

4.6 ZEITAUFGELÖSTE FLUORESCENZSPEKTROSKOPIE¹

4.6.1 Bestimmung von k_{ET} aus zeitaufgelösten Fluoreszenzmessungen

Die Halbwertszeit τ des S_1 -Zustands ist durch zeitaufgelöste Fluoreszenz-Spektroskopie bestimmbar. Sie hängt von verschiedenen Desaktivierungsmechanismen ab, die in **Abbildung 4-56** aufgelistet sind. Der direkte Übergang $S_1 \rightarrow S_0$ wird durch die Fluoreszenz und die strahlungslose Desaktivierung (*Internal Conversion*, IC) bestimmt. Durch *Intersystem Crossing* (ISC) wird aus dem angeregten Singlettzustand der Triplettzustand gebildet. Befindet sich in der Nähe des angeregten Moleküls ein Elektronenakzeptor, so kann ein Elektronentransfer (ET) zu diesem Akzeptor stattfinden.

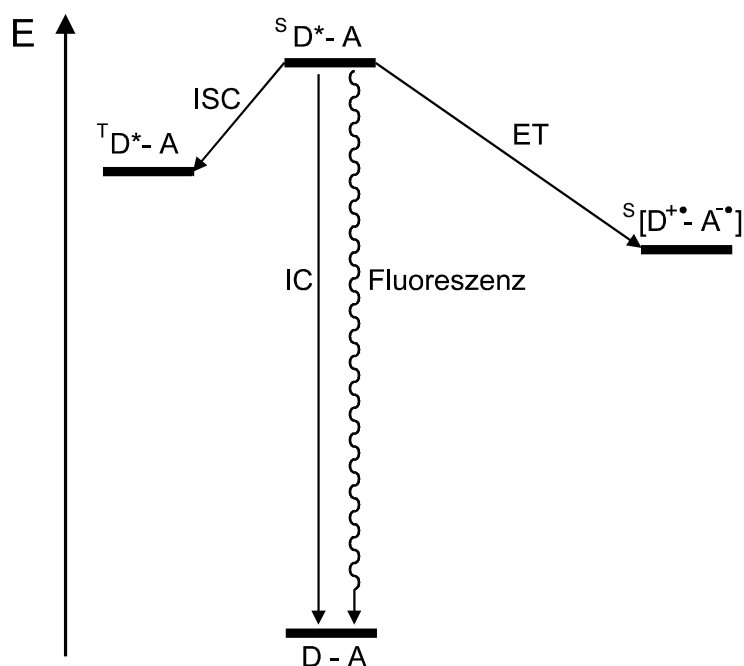


Abbildung 4-56: Durch zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen untersuchbare Desaktivierungsmechanismen des S_1 -Zustands in Donor-Akzeptor-Verbindungen

In Referenzverbindungen wie **TPC** und **TPB**, die keinen Akzeptor besitzen, bestimmen ISC, Fluoreszenz und strahlungslose Desaktivierung gemeinsam die Lebensdauer τ_0 des angeregten Singlettzustands.

$$k_0 = k_0(ISC) + k_0(S_1 \rightarrow S_0) \quad \text{Gl. 4-27}$$

¹ Die zeitaufgelösten Fluoreszenzmessungen wurden von den Mitarbeitern der AG Röder (HU Berlin) Olaf Korth, Jörg Zimmermann und Till von Feilitzsch durchgeführt.

Die meßbare Lebensdauer $\tau_0 = k_0^{-1}$ des ersten angeregten Singlett-Zustands in Referenzverbindungen ohne Akzeptor läßt sich also folgendermaßen beschreiben:

$$\frac{1}{\tau_0} = \frac{1}{\tau_0(ISC)} + \frac{1}{\tau_0(S_1 \rightarrow S_0)} \quad \text{Gl. 4-28}$$

In Diaden mit einem Chinon-Akzeptor ist die Gesamtrate k der Desaktivierung von S_1 eine Summe der Raten aller beteiligten Prozesse:

$$k = k(ISC) + k_0(S_1 \rightarrow S_0) + k_{ET}; \quad \frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau(ISC)} + \frac{1}{\tau_{(S_1-S_0)}} + \frac{1}{\tau_{ET}} \quad \text{Gl. 4-29}$$

Nimmt man näherungsweise an, daß die Referenzverbindung und die zu untersuchende Diade identische Raten für die Triplettbildung und die direkte Desaktivierung in den Grundzustand S_0 besitzen, dann erhält man die für die MARCUS-Gleichung wichtige Elektronentransferrate k_{ET} durch Subtraktion der jeweiligen Reziprokwerte der Fluoreszenzlebensdauer:

$$k_{ET} = k - k_0 = \frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_0} \quad \text{Gl. 4-30}$$

Nach dem in **Abbildung 4-56** gezeigten Schema ist ein monoexponentielles Abklingen der Fluoreszenzintensität $I(t)$ zu erwarten:

$$I(t_1) = I(t_0) \cdot \exp(-k(t_1 - t_0)); \quad k = \frac{\ln I(t_0) - \ln I(t_1)}{t_1 - t_0} \quad \text{Gl. 4-31}$$

Befinden sich Spuren von fluoreszierende Verunreinigungen ohne Akzeptor, beispielsweise die entsprechenden Hydrochinone, in der Probe, so ist ein biexponentielles Abklingverhalten zu beobachten:

$$I(t_1) = I_1(t_0) \cdot \exp(-k_1(t_1 - t_0)) + I_2(t_0) \cdot \exp(-k_2(t_1 - t_0)) \quad \text{Gl. 4-32}$$

In diesem Fall können die Raten k_1 und k_2 nur noch durch rechnergestütztes Anpassen (Fit) einer theoretischen Abklingkurve an die Meßwerte ermittelt werden. Bei kurzen Lebensdauern im Pikosekundenbereich muß außerdem berücksichtigt werden, daß die Fluoreszenzintensität von der Intensität des Laserpulses zur Zeit t_1 abhängt, so daß eine zusätzliche rechnerische Entfaltung der Meßkurve erforderlich wird.

4.6.2 Bildung von Hydrochinon vor und während der Messungen

Eine potentielle Störquelle bei der zeitaufgelösten Fluoreszenzmessung ist die Bildung von Hydrochinon in protischen Lösungsmitteln während der Messung. Nach Lichtanregung des Donors mit anschließendem Elektronentransfer liegt der Chinon-Akzeptor als Semichionon-Anionradikal vor. Ist nun der Rücktransfer des Elektrons langsam, so kann in protischen Lösungsmitteln eine Protonierung des Akzeptors stattfinden.¹ Das hierbei gebildete Semichinon ist stabil und steht als Akzeptor nicht mehr zur Verfügung. Im weiteren Verlauf der Messung kann sich die Konzentration an Semichinon soweit erhöhen, daß es zu einer Disproportionierung kommt. Man erhält eine zusätzliche, langlebige Fluoreszenzkomponente, deren deutlich längere Lebensdauer τ_2 der Fluoreszenz eines Donors ohne Akzeptor entspricht.

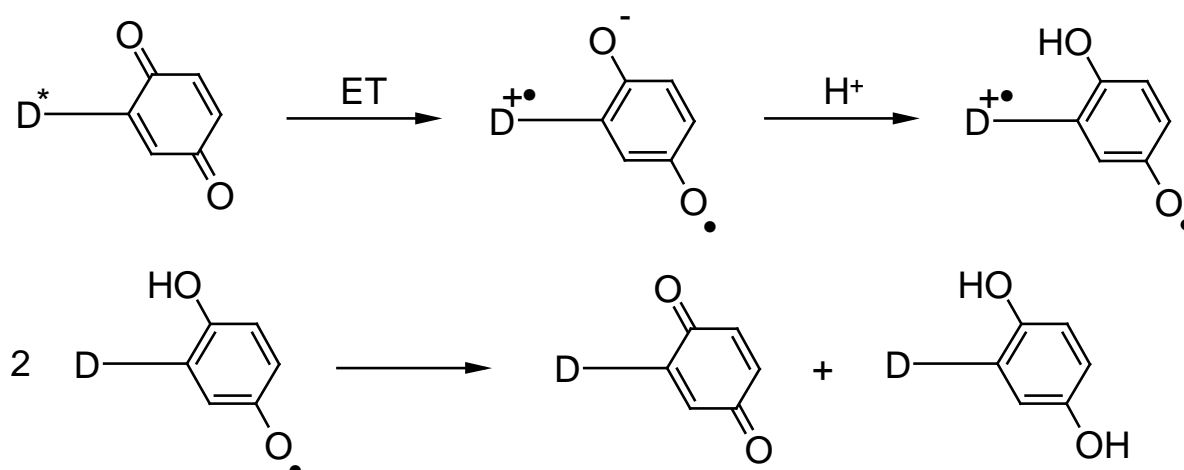


Abbildung 4-57: Bildung von Hydrochinon in protischen Lösungsmitteln nach Elektronentransfer

Das für die Messungen an den Diaden verwendeten Lösungsmittel Dichlormethan ist ein potentieller Protonenlieferant. Die Freisetzung von HCl in porphyrinhaltigen Dichlormethanlösungen nach Lichtanregung wurde 1994 von NAKANO und MORI beschrieben.²

Bei den Untersuchungen in Toluol ist dagegen keine Protonierung des Akzeptors zu erwarten. Daher wurde Toluol auch bei der nachfolgend beschriebenen Transienten-Absorptionsmessung (TAS) der Vorzug vor Dichlormethan gegeben.

¹ M. Fuchs, J. von Gersdorff, H. Dieks, H. Kurreck, K. Möbius, T. Prisner, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 949 (1996).

² T. Nakano, Y. Mori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **67**, 2627 (1994).

4.6.3 ET-Raten der cyclohexylenverbrückten Diaden in Dichlormethan

Die Fluoreszenz-Lebensdauer der cyclohexylenverknüpften Chlorin- und Bacteriochlorin-Chinone wurde zunächst in Dichlormethan bestimmt, da in diesem Lösungsmittel bereits Meßwerte für die entsprechenden Porphyrine vorlagen. Die Meßwerte für die cyclohexylenverknüpften Diaden sowie die hieraus errechneten k_{ET} -Werte sind in **Tabelle 4-16** zusammengefaßt.

	τ_1	A_1	τ_2	A_2	$k_{ET} [s^{-1}]$
Chlorin-Chinone					
C(5)-Cy-Q	54 ps	1	8.6 ns	0.06	$1.8 \cdot 10^{10}$
ZnC(5)-Cy-Q	18 ps	1	-	-	$5.5 \cdot 10^{10}$
C(10)-Cy-Q	45 ps	1	6.8 ns	0.02	$2.2 \cdot 10^{10}$
ZnC(10)-Cy-Q	21 ps	1	-	-	$4.7 \cdot 10^{10}$
Bacteriochlorin-Chinon					
B-Cy-Q	44 ps	1	3.7 ns	0.09	$2.3 \cdot 10^{10}$
Porphyrin-Chinone					
P-Cy-Q ^{a)}	225 ps	1	-	-	$4.3 \cdot 10^9$
ZnP-Cy-Q ^{a)}	≤ 19 ps	1	-	-	$5.2 \cdot 10^{10}$
Referenzverbindungen					
TPP	7.4 ns	1	-	-	-
ZnTPP	1.8 ns	1	-	-	-
TPC	8.1 ns	1	-	-	-
ZnTPC	1.5 ns	1	-	-	-
TPB	3.9 ns	1	-	-	-

Tabelle 4-16: Fluoreszenz-Lebensdauer der cyclohexylenverknüpften Diaden in Dichlormethan (± 10 ps);

a) Werte aus Ref. 1

Der Versuch, mit dem beschriebenen Meßaufbau auch die Fluoreszenz der direkt verknüpften Diaden zu untersuchen, scheiterte an der äußerst effizienten Fluoreszenzlöschung dieser Verbindungen. Es konnte lediglich eine schwache, langlebige Fluoreszenz nachgewiesen werden, die den entsprechenden Hydrochinonen zuzuordnen ist. Die Fluoreszenz-

Lebensdauer des entsprechenden Porphyrin-Chinons **P-Q** wird in der Literatur mit <6 ps angegeben.^{2,3}

Alle Diaden zeigen eine deutlich verkürzte Fluoreszenz-Lebensdauer (τ_1 und A_1 normiert auf 1), die jeweils um etwa zwei Größenordnungen unter der Fluoreszenz-Lebensdauer der Referenzverbindungen liegt. Die schwachen, langlebigen Fluoreszenzkomponenten (τ_2 , A_2) sind den während der Messungen gebildeten Hydrochinonen-Spuren zuzuordnen (siehe **Abschnitt 4.6.2**). Die Fluoreszenz-Lebensdauer der beiden Zink(II)-Chlorin-Chinone **ZnC(5)-Cy-Q** und **ZnC(10)-Cy-Q** sowie des entsprechenden Porphyrins **ZnP-Cy-Q** liegen knapp oberhalb der gerätebedingten Zeitauflösung und sind daher mit einer großen Meßfehler behaftet.

Es fällt auf, daß der Elektronentransfer in den freien Basen aller Hydroporphyrin-Chinone deutlich schneller ist als in den entsprechenden Porphyrin-Chinonen. Die $-\Delta G_{ET}$ -Werte für diese Verbindungen befinden sich also offenbar im normalen Bereich der MARCUS-Kurve.

Die unterschiedliche Verknüpfungsposition zwischen den beiden Chlorin-Chinonen **C(5)-Cy-Q** und **C(10)-Cy-Q** führt nicht zu einem wirklich signifikanten Unterschied. Die ermittelten Werte für $\lg k_{ET}$ lassen bei allen cyclohexylenverknüpften Diaden trotz der unterschiedlichen Donor-Systeme (Porphyrin, Chlorin und Bacteriochlorin) eine quadratische Abhängigkeit von $-\Delta G_{ET}$ erkennen, so daß die $\lg k_{ET}$ -Werte diese Diaden auf derselben MARCUS-Kurve liegen. Dies ist überraschend, denn nach der MARCUS-Theorie sollte k_{ET} bei gleichen ΔG_{ET} -Werten proportional zum elektronischen Matrixelement $|V_{DA}|^2$ sein (siehe **Abschnitt 2.1.1**)

Eine mögliche Erklärung für diese geringe Abhängigkeit der ET-Raten vom elektronischen Matrixelement besteht in einem schnellen ET durch das polare Lösungsmittel. Hierbei würde sich die Dichte des Donor-LUMO's an der Verknüpfungsposition weniger stark auf die ET-Rate auswirken als bei einem ET durch die Brücke.

¹ J. von Gersdorff, Dissertation, FU Berlin (1991).

² T. L. Netzel, M. A. Bergkamp, *J. Photochem.* **17**, 451 (1981).

³ Für den entsprechenden Magnesium(II)-Komplex wurde eine ET-Zeitkonstante von 0.35 ps in Toluol und Pyridin veröffentlicht; siehe K. Wynne, S. M. LeCours, C. Galli, M. J. Therien, R. M. Hochstrasser, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 3749 (1995).

Das Maximum der gemeinsamen MARCUS-Kurve liegt bei $\lg k_{ET} = 10.67$. Die ermittelte Reorganisationsenergie λ beträgt -1.01 eV (**Abbildung 4-58**).

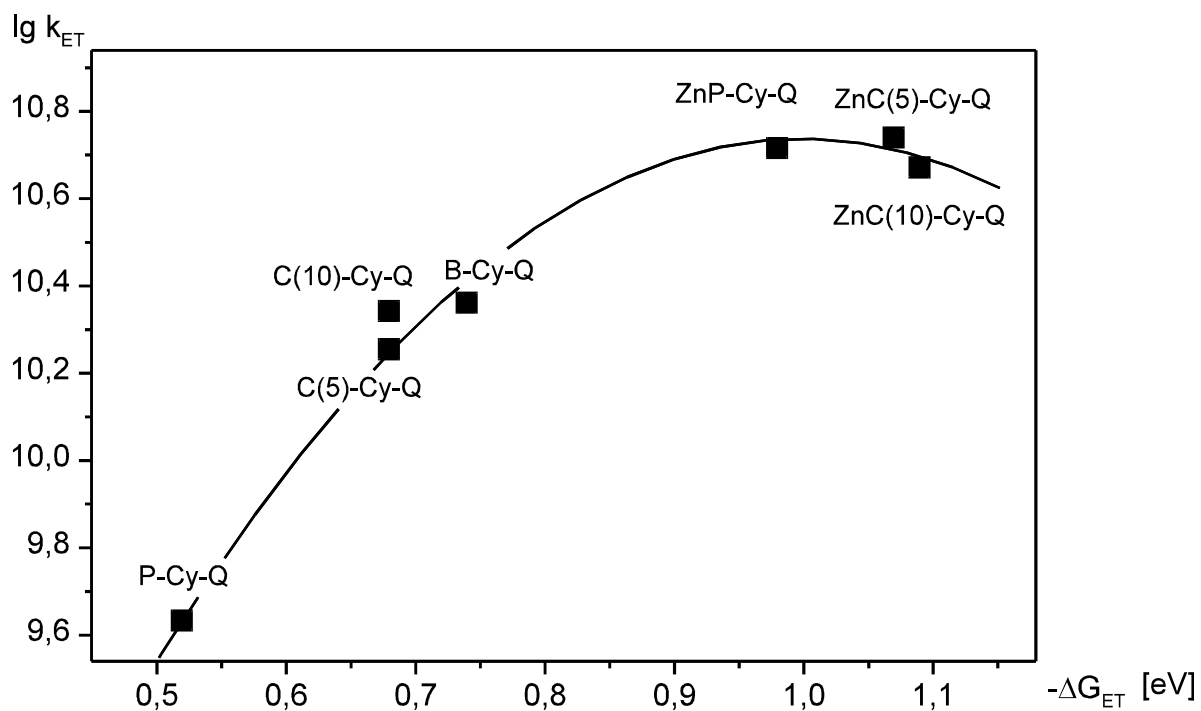


Abbildung 4-58: Auftragung der $\lg k_{ET}$ -Werte der cyclohexylenverknüpften Diaden in Dichlormethan gegen $-\Delta G_{ET}$ nach Marcus

4.6.4 ET-Raten der butylen- und cyclohexylenverknüpften Diaden in Toluol

Im aprotischen Lösungsmittel Toluol wurde die Fluoreszenz-Lebensdauer von butylen- und cyclohexylenverknüpften Chlorin-Chinonen bestimmt.¹ Die Meßwerte sowie die errechneten k_{ET} -Werte sind in **Tabelle 4-17** zusammengefaßt.

	τ_1	A_1	τ_2	A_2	$k_{ET} [s^{-1}]$
Chlorin-Chinone					
C(5)-Bu-Q	113 ps	1	7.05 ns	0.078	$8.7 \cdot 10^9$
ZnC(5)-Bu-Q	39 ps	1	2.12 ns	0.158	$2.6 \cdot 10^{10}$
C(10)-Bu-Q	157 ps	1	8.10 ns	0.0125	$6.3 \cdot 10^9$
ZnC(10)-Bu-Q	23 ps	1	2.33 ns	0.017	$4.3 \cdot 10^{10}$
C(5)-Cy-Q	148 ps	1	2.25 ns	0.021	$6.6 \cdot 10^9$
ZnC(5)-Cy-Q	15 ps	1	1.72 ns	0.0046	$6.6 \cdot 10^{10}$
C(10)-Cy-Q	100 ps	1	703 ps	0.449	$9.9 \cdot 10^9$
ZnC(10)-Cy-Q	≤ 10 ps	1	-	-	$\geq 10^{11}$
Referenz ohne Akzeptor					
TPC	8.49 ns	1	-	-	
ZnTPC	1.65 ns	1	-	-	

Tabelle 4-17: Fluoreszenz-Lebensdauer der butylen- und cyclohexylenverknüpften Diaden in Toluol (± 10 ps)

Die Berechnung einer MARCUS-Kurve und die Bestimmung der Reorganisationsenergie λ analog zu **Abschnitt 4.6.3** ist wegen der geringen Anzahl an Meßwerten noch nicht sinnvoll. Die ΔG_{ET} -Werte der Diaden können gemäß der Abschätzung der Solvatationsunterschiede nach BORN (siehe **Abschnitt 2.1.3.2**) um bis zu + 0.48 V über den entsprechenden Werten in Dichlormethan liegen.

Die ET-Raten der Zink(II)-Komplexe liegen im Gegensatz zu den freien Basen in Toluol ebenso wie in Dichlormethan am Rande oder unterhalb der Zeitauflösung von 10 ps. Die ET-Raten der freien Basen sind dagegen in Toluol deutlich geringer als in Dichlormethan. Die Fluoreszenz der freien Basen weist kurzlebige Komponenten auf, die alle in derselben

Größenordnung liegen (100 - 157 ps) und hauptsächlich vom intramolekularen Elektronentransfer bestimmt werden.

Ein signifikanter Einfluß einer Anisotropie des Chlorin-LUMO, aus dem der Elektronentransfer erfolgt, ist hier nicht erkennbar. Aufgrund der Unabhängigkeit von der Verknüpfungsstelle und der Brücke scheint der Elektronentransfer eher durch das Lösungsmittel als durch die Brücke abzulaufen.

Die Fluoreszenz des cyclohexylenverknüpften Chlorin-Chinons **C(10)-Cy-Q** weist, anders als die der übrigen Diaden, zusätzlich eine recht intensive, langlebige Komponente auf, die nicht mit der Bildung von Hydrochinon erklärt werden kann. Da sie relativ stark von der Verknüfungsposition am Donor abhängt, könnte sie die Folge eines intramolekularen Elektronentransfers über die Cyclohexylenbrücke sein, der wegen der höheren Dichte des Chlorin-LUMO an Position 10 bei der Diade **C(10)-Cy-Q** schneller abläuft als bei **C(5)-Cy-Q**. Eine endgültige Interpretation dieser zusätzlichen Fluoreszenzkomponente steht noch aus.

¹ Im Rahmen der zeitaufgelösten Fluoreszenzmessungen in Toluol wurden auch die analogen Porphyrin-Chinone untersucht. Es konnten jedoch keine eindeutigen k_{ET} -Werte ermittelt werden, so daß hier auf die Präsentation dieser Meßwerte verzichtet wird.