Proc. Roy. Soc. A*, 283, (1964), 83
- [53] B. Stevens, M. I. Ban, *Trans. Faraday Soc.*, 60, (1964), 1515
- [54] C. A. Parker, *Photoluminescence of Solutions*, Elsevier, Amsterdam, 1968
- [55] T. Azumi, S. P. McGlynn, *J. Chem. Phys.*, 37, (1962), 2413
- [56] M. A. Pereira, P. E. Share, M. J. Sarisky, R. M. Hochstrasser, *J. Chem. Phys.*, 94, (1991), 2513
- [57] F. Perrin, *J. Phys. Rad.*, 7, (1926), 390
- [58] A. Jablonski, *Z. Phys.*, 96, (1935), 236
- [59] D. V. O'Conner and D. Phillips, *Time-correlated Single Photon Counting*, Academic Press, London, 1984
- [60] R. D. Spencer, G. Weber, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 158, (1969), 361
- [61] R. D. Spencer, G. Weber, *J. Chem. Phys.*, 52, (1970), 1654
- [62] G. Stokes, *Trans. Cambridge Philos. Soc.*, 2, (1956), 5

- [63] A. Einstein, *Ann. Phys.*, 19, (1906), 371
- [64] P. Debye, *Polar Molecules*, Dover, New York 1929
- [65] F. Perrin, *J. Phys. Rad.*, 5, (1934), 497
- [66] A. Gierer, K. Wirtz, *Z. Naturforsch. A*, 8, (1953), 532
- [67] J. L. Dote, D. Kivelson, R. N. Schwartz, *J. Phys. Chem.*, 85, (1981), 2169
- [68] D. Ben-Amotz, J. M. Drake, *J. Chem. Phys.*, 89, (1988), 1019
- [69] T. Borchert, *Programm FLUDIF*, 1991
- [70] J. N. Demas und G. A. Crosby, *J. Phys. Chem.*, 75, (1971), 991
- [71] P. Cong and J. D. Simon in *Ultrafast Dynamics of Chemical Systems*, J. D. Simon (Ed.), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1994
- [72] R. Busse, *Dissertation*, Universität Göttingen, 1984
- [73] P. Reynders, *Dissertation*, Universität Göttingen, 1988
- [74] A. Hebecker, *Dissertation*, Universität Göttingen, 1996
- [75] T. Borchert, *Programm ADC*, Göttingen, 1991
- [76] G. Striker, *Programm SANDY*, Göttingen, 1981
- [77] G. Striker in *Deconvolution and Reconvolution of Analytical Signals*, M. Bouchy (Ed.), University Press, Nancy, 1982
- [78] J. Loeb, G. Cahen, *Automatisme*, 8, (1963), 479
- [79] B. Valeur, J. Moirez, *J. Chim. Physicochim. Biol.*, 70, (1973), 500
- [80] R. M. Anderton, J. F. Kauffman, *J. Phys. Chem.*, 98, (1994), 12117
- [81] a) F. Voß, *Dissertation*, Universität Göttingen, 1987
b) D. Schwarzer, *Dissertation*, Universität Göttingen, 1989
c) R. Mohrschladt, *Diplomarbeit*, Universität Göttingen, 1990
- [82] G. Hedestrand, *Z. Phys. Chem. B*, 2, (1929), 428
- [83] J. M. Warman and M. P. de Haas in *Pulse Radiolysis*, Y. Tabata (Ed.), CRC Press: Boca Raton, USA, 1991
- [84] H. Shimamori in *Progress in Photochemistry and Photophysics*, Vol. IV CRC Press: Boca Baton, USA, 1992
- [85] P. Debye, *Z. Phys.*, 35, (1934), 101
- [86] H. Fröhlich, *Theory of Dielectrics*, 2nd Ed., Oxford University Press, London, 1958
- [87] W. Schuddeboom, *PhD. Thesis*, Delft University 1994
- [88] M. P. de Haas, J. M. Warman, *Chem. Phys.*, 73, (1982), 35
- [89] P. P. Infelta, M. P. de Haas, J. M. Warman, *Radiat. Phys. Chem.*, 10, (1977), 353
- [90] M. P. de Haas, *PhD. Thesis*, University of Leiden, 1977
- [91] Y. V. Il'ichev, K. A. Zacharisse, *Ber. Bunsen Ges. Phys. Chem.*, 101, (1997), 625

- [92] P. R. Wells, *Linear Free Energy Relationships*, New York, 1968
- [93] J. B. Birks, *Photophysics of Aromatic Molecules*, Wiley-Interscience, London, 1970
- [94] E. M. Gibson, A. C. Jones, A. G. Taylor, W. G. Bouwman, D. Phillips, J. Sandell, *J. Phys. Chem.*, 92, (1988), 5449
- [95] M. Grobys, K. A. Zachariasse, *unveröffentlichte Ergebnisse*
- [96] Landolt-Börnstein, *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, New Series, W. Martienssen (Ed.), Vol III/38b, Springer, Berlin, 1996
- [97] Landolt-Börnstein, *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, New Series, O. Madelung (Ed.), Vol IV/6, Springer, Berlin, 1991
- [98] R. W. Gallant, *Hydroc. Proc.*, 47, (1968), 269
- [99] a) K. Hara, H. Suzuki, W. Rettig, *Chem. Phys. Lett.*, 145, (1988), 269
b) K. Hara, W. Rettig, *J. Phys. Chem.*, 96, (1992), 8307
- [100] a) J. M. Lang, Z. A. Dreger, H. G. Drickamer, *J. Phys. Chem.*, 98, (1994), 11308
b) Z. A. Dreger, J. M. Lang, H. G. Drickamer, *Chem. Phys. Lett.*, 232, (1995), 351
- [101] J. M. Lang, Z. A. Dreger, H. G. Drickamer, *Chem. Phys. Lett.*, 243, (1995), 78
- [102] B. Y. Okamoto, H. G. Drickamer, *J. Chem. Phys.*, 61, (1974), 2870
- [103] R. Nowak, E. R. Bernstein, *J. Chem. Phys.*, 86, (1987), 3197
- [104] K. Hara, T. Arase, J. Osugi, *J. Am. Chem. Soc.*, 106, (1984), 1968
- [105] K. Hara, K. Obara, *Chem. Phys. Lett.*, 117, (1985), 96
- [106] H. W. Offen, *Organic Molecular Photophysics*, J. B. Birks (Ed.), Wiley, New York, 1973
- [107] J. F. Skinner, E. L. Cussler, R. M. Fuoss, *J. Phys. Chem.*, 72, (1963), 1057
- [108] D. S. Bulgarevich, O. Kajimoto, K. Hara, *J. Phys. Chem.*, 99, (1995), 13356
- [109] K. Hara, D. S. Bulgarevich, O. Kajimoto, *J. Chem. Phys.*, 104, (1996), 9431
- [110] S. H. Courtney, G. R. Fleming, *J. Chem. Phys.*, 83, (1985), 215
- [111] S. P. Velsko, D. H. Waldeck, G. R. Fleming, *J. Chem. Phys.*, 78, (1983), 249
- [112] K. Hara, S. Akimoto, *J. Phys. Chem.*, 95, (1991), 5811
- [113] K. Hara, N. Ito, O. Kajimoto, *J. Phys. Chem. A*, 101, (1997), 2240
- [114] G. Rothenberger, D. K. Negus, R. M. Hochstrasser, *J. Chem. Phys.*, 79, (1983), 5360
- [115] J. Schroeder, J. Troe, P. Vöhringer, *Chem. Phys. Lett.*, 203, (1993), 255
- [116] J. Schroeder, J. Troe, P. Vöhringer, *Z. Phys. Ch. N.*, 188, (1995), 287
- [117] a) K.-H. Homann, *Grundzüge der Physikalischen Chemie*, Band IV Reaktionskinetik, Steinkopff Verlag, Darmstadt, 1975
b) R. G. Gilbert, S. C. Smith, *Theory of Unimolecular and Recombination Reactions*, Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1990
- [118] B. Bagchi, *Int. Rev. Phys. Chem.*, 6, (1987), 1

- [119] H. A. Kramers, *Physica*, 7, (1940), 284
- [120] E. Akesson, A. Hakkarainen, E. Laitinen, V. Helenius, T. Gillbro, J. Korppi-Tommola, V. Sundström, *J. Chem. Phys.*, 95, (1991), 6508
- [121] J. S. McCaskill, R. G. Gilbert, *Chem. Phys.*, 44, (1979), 389
- [122] Landolt-Börnstein, *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, New Series, K. H. Hellwege (Ed.), Vol IV/4, Springer, 1980
- [123] Landolt-Börnstein, *Zahlenwerte und Funktionen aus Physik-Chemie-Astronomie-Geophysik und Technik*, 6. Auflage, K. Schäfer (Ed.), Vol. II/5a, Springer, Berlin, 1969
- [124] M.M. Safarov, R. Sh. Asoev, *Russ. J. Phys. Chem.*, 68, (1994), 513
- [125] D. W. Brazier, R. Freeman, *Canad. J. Chem.*, 47, (1969), 893
- [126] K. Vedam, P. Limsuwan, *J. Chem. Phys.*, 69, (1978), 4762
- [127] J. Schroeder, D. Schwarzer, J. Troe, F. Voß, *J. Chem. Phys.*, 93, (1990), 2393
- [128] N. Agmon, R. Kosloff, *J. Phys. Chem.*, 91, (1987), 1988
- [129] Ch. Gehrke, J. Schroeder, D. Schwarzer, J. Troe, F. Voß, *J. Chem. Phys.*, 92, (1990), 4805
- [130] Ch. Gehrke, R. Mohrschladt, J. Schroeder, J. Troe, P. Vöhringer, *Chem. Phys.*, 152, (1991), 45
- [131] G. Maneke, J. Schroeder, J. Troe, F. Voß, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 89, (1985), 896
- [132] R. F. Grote, J. T. Hynes, *J. Chem. Phys.*, 73, (1980), 2715
- [133] Yu. V. Il'ichev, K. A. Zachariasse, *Veröffentlichung in Vorbereitung*
- [134] F. D. Rossini, K. S. Pitzer, R. L. Arnett, R. M. Braun, G. C. Pimentel, *Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds*, Carnegie press, Pittsburgh, 1953
- [135] L. Nikowa, D. Schwarzer, J. Troe, J. Schroeder, *J. Chem. Phys.*, 97, (1992), 4827
- [136] B. Kleinbömer, D. H. Sutter, *Z. Naturforsch. A*, 43, (1988), 561
- [137] E. R. Kerstel, M. Becucci, G. Pietraprazia, D. Consalvo, E. Castelucci, *J. Mol. Spectrosc.*, 177, (1996), 74
- [138] M. Fukuyo, K. Hirotsu, T. Higuchi, *Acta Cryst.*, B38, (1982), 640
- [139] A. Heine, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, W. Kühnle, K. A. Zachariasse, *Acta Cryst.*, B50, (1994), 363
- [140] G. Berden, J. van Rooy, W. L. Meerts, K. A. Zachariasse, *Chem. Phys. Lett.*, im Druck
- [141] *Gaussian 94*, Revision B.2, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B.

Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1995

- [142] SPARTAN, Ver. 3.0, Wavefunction, Inc., Irvine, CA, USA, 1993
- [143] A. Gourdon, J.-P. Launay, M. Bujoli-Doeuff, F. Heisel, J. A. Miéhé, E. Amouyal, M.-L. Boillot, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 71, (1993), 13
- [144] H. Booth, *J. Chem. Soc.*, (1964), 1841
- [145] H. Ahlbrecht, E. O. Düber, J. Epszajn, R. M. K. Marcinkowski, *Tetrahedron*, 40, (1984), 1157
- [146] H. H. Jaffé, M. Orchin, *Theory and Applications in Ultraviolet Spectroscopy*, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1962
- [147] W. R. Remington, *J. Am. Chem. Soc.*, 67, 1838, (1945)
- [148] N. Mikami, A. Hiraya, I. Fujiwara, M. Ito, *Chem. Phys. Lett.*, 74, (1980), 531
- [149] J. Burgers, M. A. Hoefnagel, P. E. Verkade, H. Visser, B. M. Wepster, *Rec. Trav. Chim.*, 77, (1958), 491
- [150] P. P. Shorgyin, M. A. Geiderikh, T. I. Ambruch, *Russ. J. Phys. Chem.*, 34, (1960), 157
- [151] A. L. McLellan, *Tables of Experimental Dipole Moments*, Raha Enterprises, El Cerrito CA, (1974), Vol. 2
- [152] S. F. Beach, J. D. Hepworth, J. Sawyer, G. Hallas, R. Marsden, M. M. Mitchell, D. A. Ibbitson, A. M. Jones, G. T. Neal, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, 2, (1984), 217
- [153] L. T. Cheng, W. Tam, S. H. Stevenson, G. R. Meredith, G. Rikken and S. Marder, *J. Phys. Chem.*, 95, (1991), 10631
- [154] C. S. Liu, J. F. Kauffman, *Rev. Sci. Instrum.*, 67, (1996), 525
- [155] Y. Ooshika, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 9, (1954), 594
- [156] a) E. Lippert, *Z. Naturforsch. A*, 10, (1955), 541
b) E. Lippert, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem. (Z. Elektrochem.)*, 61, (1957), 962
- [157] N. Mataga, Y. Kaifu and M. Koizumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 29, (1956), 465
- [158] W. Liptay, *Z. Naturforsch. A*, 20, (1965), 1441
- [159] L. Onsager, *J. Am. Chem. Soc.*, 58, (1936), 1486
- [160] Y. V. Il'ichev, W. Kühnle, K. A. Zachariasse, *Chem. Phys.*, 211, (1996), 441
- [161] G. Wermuth, *Z. Naturforsch. A*, 38, (1983), 368
- [162] G. Wermuth, *Dissertation*, Berlin 1982
- [163] G. Köhler, K. Rechthaler, K. Rotkiewicz, W. Rettig, *Chem. Phys.*, 207, (1996), 85
- [164] W. Baumann, H. Bischof, J.-C. Fröhling, C. Brittinger, W. Rettig, K. Rotkiewicz, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 64, (1992), 49

- [165] E. A. Chandross, R. R. Wight, *Abstracts VI I.U.P.A.C. Symposium on Photochemistry*, Aix-en-Provence, (1976), 53
- [166] D. S. McClure, *J. Chem. Phys.*, 22, (1954), 1668
- [167] D. P. Craig and S. H. Walmsley, *Excitons in molecular crystals*, Benjamin, New York, 1968
- [168] J. J. Deckers, G. Ph. Hoornweg, C. MacLean, N. H. Velthorst, *Chem. Phys. Lett.*, 19, (1973), 517
- [169] J. Michl, E. W. Thulstrup, *Spectroscopy with Polarized Light. Solute Alignment by Photoselection in Liquid Crystals, Polymers and Membranes*, VCH Publishers, Deerfield Beach, FL, 1986
- [170] A. Kummer, *Diplomarbeit*, Göttingen 1994
- [171] G. R. Fleming, *Chemical Applications of Ultrafast Spectroscopy*, Oxford University Press, New York, 1986
- [172] G. R. Alms, D. R. Bauer, J. I. Braumann, R. Pecora, *J. Chem. Phys.*, 59, (1973), 5310
- [173] D. Kivelson, P. Madden, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 31, (1980), 523
- [174] G. T. Evans, D. Kivelson, *J. Chem. Phys.*, 84, (1986), 385
- [175] W. Gordy, R. C. Cook, *Microwave Molecular Spectra*, 3rd Ed., Wiley-Interscience, New York, 1984
- [176] C.-M. Hu, R. Zwanzig, *J. Chem. Phys.*, 60, (1974), 4354
- [177] J. H. Hildebrand, *Science*, 174, (1971), 490
- [178] J. N. Murrell, *The Theory of the Electronic Spectra of Organic Molecules*, Methuen, London, 1963
- [179] G. Köhler, G. Grabner, K. Rotkiewicz, *Chem. Phys.*, 173, (1993), 275
- [180] N. Guchhait, D. Majumdar, A. Chakraborty, D. Nath, M. Chowdhury, *Chem. Phys.*, 202, (1996), 387
- [181] E. Huhges, Jr., J. H. Wharton, R. V. Nauman, *J. Phys. Chem.*, 75, (1971), 3097
- [182] T. Fujii, S. Suzuki, S. Komatsu, *Chem. Phys. Lett.*, 57, (1978), 175
- [183] E. S. Medvedev, V. I. Osheroov, *Radiationless Transitions in Polyatomic Molecules*, H. K. V. Lotsch (Ed.), Springer Verlag, Berlin, 1995
- [184] W. Siebrand, *J. Chem. Phys.*, 46, (1967), 440
- [185] P. Reynders, H. Dreeskamp, W. Kühnle, K. A. Zachariasse, *J. Phys. Chem.*, 91, (1987), 3982
- [186] H. Haken, H. C. Wolf, *Molekülphysik und Quantenchemie*, Springer Verlag, Berlin, 1992
- [187] A. C. Legon, *Chem. Rev.*, 80, (1980), 231
- [188] J. D. Simon, *Acc. Chem. Res.*, 21, (1988), 128

- [189] Y. Lin and C. D. Jonah in *Ultrafast Dynamics of Chemical Systems*, J. D. Simon (Ed.), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1994
- [190] M. Maroncelli, *J. Mol. Liq.*, 57, (1993), 1
- [191] P. F. Barbara, W. Jarzeba, *Adv. Photochem.*, 15, (1990), 1
- [192] B. Bagchi, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 40, (1989), 115
- [193] M. L. Horng, J. A. Gardecki, A. Papazyan, M. Maroncelli, *J. Phys. Chem.*, 99, (1995), 17311
- [194] J. Gardecki, M. L. Horng, A. Papazyan, M. Maroncelli, *J. Mol. Liq.*, 65/66, (1995), 49
- [195] L. Reynolds, J. A. Gardecki, S. J. V. Frankland, M. L. Horng, M. Maroncelli, *J. Phys. Chem.*, 100, (1996), 10337
- [196] a) J. T. Fourkas, M. Berg, *J. Chem. Phys.*, 98, (1993), 7773
 b) J. T. Fourkas, A. Benigno, M. Berg, *J. Chem. Phys.*, 99, (1993), 8552
 c) M. Berg, *Chem. Phys. Lett.*, 228, (1994), 317
- [197] B. Bagchi, *J. Chem. Phys.*, 100, (1994), 6658
- [198] R. D. B. Fraser, E. Suzuki in *Spectral Analysis*, J. A. Blackburn, M. Dekker (Eds.), New York, 1970, S. 171
- [199] R. S. Fee, M. Maroncelli, *Chem. Phys.*, 183, (1994), 235
- [200] P. Suppan, *J. Mol. Spectrosc.*, 30, (1969), 17
- [201] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 4. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1991
- [202] M. Maroncelli, G. R. Fleming, *J. Chem. Phys.*, 86, (1987), 6221
- [203] C. F. Chapman, R. S. Fee, M. Maroncelli, *J. Phys. Chem.*, 99, (1995), 4811
- [204] a) I. Rips, J. Klafter, J. Jortner, *J. Chem. Phys.*, 88, (1988), 3246
 b) I. Rips, J. Klafter, J. Jortner, *J. Chem. Phys.*, 89, (1988), 4288
- [205] W. Jarzeba, G. C. Walker, A. E. Johnson, P. F. Barbara, *Chem. Phys.*, 152, (1991), 57

Lebenslauf

- 09.12.1967 geboren in Offenbach am Main
- 1974 - 1978 Grundschule in Rodgau-Weiskirchen
- 1978 - 1980 Orientierungsstufe in Rodgau-Weiskirchen
- 1980 - 1984 Gymnasialer Zweig der Georg-Büchner-Schule in Rodgau-Jügesheim
- 1984 - 1987 Gymnasiale Oberstufe Claus-von-Stauffenberg in Rodgau-Dudenhofen
- 1987 - 1989 Zivildienst, Caritas Seligenstadt
- 1989 - 1995 Studium der Chemie an der Technischen Hochschule Darmstadt
- 1991 Diplom Vorprüfung
- 1991 - 1992 Studienaufenthalt an der Universität Bordeaux I im Rahmen des europäischen Austauschprogramms ERASMUS
- 1994 Diplom Hauptprüfung
- 1994 - 1995 Diplomarbeit bei Prof. Dr. K.-H. Homann am Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt, Titel der Arbeit: *'Druckabhängigkeit der Bildung von Fullerenkationen in Acetylen/Sauerstoff-Flammen'*
- seit 1995 Anfertigung der vorliegenden Dissertation am Max-Planck-Institut für biophysikalische Chemie, Abteilung 'Spektroskopie und Photochemische Kinetik', in Göttingen
- seit 1996 Stipendiat der Stiftung Stipendien-Fonds des Verbandes der Chemischen Industrie