

Entwicklung einer $^1\text{O}_2$ -Quelle für die zeitaufgelöste Spektroskopie

Diplomarbeit

vorgelegt von
Jan Großmann
aus Herne

Bochum 2001

Die dieser Arbeit zugrundeliegenden Experimente wurden in der Zeit
von November 2000 bis April 2001 unter der Leitung von

Herrn Prof. Dr. W. Sander

am Lehrstuhl für Organische Chemie II
der Ruhr Universität Bochum durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. W. Sander danke ich für die stets gewährte Unterstützung und
wissenschaftliche Anleitung bei der Durchführung dieser Arbeit.

Inhaltsverzeichnis:

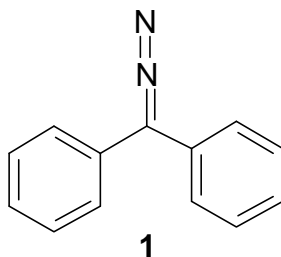
1. Zusammenfassung	1
2. Einleitung	3
3. Aufgabenstellung.....	6
4. Grundlagen	7
4.1. Step/Scan-Anlage	7
4.2. LFP.....	8
5. Ergebnisse und Auswertung	11
5.1. Untersuchte Sensibilisatoren.....	11
5.1.1. Azulen	12
5.1.2. Bengalrosa Bis-(triethylammonium)-salz	13
5.1.3. Bengalrosa Dinatriumsalz	14
5.1.4. Bengalrosa Lacton.....	15
5.1.5. C ₆₀ Fulleren	16
5.1.6. C ₇₀ Fulleren	17
5.1.7. Protoporphyrin IX dimethylester.....	18
5.1.8. Rubren	19
5.1.9. Tetraphenylporphin.....	19
5.1.10. Tetraphenylporphin- Vanadium(IV)oxid	20
5.1.11. Tetraphenylporphin-Zink	22
5.1.12. Diskussion Sensibilisatoren.....	23
5.2. Diphenyldiazomethan.....	25
5.2.1. UV-Vis-Spektrum	25
5.2.2. LFP-Experimente	26
5.2.3. Diskussion Diphenyldiazomethan	30
5.3. Trimethylsilyldiazomethan.....	31
5.3.1. UV-Vis-Spektrum	31
5.3.2. LFP-Experimente	32
5.3.2.1. Bengalrosa Dinatriumsalz	32
5.3.2.2. Bengalrosa Dinatriumsalz und Trimethylsilyldiazomethan.....	35
5.3.2.3. Trimethylsilyldiazomethan.....	41
5.3.3. Step/Scan-Experimente	42
5.3.3.1. Bengalrosa und Trimethylsilyldiazomethan.....	43
5.3.3.2. Bengalrosa.....	50
5.3.3.3. Trimethylsilyldiazomethan.....	52

5.3.4.	Diskussion Trimethylsilyldiazomethan.....	59
5.3.4.1.	LFP	59
5.3.4.2.	Step/Scan	60
6.	Fazit.....	63
7.	Experimentelles	65
7.1.	Synthese von Diphenyldiazomethan.....	65
7.2.	UV-Vis-Spektren	66
7.3.	LFP.....	67
7.3.1.	Ablauf einer Messung	68
7.4.	Step/Scan	70
7.5.	Umbau der Step/Scan Anlage	72
7.6.	Stabilität Pumpschlauch.....	76
8.	Ausblick.....	78
9.	Geräte und Betriebsbedingungen	80
9.1.	Step/Scan	80
9.2.	Laserblitzphotolyse	80
9.3.	UV-VIS-Spektroskopie.....	80
9.4.	¹ H-Kernresonanzspektroskopie	81
9.5.	¹³ C-Kernresonanzspektroskopie	81
9.6.	Gaschromatografie.....	81
10.	Rechnungen.....	82
10.1.	Methode Blyp	82
10.1.1.	Carbonyloxid	82
10.1.2.	Dioxiran.....	84
10.1.3.	Ameisensäureester.....	85
10.2.	Methode B3Lyp	87
10.2.1.	Carbonyloxid	87
10.2.2.	5-Ring.....	89
10.2.3.	Dioxiran.....	91
10.2.4.	Ameisensäureester.....	93
11.	Literatur	95
12.	Anhang	97
13.	Abkürzungsverzeichnis	100

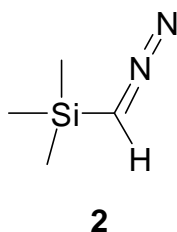
1. Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es eine gepulste $^1\text{O}_2$ -Quelle für zeitaufgelöste Untersuchungen mittels Step/Scan-Technik zu entwickeln.

Begonnen wurde mit der Synthese von Diphenyldiazomethan **1**, da von dieser Substanz bekannt ist, daß sie sich mit $^1\text{O}_2^{[1]}$ umsetzt und somit als Indikator für die Bildung von Singulett-Sauerstoff dienen kann.

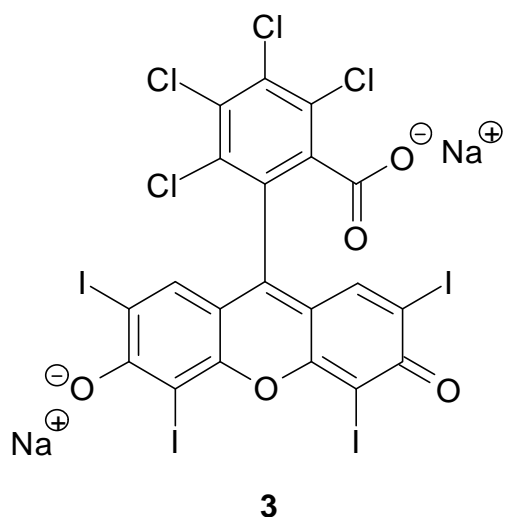


Das erhaltene Diphenyldiazomethan sollte mittels LFP (Laserflashphotolysis) bei 590 nm Anregungswellenlänge untersucht werden. Durch technische Probleme mit dem Laser mußte auf 355 nm als Anregungswellenlänge für den Sensibilisator gewechselt werden. Bei der benutzten Wellenlänge zeigte Diphenyldiazomethan jedoch Photochemie, so daß zu Trimethylsilyldiazomethan **2** gewechselt werden mußte.



Verbindung **2** wurde mittels LFP bei 532 nm Anregungswellenlänge untersucht, was keinerlei Photochemie bei dieser Wellenlänge zeigte. Mit $^1\text{O}_2$ zeigte die Substanz Umsatz und einen Transienten bei 350 nm, dessen Bildung durch Reaktionen über andere Mechanismen ausgeschlossen werden konnte.

Erzeugt wurde der Singulett-Sauerstoff durch einen Sensibilisator, Bengalrosa **3**, der durch den Laserpuls von 532 nm in den Triplett-Zustand gebracht wurde und der diesen Zustand durch Promotion des Sauerstoffs in den Singulett-Zustand wieder verlassen kann.



Nach der vollständigen Untersuchung dieses Systems konnte es auf die Step/Scan-Anlage übertragen werden, wobei ein Umsatz von Trimethylsilyldiazomethan **2** beobachtet werden konnte. Dieser Umsatz ist auf eine Produktion von Singulett-Sauerstoff in der Anlage zurückzuführen, da sobald die Produktion von $^1\text{O}_2$ unterbunden wurde oder **2** alleine vorlag, kein Umsatz erkennbar war. Die erhaltenen Ergebnisse wurden durch Berechnungen der Infrarot- und UV-Vis-Spektren, der möglichen Transienten bzw. Produkte unterstützt. Bei den Berechnungen wurden Methoden der Dichtefunktionaltheorie benutzt.

Alle Experimente wurden in Acetonitril als Lösungsmittel durchgeführt. Diese Substanz hat den großen Nachteil, daß im Infraroten die Valenzschwingungsbande der C-N-Dreifachbindung fast mit der Valenzschwingungsbande der N-N-Doppelbindung überlappt, woraus sich Störungen in den IR-Spektren ergeben. Aus diesem Grund sollte das Lösungsmittel gegen CCl_4 oder HCCl_3 gewechselt werden, die für Step/Scan-Messungen geeignet sind. Bengalrosa ist jedoch in beiden Lösungsmitteln nicht löslich, weswegen ein neuer Sensibilisator gesucht werden mußte.

Die beiden Vorgaben für den neuen Sensibilisator, bedingt durch das Lösungsmittel und die Anregungswellenlänge von 532 nm, erwiesen sich dabei als recht hinderlich. Bis zum Abschluß der Arbeit ist daher kein geeigneter Sensibilisator gefunden worden.

In dem Bearbeitungszeitraum dieser Arbeit wurde außerdem die Step/Scan-Anlage hinsichtlich der Störungen durch den Laser weiter optimiert. Laser und Spektrometer wurden räumlich getrennt und befinden sich nun in separaten Räumen, was die elektronischen Störungen durch den Laser minimiert.

2. Einleitung

Sauerstoff wurde 1772 von Carl Scheele bzw. 1774 von Joseph Priestley unabhängig voneinander entdeckt. In den vergangenen fast 250 Jahren ist das Molekül eingehend untersucht worden. Was es an diesem Molekül und seinen Reaktionen zu entdecken gibt, sollte untersucht worden sein, so könnte man aus diesem langen Zeitraum folgern. Tatsächlich sind Oxidationen zwar schon erforscht worden, es klaffen jedoch noch große Wissenslücken bei dieser Art der Reaktionen.

Zurückzuführen ist das auch auf die Elektronenkonfiguration und damit den Zustand des Sauerstoffs, der Oxidationen eingeht. Seit etwa 40 Jahren ist allgemeingültig bewiesen, daß Sauerstoff nicht nur im Triplett-Grundzustand ($^3\text{O}_2$) angreift, wie er als bekanntes Gas in der Atmosphäre vorliegt, sondern Sauerstoff geht auch in einer elektronisch angeregten Form Reaktionen ein.^[2,3] Sauerstoff besitzt zwei angeregte Singulett-Zustände, die von größerer Bedeutung sind. Der zweite angeregte Singulett-Zustand ist jedoch so kurzlebig, daß bisher kein Nachweis erbracht ist, ob sich diese hochenergiereiche Form an Reaktionen beteiligt.

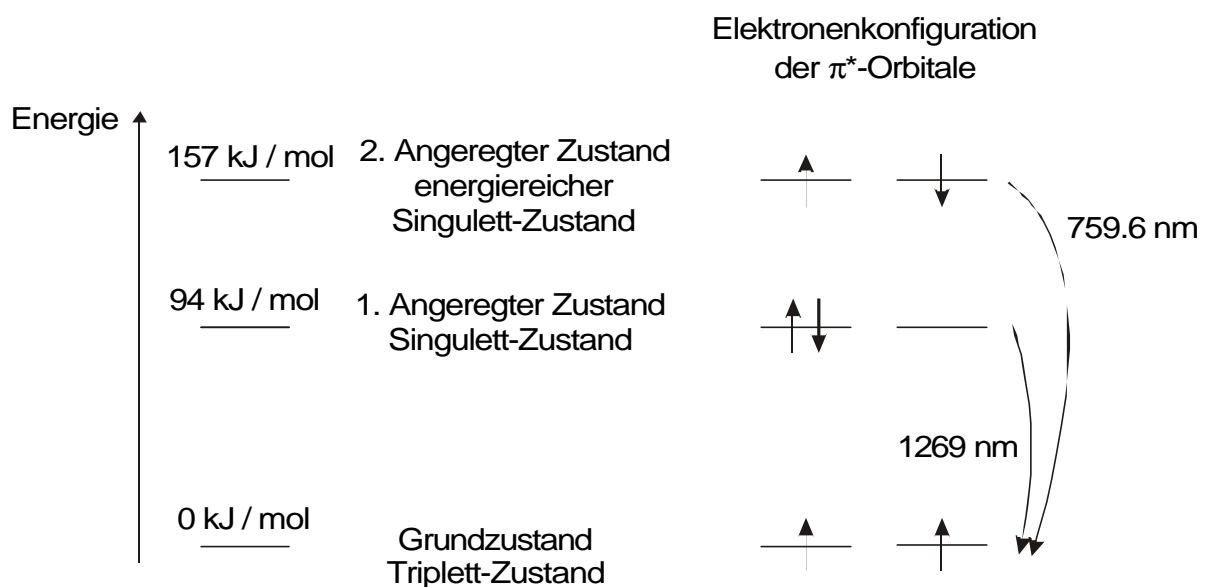


Abb. 1. Elektronische Zustände von Sauerstoff und deren e^- -Konfiguration

Die möglichen Zustände sowie die Strahlung, die bei Übergängen zwischen diesen frei wird, sind in der obigen Abbildung erläutert. Der Singulett-Zustand ($^1\text{O}_2$) ist z.B. für das Ausbleichen von Farben und das Vergilben von Kunststoffen verantwortlich. Ein noch auffälligerer Vorgang, bei dem Singulett-Sauerstoff beteiligt ist, ist das Verfärben der Blätter im Herbst. Durch die Photosynthese wird im Chlorophyll nicht nur der Sauerstoff im Grundzustand, sondern auch Singulett-Sauerstoff gebildet. Im Frühjahr und Sommer wird

dieses Zellgift durch β -Carotin unschädlich gemacht. Wenn es Herbst wird, sinkt der Stoffwechsel in den Blättern, wodurch weniger β -Carotin gebildet wird. Dies bedeutet, daß der Singulett-Sauerstoff auch stärker die Blätter angreifen und sie somit verfärben kann.

$^1\text{O}_2$ wird aber auch in der chemischen Industrie zur Synthese von Riechstoffen eingesetzt. Diese Produkte werden immerhin im Maßstab von Jahrestonnen produziert.

Erzeugt werden kann Singulett-Sauerstoff auf verschiedene Arten. Die naheliegende Methode $^1\text{O}_2$ durch direkte Bestrahlung von Triplett-Sauerstoff zu erzeugen, ist technisch aufwendiger als andere Methoden. Bei dieser Methode muß offensichtlich der Sauerstoff in einer Flüssigkeit gelöst sein,^[4,5] die bei einem Teil der Experimente als Energieüberträger zwischen eingestrahler Lichtenergie und dem $^3\text{O}_2$ dient.^[6] Möglich ist auch die Erzeugung durch gepulste Radiolyse^[7] sowie Mikrowellen-Entladungen.^[8] Die chemische Erzeugung von $^1\text{O}_2$ ist eine der einfachsten Methoden, da einfach Lösungen von Wasserstoffperoxid und Hypochloriten zusammengegeben werden.^[9] Für zeitaufgelöste Meßverfahren ist diese Methode nur bedingt geeignet, da apparative Probleme bei dem Mischen der Lösungen beseitigt werden müssen. Die Vermischung und damit die Erzeugung von $^1\text{O}_2$ muß in einem sehr kurzen Zeitraum vollzogen werden, da ein sauber definierter Startpunkt für zeitaufgelöste Messungen unumgänglich ist.

Die naheliegende Methode zur Erzeugung von Singulett-Sauerstoff ist jedoch die Photosensibilisierung durch geeignete Farbstoffe. Die Konvertierung von Triplett zu Singulett-Sauerstoff verläuft wie in der Abbildung 2 gezeigt. Zuerst wird das Sensibilisator-Molekül S durch Bestrahlung aus dem Singulett-Grundzustand 1S in den durch den Stern gekennzeichneten angeregten Singulett-Zustand promoviert. Durch Stöße mit der Umgebung sowie durch Invertierung eines e^- -Spins wandelt sich der angeregte Singulett- in den Triplett-Zustand um. Gelangt das Sensibilisator-Molekül in diesem Zustand in die Nähe eines Triplett-Sauerstoffs, dann können zwei e^- ausgetauscht werden, wodurch der Sensibilisator zurück in den Grundzustand und der Sauerstoff in den Singulett-Zustand gelangt.

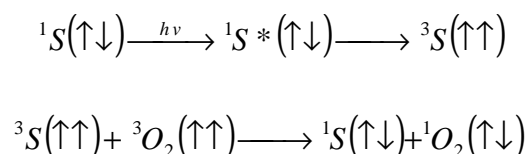


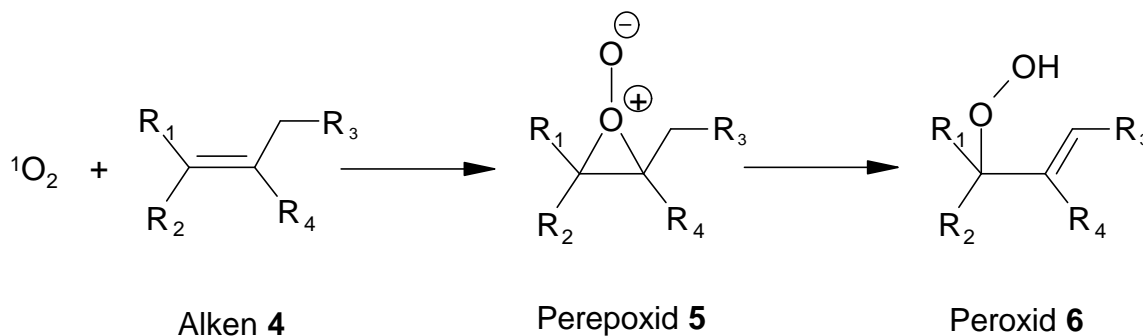
Abb. 2. Schematischer Ablauf der photosensibilisierten Singulett-Sauerstoff-Erzeugung

Zum Nachweis des $^1\text{O}_2$ kann die Strahlung detektiert werden, die bei einigen Übergängen zwischen den einzelnen Zuständen frei wird. Dies wird insbesondere mit der Fluoreszenz zwischen dem 1. angeregtem Singulett- und dem Triplett-Zustand des Sauerstoffs durchgeführt, der bei 1269 nm liegt.^[10] Diese Art des Nachweises erfordert Detektoren, die in diesem Spektralbereich hochempfindlich sind, und Küvetten, die für diese Wellenlänge transparent sind. Eine weitere Möglichkeit Singulett-Sauerstoff nachzuweisen, besteht in der zeitabhängigen Untersuchung von thermischen Linsen. Diese bilden sich durch die Wärmetönung, die bei dem Relaxieren von Singulett-Sauerstoff in den Grundzustand entsteht.^[11]

Durch den erfolgten Nachweis von Singulett-Sauerstoff eröffnet sich nun ein großes Untersuchungsgebiet, das jedoch durch die vorhandenen spektroskopischen Methoden, Infrarot und UV-Vis, sowie durch die experimentellen Anforderungen der Step/Scan-Anlage, z.B. Lösungsmittel mit einer möglichst kleinen Eigenabsorption, begrenzt wird.

3. Aufgabenstellung

Die Addition von $^1\text{O}_2$ an Doppelbindungen, was als Schenck-En Reaktion bezeichnet wird, ist ein grundlegender Schritt bei Oxidationsreaktionen. Die Schenck-En Reaktion ist dabei auch für Oxidationen in biologischen Systemen wichtig, weil Singulett-Sauerstoff zum Beispiel auch während der Photosynthese gebildet wird. In dem gezeigten Verlauf der Reaktion bildet sich ein Peroxid **5** dessen Bildung bisher noch nicht zeitaufgelöst verfolgt werden konnte.



Im Infraroten sollte eine Beobachtung dieses Peroxides möglich sein. Daher sollte für die vorhandene Step/Scan-Anlage, mit der zeitaufgelöste Messungen im Infraroten durchgeführt werden können, eine Singulett-Sauerstoff-Quelle entwickelt werden.

Der Singulett-Sauerstoff sollte mit einem Sensibilisator erzeugt werden, der möglichst in der Literatur schon bekannt ist und eine ausreichende Menge an Singulett-Sauerstoff zur Verfügung stellt. Es mußte aber ein Sensibilisator gefunden werden, der mit den vorhandenen Apparaturen benutzt werden konnte.

Für die Step/Scan-Messungen mußte sich der Sensibilisator in ausreichender Menge in einem geeignetem Lösungsmittel lösen, das möglichst geringe Eigenabsorptionen im Infraroten besitzt. Um mit dem Sensibilisator Singulett-Sauerstoff zu erzeugen, mußte dieser mit einem Laserpuls angeregt werden. Die Voraussetzung für die Anregung ist in diesem Fall eine ausreichende Absorption des Sensibilisators bei einer Wellenlänge, die mit den vorhandenen Lasern erzeugt werden kann.

Zu einem geeignetem System zur Erzeugung von Singulett-Sauerstoff sollte ein Abfänger für diesen Zustand des Sauerstoffs gegeben werden, dessen Verschwinden die Bildung von Singulett-Sauerstoff anzeigt. Dieser Abfänger darf durch den Laserpuls für die Anregung des Sensibilisators nicht photochemisch umgesetzt werden. Falls der Abfänger durch den Anregungspuls jedoch photochemisch reagiert, hätte nicht zwischen der direkten Photochemie und Reaktionen, die der Abfänger mit Singulett-Sauerstoff eingeht, unterschieden werden können.

4. Grundlagen

4.1. Step/Scan-Anlage

Die Technik dieser Untersuchungsmethode wird hier nur kurz skizziert, weil die Funktionsweise und Entwicklung schon an anderer Stelle ausführlich erläutert worden ist.^[12,13] Bei der Step/Scan-Technik handelt es sich um eine zeitaufgelöste IR-Spektroskopie-Methode für photolysierbare Substanzen oder lichtinduzierte Prozesse, bei denen eine Zeitauflösung von 500 ns erreicht werden kann. Um Infrarot-Spektren aufzuzeichnen, existieren zwei verschiedene Techniken. Einerseits können Spektren aufgenommen werden, indem monochromatisches Licht durch die Probe geschickt wird. IR-Spektren können außerdem durch moduliertes IR-Licht aufgenommen werden, wodurch die Spektren bei dieser Anlage aufgezeichnet werden. Das modulierte Licht wird in dem in Abbildung 3 gezeigten Michelson-Interferometer dadurch erzeugt, daß sich der bewegliche Spiegel hin und her bewegt.

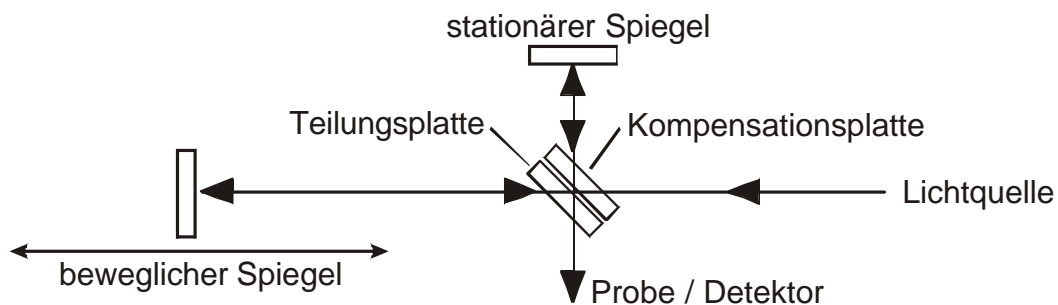


Abb. 3. Michelson-Interferometer^[12]

Der IR-Strahl fällt wie gezeigt auf die Teilungsplatte und läuft etwa jeweils zur Hälfte zum stationären und beweglichen Spiegel. An dem Spiegel werden die beiden Strahlen reflektiert und vereinigen sich wieder an der Teilungsplatte von wo aus der wiedervereinigte Strahl Richtung Probenraum läuft. Entscheidend ist nun, daß durch die Stellung des beweglichen Spiegels die Phasen der beiden Strahlen zueinander beeinflußt werden können. Für eine Wellenlänge bedeutet das, daß positive oder negative Interferenz bzw. Verstärkung oder Auslöschung auftritt. Da die Lichtquelle aber kein monochromatisches Licht liefert, tritt für einige Wellenlängen Verstärkung für die anderen Auslöschung auf, was zu einer Intensitätsverteilung über bestimmten Wellenlängen führt, die als das benötigte modulierte Licht bezeichnet wird. Wird der bewegliche Spiegel eine geeignete Strecke bewegt und dabei das Signal des Detektors aufgezeichnet, kann ein Interferogramm aufgezeichnet und durch die

Fourier-Transformation(FT) ein Spektrum erhalten werden.

Für die hier benutzte Zeitauflösung von 500 ns müßte der bewegliche Spiegel die für ein Spektrum erforderliche Strecke in einer Zeit zurücklegen, die wesentlich kleiner als 500 ns ist. Mechanisch ist es nicht möglich, den beweglichen Spiegel so schnell zu bewegen, daß die erforderliche Strecke in einer solch kurzen Zeit durchfahren wird. Daher wird der bewegliche Spiegel angehalten und an eine Position r gefahren, an der für ein normales Spektrum die Intensität des Detektors I gemessen werden müßte (Abbildung 4). An den Zeitpunkten t an denen ein Spektrum aufgezeichnet werden soll, wird jeweils ein Meßpunkt aufgenommen. Die gleiche Prozedur wird nun an allen Positionen des beweglichen Spiegels, die für das Interferogramm nötig sind, durchgeführt.

Sind alle Meßpunkte bei allen Positionen des Spiegels und zu allen Zeiten aufgenommen, werden alle Meßpunkte zur gleichen Zeit t und allen erforderlichen Spiegelpositionen r zu einem Interferogramm zusammengesetzt, aus dem durch die FT ein Spektrum erhalten wird. Auch diese Vorgehensweise wird für alle verschiedenen Zeitpunkte durchgeführt, was zu einer ganzen Reihe von zeitlich aufeinanderfolgenden Spektren führt, bei denen z.B. die Entstehung und der Zerfall eines Transienten erkennbar ist. Der Zeitpunkt wann die Spektren aufgenommen werden, bezieht sich dabei immer auf den Abstand zu dem Laserpuls, der den jeweiligen Prozeß startet.

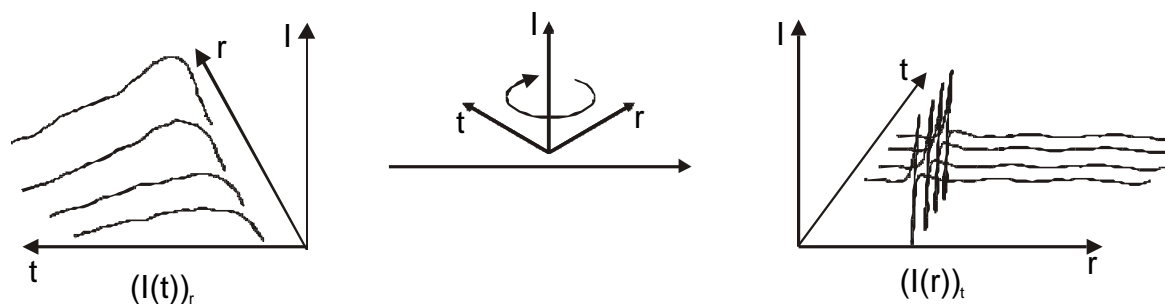


Abb. 4. Datenverarbeitung des Step/Scan-Prinzips^[12]

4.2. LFP

Da LFP (Laserflashphotolysis) eine bekannte und etablierte Technik ist, wird hier nur der Aufbau und das Meßprinzip erläutert. Für weitergehende Informationen bietet sich das Handbook of Organic Photochemistry^[14] an.

Die LFP ist eine Methode zur zeitaufgelösten UV-VIS-Spektroskopie von photolabilen

Molekülen oder photoinitierbaren Prozessen, wie in diesem Fall. Dabei reicht der zugängliche Zeitbereich bei dieser Anlage etwa von dem Millisekunden- bis in den Nanosekundenbereich.

Die wichtigsten Komponenten der Anlage bestehen aus der Xenonlampe, die das Licht für die UV-VIS-Spektroskopie liefert sowie dem Laser, der mit seinem Puls den Startpunkt und die nötige Aktivierungsenergie für die zu untersuchende Reaktion liefert. Die Strahlen beider Lichtquellen treffen sich orthogonal in der Küvette, wie in der Abbildung 5 gezeigt.

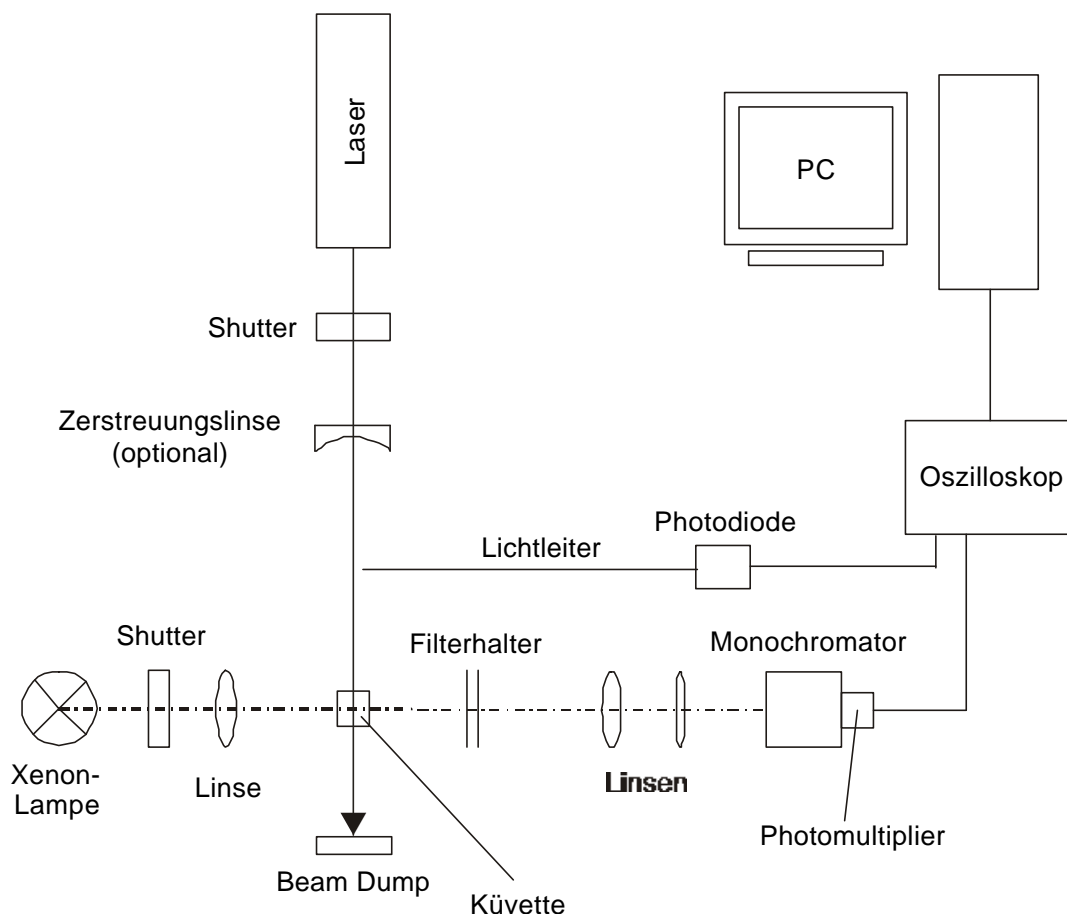


Abb. 5. Schematischer Aufbau der benutzten LFP-Anlage

Bei der beschriebenen Küvette handelt es sich um eine Durchflußküvette, damit bei irreversibeln Reaktionen die verbrauchte Lösung ausgetauscht werden kann. Der Fluß der Probenlösung wird durch ein erhöht aufgehängtes Vorratsgefäß erreicht, aus dem die Lösung nur mit Hilfe der Schwerkraft herausläuft. In dem Vorratsgefäß besteht die Möglichkeit, die Probenlösung mit einem Gas oder einem Gemisch von zwei Gasen zu spülen. Die Zusammensetzung des Gasmisches kann durch zwei Massendurchflußregler gesteuert werden.

Durch die Küvette strahlt die Xenonlampe, die, wie schon erwähnt, als Lichtquelle für die

UV-VIS-Spektren dient. Ihre Strahlung auf die Küvette kann durch den Shutter für die Lampe unterbrochen werden, damit die Probe nicht unnötig belichtet wird. Durch die nachfolgende Linse wird der Brennpunkt des Strahlenganges der Xenonlampe in die Küvette gelegt. In dem darauffolgenden Halter können Filter angebracht werden, die helfen vielfach auftretende Störstrahlung zu verringern. Der Lichtstrahl wird danach durch die verbleibenden beiden Linsen in den Monochromator fokussiert, der eine ausgewählte Wellenlänge aus dem kontinuierlichem Spektrum der Lampe herauschneidet. Die Intensität dieser Wellenlänge wird dann im Photomultiplier in ein elektrisches Signal umgewandelt, das an das Oszilloskop weitergeleitet und dort auch weiterverarbeitet wird.

Die andere wichtige Einheit der LFP ist, wie erwähnt, der Laser. Um eine stabile Puls zu Puls Energie zu gewährleisten, läuft der Laser kontinuierlich mit 1 Hz. Die Pulse, die zur Belichtung der Lösung benötigt werden, können durch einen Shutter aus der kontinuierlichen Abfolge von Pulsen selektiert werden. Nach dem Durchqueren der Küvette, trifft der Strahl auf einen Beam Dump, wo er absorbiert und damit unschädlich gemacht wird. Arbeitet der Laser mit 532 nm so hat ein Puls eine Energie von ca. 210 mJ, die abgeschwächt werden muß. Durch die Zerstreulinse und deren Abstand von der Küvette kann diese Abschwächung erreicht und deren Stärke variiert werden.

Soll nun eine Messung gestartet werden, öffnet sich der Shutter des Lasers und ein Puls wird auf die Küvette abgegeben. Gleichzeitig wird der Shutter für die Lampe geöffnet und die Datenaquisition gestartet. Ob auch wirklich ein Puls auf die Küvette abgegeben worden ist, wird durch die Photodiode überprüft, die nur ein Triggersignal sendet, wenn tatsächlich ein Puls die Küvette getroffen hat. Ist dies der Fall gewesen, wird bei der durch den Monochromator festgelegten Wellenlänge die Änderung der optischen Dichte (ΔOD) aufgezeichnet. Bei der ΔOD ist zu beachten, daß sie wie die Extinktion eine logarithmische Größe ist. Es werden bei jeder Messung 500 Punkte der ΔOD aufgezeichnet. Trägt man diese Punkte gegen die Zeit auf, erhält man die Transientenspur. Ein Zehntel dieser 500 Meßpunkte oder der Transientenspur wird als Zeitbasis bezeichnet, was eine übliche Angabe der Zeitauflösung bei dieser Art der Messungen darstellt. Weiter ist zu beachten, daß vor dem Laserschuß 50 Meßpunkte aufgenommen werden, die die Basislinie oder Nulllinie markieren.

5. Ergebnisse und Auswertung

5.1. Untersuchte Sensibilisatoren

Um eine Singulett-Sauerstoff-Quelle zu erzeugen, mußte zuerst ein geeigneter Sensibilisator gefunden werden, der den hier gegebenen Anforderungen entspricht. Die Anforderungen erstreckten sich dabei nicht nur auf die spektroskopischen Eigenschaften, sondern auch auf die Löslichkeit. Die Sensibilisatoren sollten bei 532 nm auf eine Extinktion von 0.3 eingestellt werden können, was nicht nur von dem Absorptionsspektrum der jeweiligen Verbindung, sondern auch von deren Löslichkeit abhängt. Gleichzeitig durfte die Verbindung bei einer eingestellten Extinktion von 0.3 bei 532 nm im Bereich von 350 nm nur eine Extinktion von maximal 1 besitzen, um die Detektion eines Transienten nicht zu stören. Im Infraroten sollte die Substanz keine Absorptionen zeigen um eine Step/Scan-Messung nicht zu stören.

Die Löslichkeit ist wie erwähnt mit der Absorption bei 532 nm gekoppelt und sollte so groß sein, daß selbst bei Schichtdicken von 1 mm die angesprochene Extinktion von 0.3 erreicht werden kann. Schließlich muß die $^1\text{O}_2$ -Produktion, die Singulett-Sauerstoff-Ausbeute (f_{Δ}), hoch genug sein, damit Reaktionen mit diesem angeregten Molekül zeitaufgelöst verfolgt werden können.

5.1.1. Azulen

Azulen besitzt eine so große Löslichkeit in CCl_4 , daß selbst bei einer Schichtdicke von 1 mm eine Extinktion von 0.3 erreicht werden kann, was in dem nachfolgenden Spektrum deutlich wird.

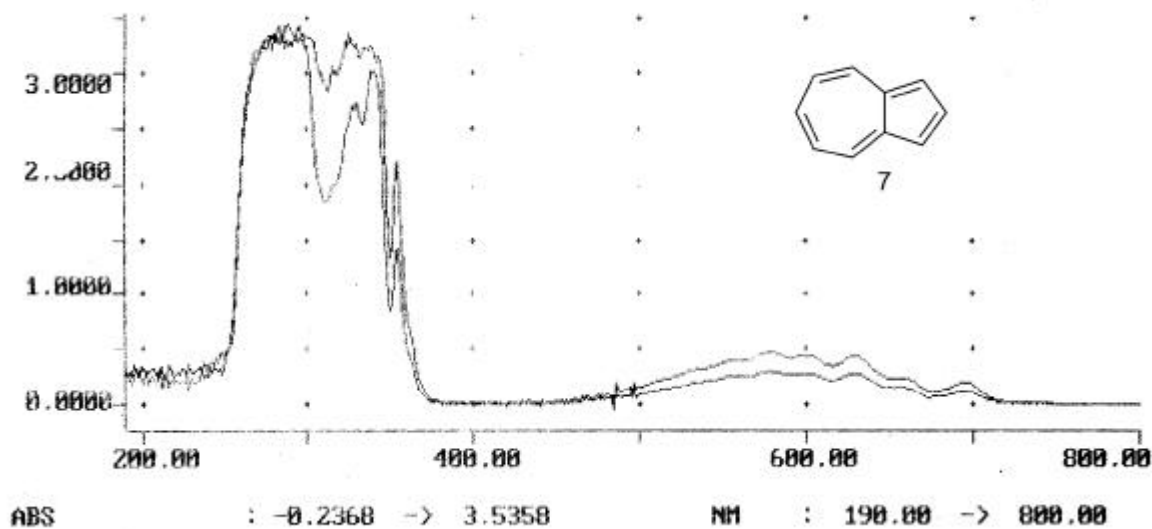


Abb. 6. Azulen 1.6 mmol/l in CCl_4 spek. 1 cm Küvette (obere Kurve)
(untere Kurve dient zum Studium der Extinktion bei niedrigerer Konzentration)

Die Extinktion in dem gezeigtem Spektrum beträgt 0.2989 bei 532 nm, was für eine Step/Scan-Messung aufgrund der niedrigeren Schichtdicke nicht ausreichend ist. Eine Aufkonzentration der Lösung auf das zehnfache war ohne ein Ausfallen der Substanz möglich. Auch eine LFP-Messung wäre durch die steil abfallende Flanke bei etwa 360 nm wahrscheinlich möglich gewesen, denn in diesem Bereich absorbiert ein Transient, der das Entstehen von $^1\text{O}_2$ nachweist.

Im IR zeigte die Substanz nur im Bereich von $1500\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ Absorptionen, was eine Messung zwar gestört, aber nicht unmöglich gemacht hätte.

Leider wurde bei einer Literaturrecherche eine Arbeit^[15] gefunden, bei der die Singulett-Sauerstoff-Ausbeute (f_{Δ}) mit 0 bestimmt worden ist. Aus diesem Grund wurde dieser Farbstoff für die Bildung von Singulett-Sauerstoff verworfen.

5.1.2. Bengalrosa Bis-(triethylammonium)-salz

Diese Substanz löst sich in ausreichender Menge in HCCl_3 und in CH_3CN , aber nicht in CCl_4 . Gegenüber dem Derivat mit zwei Natriumkationen als Gegenionen (**3**) scheint sich diese Substanz besser und schneller zu lösen. Auch die Tendenz auszufallen wird durch das Triethylammonium als Gegenion verringert. Das UV-VIS-Spektrum (Abbildung 7) in CH_3CN ist nahezu identisch mit dem des Derivates mit den Natriumkationen als Gegenionen.

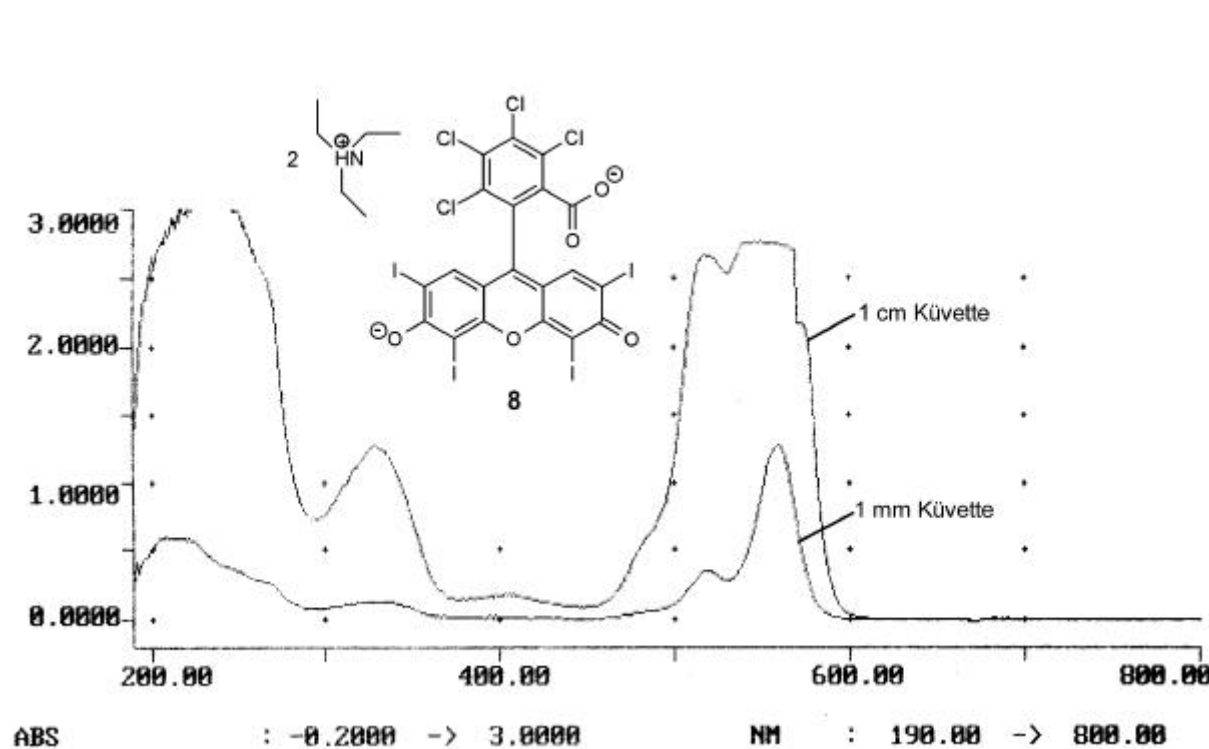


Abb. 7. Bengalrosa Bis-(triethylammonium)-salz 100 $\mu\text{mol/l}$ in CH_3CN spek. und verschiedenen Schichtdicken

In HCCl_3 zeigt sich dagegen eine reversible Veränderung des Spektrums:

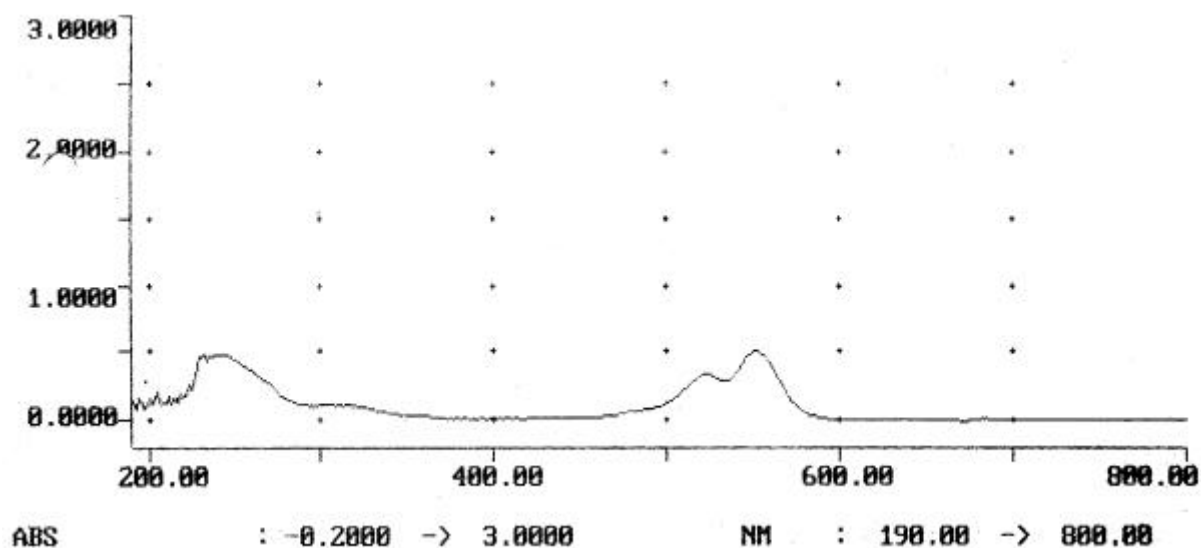


Abb. 8. Bengalrosa Bis-(triethylammonium)-salz $\sim 100 \mu\text{mol/l}$ in HCCl_3 dest.
1 mm Küvette

Diese Veränderung könnte eventuell auf einer Isomerisierung des Bengalrosas zum Lacton beruhen, das in 5.1.4 näher vorgestellt wird.

Für eine endgültige Entscheidung ob **8** als Sensibilisator geeignet ist, müßte jedoch noch geprüft werden, ob diese Substanz im IR Störungen erzeugt und ob sie ausreichend Singulett-Sauerstoff erzeugt. Diese Untersuchungen konnten aus Zeitgründen leider nicht mehr durchgeführt werden.

5.1.3. Bengalrosa Dinatriumsalz

Das Bengalrosa-Grundgerüst mit diesem Gegenionionen wurde als einzige von den untersuchten Substanzen zur Erzeugung von Singulett-Sauerstoff benutzt. Zu begründen ist das mit der guten Löslichkeit in Acetonitril. Durch die hohe Löslichkeit kann auch bei einer Schichtdicke von 1 mm eine Extinktion von 0.3 erreicht werden, wie das unten abgebildete Spektrum (Abbildung 9) zeigt.

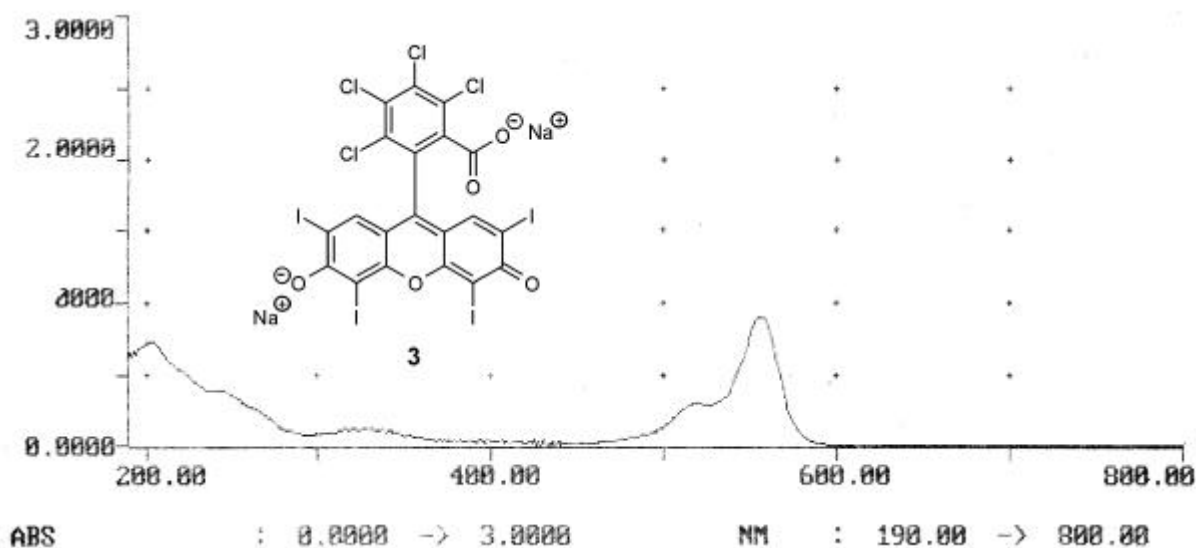


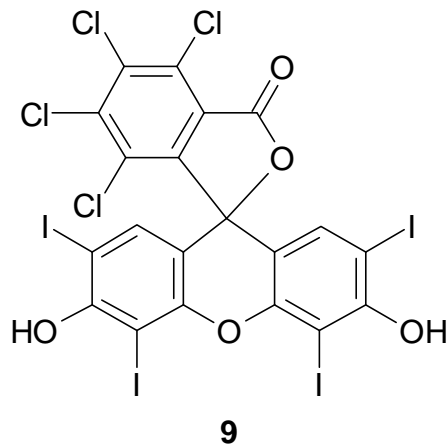
Abb. 9. Bengalrosa Dinatriumsalz 100 $\mu\text{mol/l}$ in Acetonitril spek. 1 mm Küvette

Größere Konzentrationen des Sensibilisators als die hier angegebenen 100 $\mu\text{mol/l}$ sind in diesem Lösungsmittel nur schwer zu erreichen, da der Farbstoff ausfällt. Auch aus Lösungen der Konzentration 100 $\mu\text{mol/l}$ fällt mit der Zeit ein weißer Feststoff aus, was die Messungen aber nicht behinderte, da dies erst nach etwa einem Tag passierte. Im IR zeigte Bengalrosa zwar eine Bande bei 1225 cm^{-1} , die aber so schwach war, daß die Messung nicht gravierend gestört wurde. In HCCl_3 und CCl_4 ist die Substanz nicht ausreichend bzw. nicht löslich.

Die Ergebnisse aus den LFP-Experimenten, in denen die Absorption und die Lebensdauer des Triplett-Zustandes bestimmt wurden, befinden sich in Abschnitt 5.3.2.1.

5.1.4. Bengalrosa Lacton

Das Lacton **9** des Bengalrosa Grundkörpers löst sich in CH_3CN und HCCl_3 gut. Im letztgenannten Lösungsmittel löst es sich jedoch ohne erkennbare Rotfärbung, so daß davon ausgegangen werden muß, daß das Lacton in CH_3CN durch Reste von Wasser hydrolysiert worden ist.



5.1.5. C₆₀ Fulleren

Verglichen mit den anderen Sensibilisatoren verschlechterte sich in diesem Fall die Löslichkeit derart, daß sich die Substanz in keinem für zeitaufgelöste IR-Messungen geeignetem Lösungsmittel, wie z.B. CCl₄, HCCl₃ und CH₃CN, in ausreichendem Maße löste. Allerdings löst sich das Fulleren in Toluol. Da dieses Lösungsmittel jedoch starke Eigenabsorptionen im IR besitzt, engt sich das „optische Fenster“, in dem eine Detektion von Signalen möglich ist, stark ein. Außerdem hätte das C₆₀ in sehr großer Menge eingesetzt werden müssen, um die notwendige Absorption zu erreichen (Abbildung 10).

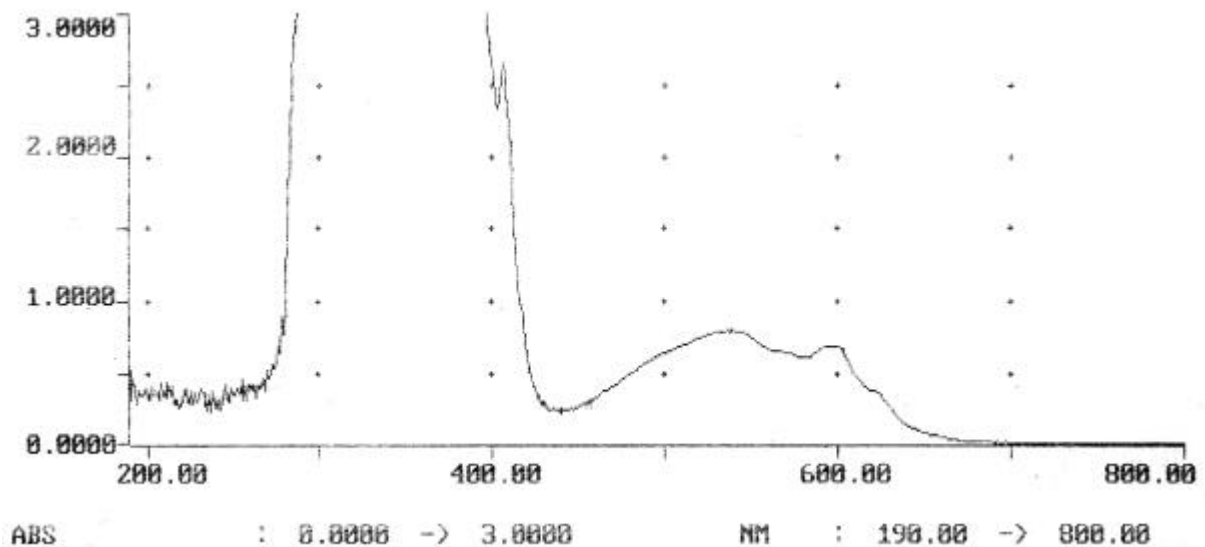


Abb. 10. C₆₀ 0.9 mmol/l in Toluol spek. 1 cm Küvette

Durch die große Menge und den nicht unerheblichen Preis wären Messungen mit diesem Sensibilisator sehr kostenintensiv geworden. Im Verlauf dieser Diplomarbeit sollte aber ein

System entwickelt werden, daß möglichst einfach zu handhaben und billig ist. Eine mögliche Alternative wäre die Rückgewinnung gewesen, da C_{60} bei Sensibilisierungen selbst nicht reagiert. Da durch das Lösungsmittel der Meßbereich im Infraroten extrem eingeschränkt worden wäre, wurde diese Substanz nicht weiter untersucht.

5.1.6. C_{70} Fulleren

Das C_{70} Fulleren zeigt genau wie das C_{60} eine hohe Löslichkeit nur in Toluol, allerdings ist die Farbe des C_{70} eher rotbraun im Vergleich zu dem C_{60} das violett ist. Daher ist die Absorption bei 532 nm bei gleicher Konzentration höher als die des C_{60} . In $CHCl_3$ ist der Sensibilisator zwar so gut löslich, daß eine LFP-Messung, nicht aber eine Step/Scan-Messung möglich wäre.

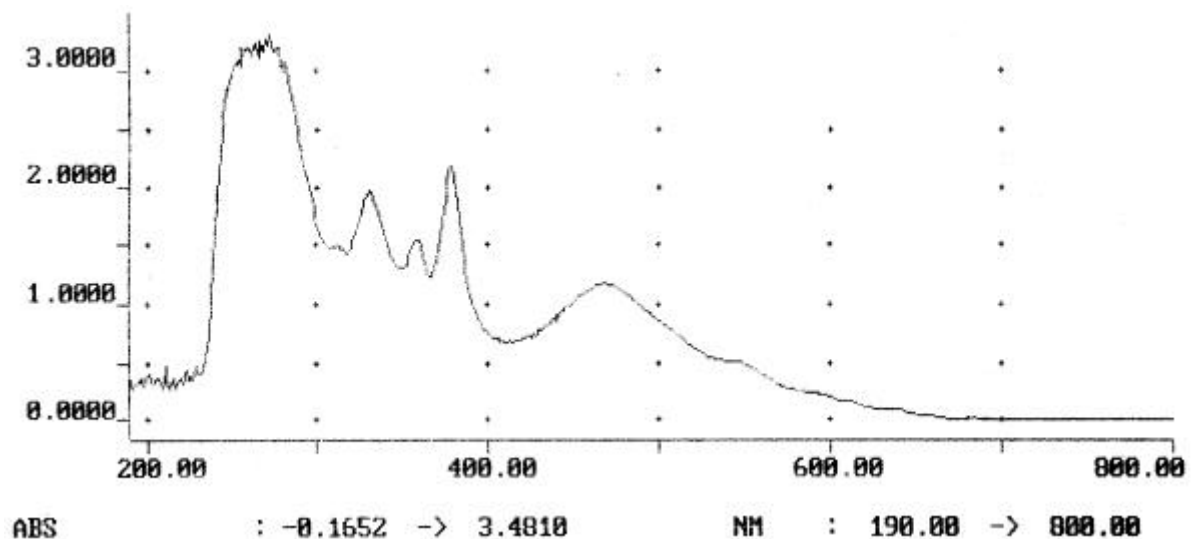


Abb. 11. C_{70} ~ 63 $\mu\text{mol/l}$ in $CHCl_3$ dest. 1 cm Küvette

Die in diesem Spektrum erkennbaren Absorptionen um 350 nm würden jedoch die LFP-Experimente stören oder unmöglich machen.

Da mit diesem Sensibilisator keine Möglichkeit bestand ein Step/Scan-Experiment durchzuführen, wurden die Untersuchungen an dieser Substanz eingestellt.

5.1.7. Protoporphyrin IX dimethylester

Die Arbeiten mit dieser Substanz sind nicht bis zu einem Ergebnis, ob der Farbstoff geeignet ist, durchgeführt worden, weil diese Substanz erst zum Ende dieser Diplomarbeit verfügbar war. Festgestellt wurde aber, daß der Farbstoff bei 532 nm gut absorbiert, wie das Spektrum zeigt.

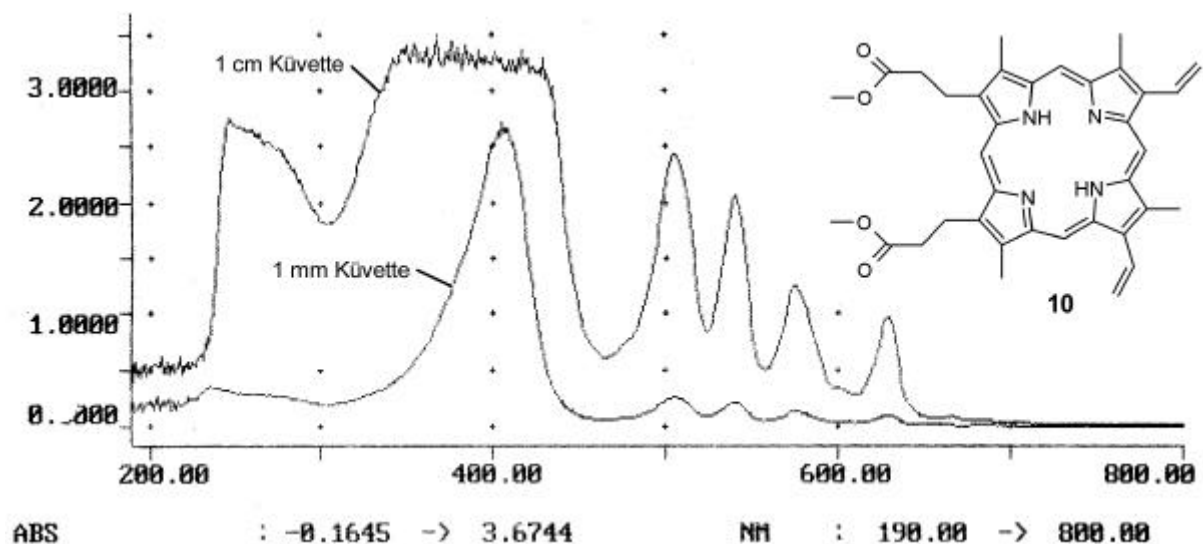


Abb. 12. Protoporphyrin IX dimethylester ~ 225 $\mu\text{mol/l}$ in HCCl_3 dest. und verschiedenen Schichtdicken

Aus dem Spektrum geht auch hervor, daß eine LFP-Messung schwierig wird, da bei der benötigten Extinktion von 0.3 bei 532 nm bei 350 nm eine Extinktion von etwa 1.1 erreicht wird. Bei 330 nm beträgt die Extinktion bei gleicher Konzentration dagegen nur noch 0.6, wodurch eine Messung möglich werden sollte. Da eine Extinktion von 0.3 auch bei einer Schichtdicke von 1 mm ohne ein Ausfallen der Substanz erreicht werden kann, werden Step/Scan-Messungen durch diesen Parameter nicht behindert.

Infrarot-Eigenabsorptionen zeigt die Substanz in der nötigen Konzentration ebenfalls nicht, was eine weitere Bedingung für Step/Scan-Messungen ist.

Auch die Singulett Sauerstoff-Ausbeute (f_{Δ}) mit Luft als Spülgas ist so hoch, daß bei einem Experiment Singulett-Sauerstoff nachgewiesen werden sollte.

Ob sich bei Bestrahlen dieser Substanz wirklich Singulett Sauerstoff bildet, ist aber bisher nicht untersucht worden.

5.1.8. Rubren

Bei Rubren handelt es sich um eine ähnliche Art Farbstoff wie bei Azulen. Ein ausgedehntes π -System sorgt für starke Absorptionen im UV, aber für nur schwache Absorptionen im Sichtbaren, was im UV-VIS-Spektrum (Abbildung 13) deutlich wird.

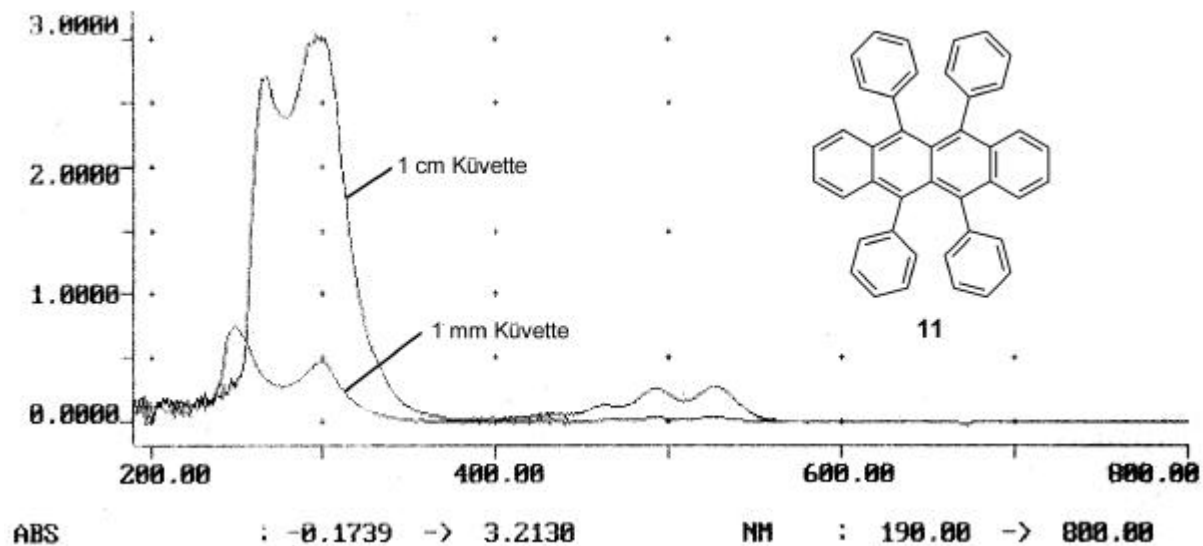


Abb. 13. Rubren 174,6 $\mu\text{mol/l}$ in CCl_4 spek. und verschiedenen Schichtdicken

Die starken Absorptionen im UV würden eine LFP-Messung wahrscheinlich nicht stören, da sie weit genug blau verschoben sind.

Problematisch an den Absorptionen im sichtbaren ist, daß sie relativ schwach sind und daher für eine Step/Scan-Messung eine fast äquimolare Konzentration benutzt werden müßte.

Ein Sensibilisator sollte möglichst in weit geringerer Konzentration vorliegen als der Abfänger für Singulett-Sauerstoff, daher wurden die Experimente mit diesem Sensibilisator beendet.

5.1.9. Tetraphenylporphin

Tetraphenylporphin oder kurz TPP ist ein bekannter $^1\text{O}_2$ -Sensibilisator, der aber die hier benötigten Anforderungen nicht erfüllt. Die Löslichkeit ist in HCCl_3 und CCl_4 ausreichend, um eine Extinktion von 0.3 bei 532 nm zu erhalten. In HCCl_3 trat das Problem auf, daß sich das UV-VIS-Spektrum durch Chlorid-Anionen veränderte, die als Verunreinigung in dem HCCl_3 enthalten waren. Mit frisch destilliertem HCCl_3 trat dieses Problem nicht auf. In CH_3CN war die Substanz so gut wie nicht löslich. Trotz der guten Löslichkeit in den halogenierten Lösungsmitteln ist dieser Sensibilisator für LFP-Messungen nicht geeignet, da

er starke Absorptionen um 400 nm besitzt (Abbildung 14), die eine Beobachtung eines Transienten bei 350 nm unmöglich machen.

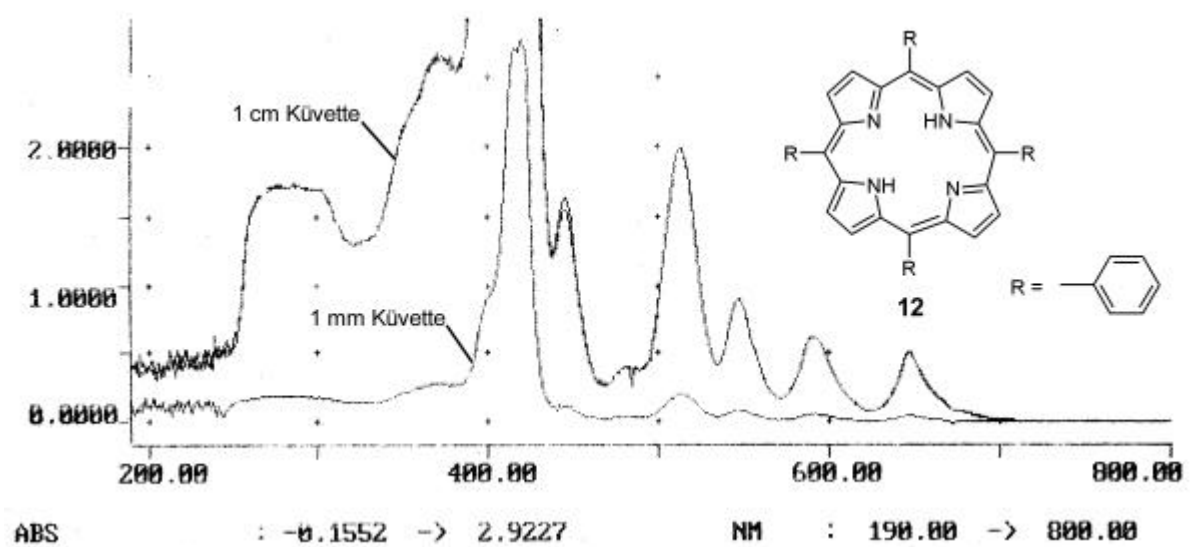


Abb. 14. Tetraphenylporphyrin 110,6 $\mu\text{mol/l}$ in CCl_4 spek. und verschiedenen Schichtdicken

Wegen der fehlenden Möglichkeit den Transienten nachzuweisen wurden die Arbeiten mit diesem Farbstoff eingestellt.

5.1.10. Tetraphenylporphyrin-Vanadium(IV)oxid

In diesem Fall ergab sich für den Sensibilisator für Step/Scan-Messungen eine ausreichende Löslichkeit in HCCl_3 und wenig störende Absorptionen im UV-VIS-Bereich, wie in dem gezeigten Spektrum (Abbildung 15) zu erkennen ist.

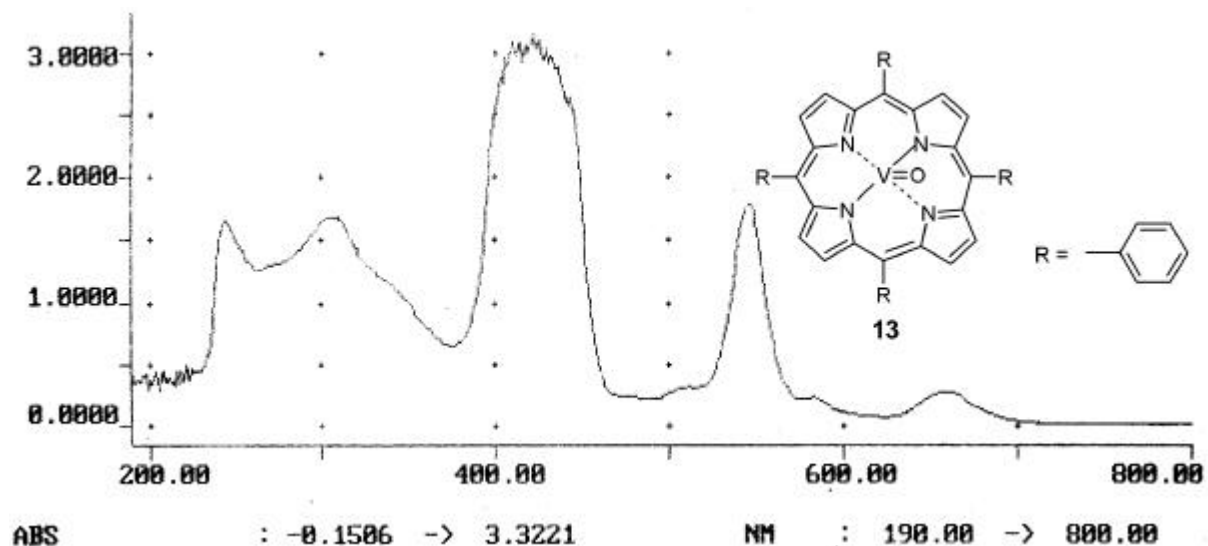


Abb. 15. Tetraphenylporphin-Vanadium(IV)oxid ~ 100 $\mu\text{mol/l}$ in HCl_3 dest. 1cm Küvette

Auch im IR zeigten sich keine Banden, die eine Step/Scan-Messung gestört hätten.

Über die Singulett-Sauerstoff-Ausbeute (f_{Δ}) wurden keine Literaturangaben gefunden. Daher wurde der Sensibilisator alleine und mit einem Abfänger für $^1\text{O}_2$ vermessen. Alleine zeigte der Sensibilisator im argongespülten Lösungsmittel einen Transienten, der bei O_2 -Spülung verschwand. Wurde Abfänger, Trimethylsilyldiazomethan, zugesetzt, reagierte der Sensibilisator innerhalb von 10 min ab, was eine Messung unmöglich macht.

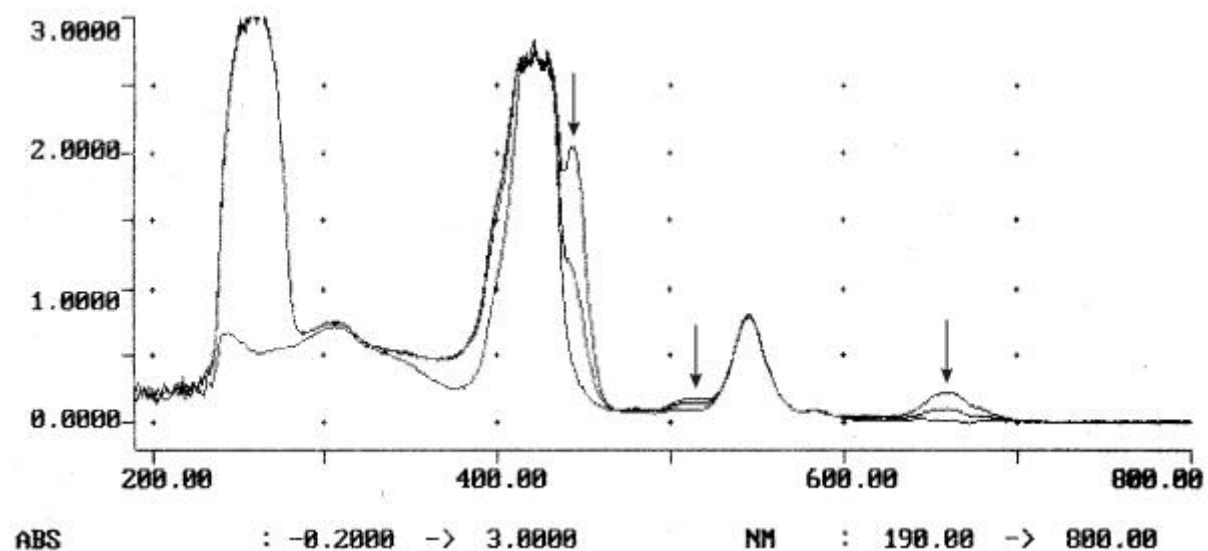


Abb. 16. Tetraphenylporphin-Vanadium(IV)oxid ~ 40 mmol/l mit Trimethylsilyldiazomethan 10 mmol/l in HCl_3 dest. Gezeigt ist der Sensibilisator alleine sowie direkt und 10 min nach der Zugabe von Trimethylsilyldiazomethan.

In der Abbildung 16 ist deutlich die Abnahme der Bande bei 659 nm sowie der Schultern an der Bande bei 546 nm und an der Bande bei ca. 420 nm zu erkennen.

5.1.11. Tetraphenylporphin-Zink

Dieser Komplex des Tetraphenylporphin (TPP) löste sich gut in CH_3CN , CCl_4 und HCCl_3 . Das UV-VIS-Spektrum (Abbildung 17) zeigt bei einer Konzentration von $100 \mu\text{mol/l}$ bei 532 nm nur eine Absorption von 0.0786, was für eine Step/Scan-Messung eine Vervielfachung der Konzentration bedeutet hätte.

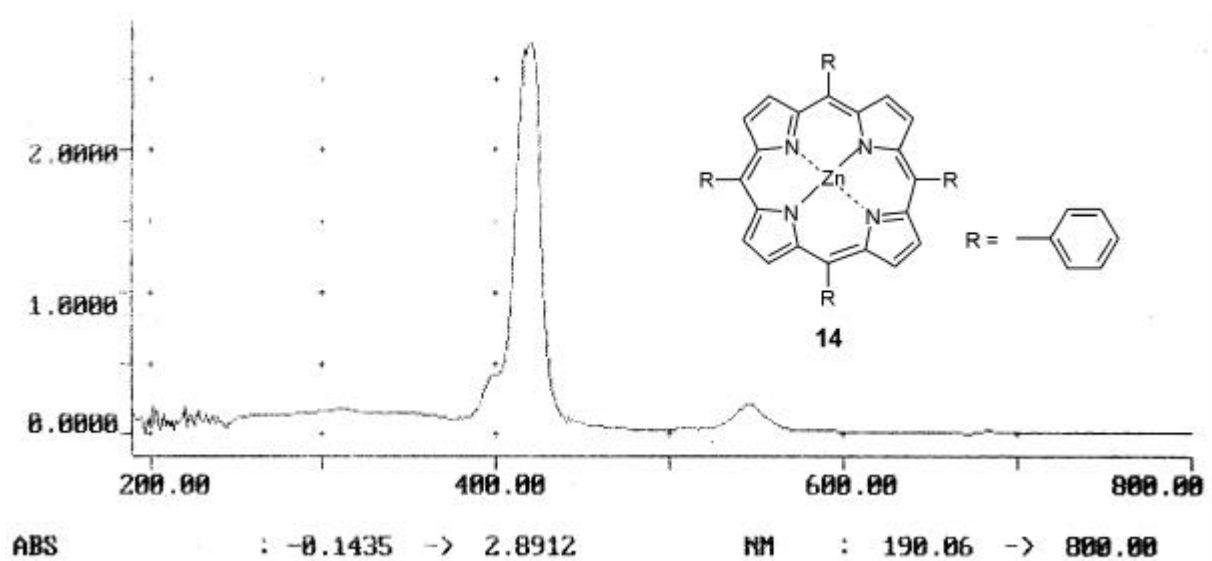


Abb. 17. TPP-Zink $100 \mu\text{mol/l}$ in CCl_4 spek. 1 mm Küvette

Messungen mit der entsprechenden Konzentration wären aufgrund des Preises sehr kostenintensiv geworden. Allerdings hätte auf ein weniger reines Produkt zurückgegriffen werden können, was die Kosten stark reduziert hätte. Mit der billigeren Variante wären aber Nebenreaktionen mit den Verunreinigungen möglich gewesen.

Außerdem hatte sich der Sensibilisator nach spätestens einer Woche im Dunklen und unter Argon so stark zersetzt, daß ein Feststoff ausfiel, der sich auch nicht mehr lösen ließ. Die fehlende Stabilität des Sensibilisators gegen die äußeren Einflüsse war der entscheidende Grund, die Untersuchungen mit diesem Farbstoff einzustellen.

5.1.12. Diskussion Sensibilisatoren

Insgesamt wurden 11 Sensibilisatoren auf die Fähigkeit hin untersucht, daß diese bei 532 nm angeregt werden können. Alternativ könnte ein Laser mit OPO (Optisch Parametrischer Oszillator) getestet werden, der kontinuierlich von 400 bis 700 nm einstrahlen kann. Mit diesem Laser könnte dann genau in den Absorptionsmaxima der Farbstoffe eingestrahlt werden, was die nötige Konzentration verkleinert und damit die Probleme mit der Löslichkeit und den zusätzlichen UV-Absorptionen stark verringert.

Neben den schon zu Anfang erwähnten Problemen wurden während der Messungen noch weitere erkannt. Manche Farbstoffe besitzen eine so geringe Absorption, daß sie im äquimolaren Verhältnis zugegeben werden müssen. Ein Sensibilisator sollte immer in weit geringerer Konzentration vorliegen als der Abfänger für den Singulett-Sauerstoff. Außerdem ist die Arbeit mit Sensibilisatoren recht kostenintensiv. Farbstoffe, z. B Fullerene, die während der Sensibilisierung nicht reagieren, könnten aber nach der Messung wieder zurückgewonnen werden, was zu günstigeren Experimenten führt.

Darüberhinaus zeigte ein Sensibilisator eine sehr starke und schnelle Zersetzung. Bei allen Sensibilisatoren ist darauf zu achten, daß sie möglichst frisch angesetzt werden, um eine Zersetzung möglichst gering zu halten.

Unter den vermessenen Sensibilisatoren wurde nur einer so weit untersucht, daß eine Reaktion mit Singulett-Sauerstoff beobachtet werden konnte. Es handelt sich dabei um Bengalrosa Dinatriumsalz **3**. Dieser Farbstoff besitzt für einen Sensibilisator nicht unbedingt optimale Eigenschaften, denn er besitzt keine gute Löslichkeit und zeigt im Infraroten Absorptionen. In CH_3CN kann die benötigte Konzentration zwar erreicht werden, aber nach einiger Zeit fällt ein weißer Feststoff aus. Eventuell könnte dieser weiße Feststoff auch eine Zersetzung des Farbstoffes anzeigen. In den halogenierten Lösungsmitteln, CCl_4 und HCCl_3 , löst sich der Sensibilisator dagegen nicht.

Zusätzlich kann Bengalrosa Dinatriumsalz nur in etwa 80 % Reinheit bezogen werden, was Nebenreaktionen mit den Verunreinigungen möglich macht, die ein Meßergebnis verfälschen können. Von den Verunreinigungen gehen 10 % auf Wasser zurück, mit dem sich der Abfänger für den Singulett-Sauerstoff zersetzen kann. Da der Sensibilisator schon für spektroskopische Untersuchungen benutzt worden ist, wurde er für diese Untersuchungen nicht weiter aufgereinigt. Bei weiteren Untersuchungen sollte in Erwägung gezogen werden, den Farbstoff zum Beispiel durch Umkristallisation aufzureinigen bzw. zu trocknen.

Vorteilhaft ist bei diesem Farbstoff das UV-Spektrum, das nur geringe Absorptionen zeigt, wodurch in diesem Spektralbereich Transienten gut beobachtet werden können.

Der zweite Sensibilisator, der vollständig untersucht werden konnte war das Tetraphenylporphin-Vanadium(IV)oxid (TPP-Vanadiumoxid) **13**, das alle Eigenschaften besaß, um damit die Messungen durchzuführen. Lediglich die Singulett-Sauerstoff-Ausbeute (f_{Δ}) konnte nicht recherchiert werden. Daher wurde eine Messung mit dem Abfänger durchgeführt, bei der sich zeigte, daß der Farbstoff in Gegenwart von Trimethylsilyldiazomethan abgebaut wird.

Bei zwei weiteren Sensibilisatoren wurden die Experimente aus Zeitgründen nicht bis zum Ende durchgeführt. Dabei handelt es sich um den Protoporphyrin IX dimethylester **10** und um das Bengalrosa Bis-(triethylammonium)-salz **8**.

Der Protoporphyrin IX dimethylester **10** ist in HCCl_3 so gut löslich, daß eine Step/Scan-Messung möglich ist. Eine Step/Scan-Messung in diesem Lösungsmittel könnte die gewonnenen Ergebnisse gut unterstützen, da durch jedes Lösungsmittel Störungen in die Step/Scan-Messung hineinkommen, die auch als Signal interpretiert werden können. Die Störungen entwickeln sich in Spektralbereichen, die für jedes Lösungsmittel charakteristisch sind. Eine Veränderung der Absorption, die bei einem Wechsel des Lösungsmittels nicht verschwindet, kann somit einem Signal zugeordnet werden. Im Infraroten zeigt die Substanz in der benötigten Konzentration keine Absorptionen, was ebenfalls keine zusätzlichen Störungen in den Step/Scan-Messungen erzeugt. Im UV zeigt sich bei 350 nm eine starke Absorption, die einen Nachweis des Transienten an dieser Stelle unmöglich macht. Allerdings besitzt diese Bande der Absorption eine steile Flanke, die eine Messung bei 330 nm ermöglichen würde. Die Messungen mittels LFP und Step/Scan stehen mit diesem Sensibilisator aber noch aus.

Bengalrosa Bis-(triethylammonium)-salz **8** besitzt den gleichen Grundkörper wie Bengalrosa Dinatriumsalz **3**. Getauscht worden sind die Gegenionen, was das UV-Vis-Spektrum nicht stark verändert. Durch das ausgetauschte Gegenion ändern sich aber die Lösungseigenschaften sehr stark. In CH_3CN löst sich dieses Derivat wesentlich besser als das Dinatriumsalz. In HCCl_3 ist Bengalrosa Bis-(triethylammonium)-salz ebenfalls löslich, allerdings mit einer reversibelen Veränderung des Spektrum, die auf eine Isomerisierung zum Lacton zurückgeführt werden könnte. Um eine abschließende Beurteilung über diesen Sensibilisator abzugeben, müßten noch die Absorptionen im Infraroten vermessen und die LFP- und Step/Scan-Messung durchgeführt werden.

Um die Sensibilisatoren zu lösen, könnten eventuell noch weitere Anstrengungen unternommen werden. Es wurde jeweils versucht, die Sensibilisatoren in den drei für die Step/Scan-Anlage geeigneten Lösungsmitteln zu lösen. Durch eine kleine Zugabe eines

Lösungsmittels in dem sich der Farbstoff gut löst, könnte eine ausreichende Löslichkeit mit geringer Eigenabsorption des Lösungsmittels erreicht werden. Außerdem ist der Lösevorgang der Farbstoffe nur mit einem Ultraschallbad unterstützt worden. Hier könnte durch geeignete Maßnahmen, z.B. Erhitzen, die Löslichkeit weiter vergrößert werden. Bei den Molekülen, die sehr groß sind, ist von dem Erwärmen aber abzuraten, da sich die Substanzen dabei zersetzen.

5.2. Diphenyldiazomethan

Diese Diazoverbindung sollte auf zwei Arten wie in der Literatur^[1] beschrieben umgesetzt werden. Dazu war vorgesehen, die Verbindung durch Laserpulse bei 266 nm direkt und bei 590 nm durch die Sensibilisierung eines Farbstoffes mit $^1\text{O}_2$ zu zersetzen. Leider zeigte sich im Laufe der Arbeit, daß der Laser für die Erzeugung der 590 nm Pulse zu unzuverlässig und zu teuer im Betrieb ist. Daher wurde nach weiteren Bereichen gesucht, in denen zwar nicht die Substanz, aber ein geeigneter Sensibilisator absorbiert. Für diese Suche wurde das unten gezeigte UV-VIS-Spektrum aufgenommen.

5.2.1. UV-Vis-Spektrum

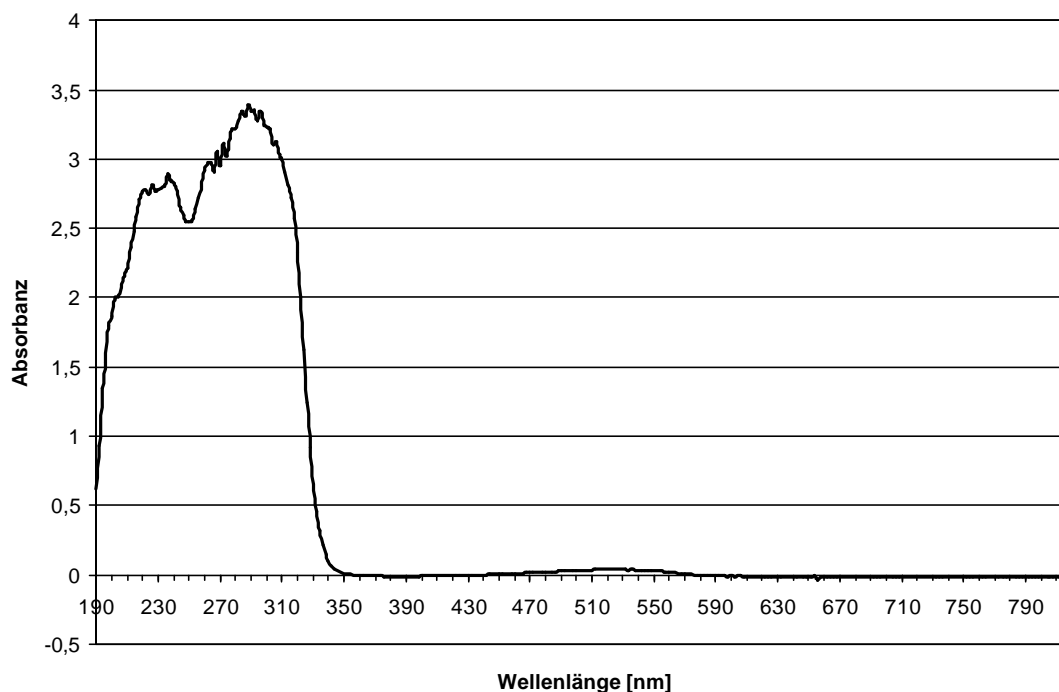


Abb. 18. Diphenyldiazomethan 1mmol/l in CH₃CN spek. 1 cm Küvette

Ein Vergleich dieses Spektrums mit den verfügbaren Laserwellenlängen zeigt, daß nur die dritte harmonische Überschwingung der Nd-Yag-Laser (355 nm) genutzt werden kann. Das ist damit zu erklären, daß, wie schon erläutert, die Substanz bei 266 nm stark absorbiert und auch bei 532 nm zwar nur eine schwache aber dennoch eine deutliche Absorption vorliegt. Durch die fehlende Absorption bei 355 nm sollte ein Laserpuls mit dieser Wellenlänge keine Reaktionen hervorrufen.

5.2.2. LFP-Experimente

Diphenyldiazomethan wurde wie in dem vorherigen Abschnitt begründet mit Laserpulsen bei 355 nm belichtet. Dazu wurde eine Lösung von 1 mmol/l Diphenyldiazomethan in CH₃CN spek. unter Sauerstoff- sowie Argonspülung untersucht. Bei beiden Experimenten zeigte sich, daß die Substanz nicht stabil war, sondern photolysiert wurde. In Argon konnte das folgende Spektrum (Abbildung 19) aufgenommen werden.

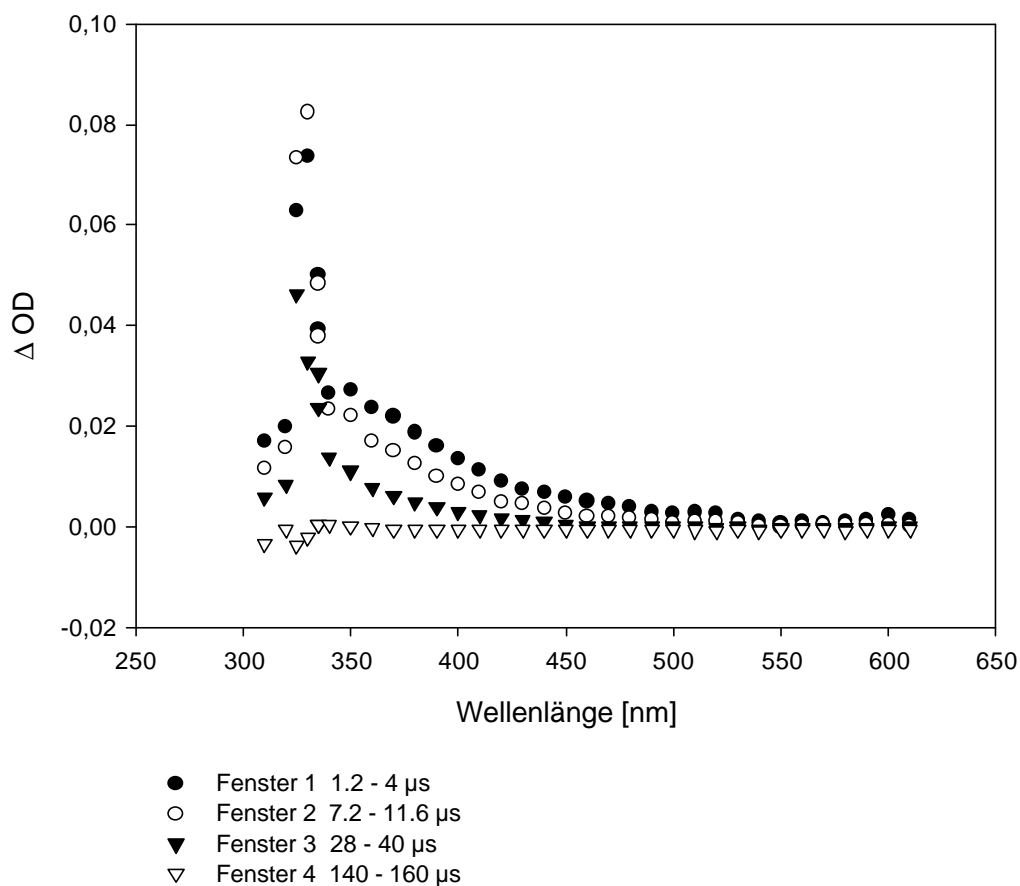


Abb. 19. LFP bei 355 nm mit dem Quanta Ray von Diphenyldiazomethan. Die benutzte Lösung hatte eine Konzentration von 1 mmol/l in CH₃CN spek. und wurde mit Argon gespült. Das Spektrum wurde von 310-610 nm mit Zeitbasis 20 μs aufgenommen.

Das Spektrum (Abbildung 19) weist ein scharfes Maximum bei 330 nm auf, das durch Vergleich mit der Literatur^[16] als Diphenylmethylradikal **17** identifiziert wurde. Zusätzlich ist ein zweites breites Maximum bei 350 nm zu erkennen, das durch das Diphenylcarben **15** gebildet wird. In diesem Fall wurde in der Literatur^[17] das Maximum bei 315 nm gefunden. Worauf die große Abweichung von 35 nm beruht, konnte leider nicht geklärt werden. Auch konnte alternativ kein anderes Molekül mit dem entsprechenden Maximum und einer ähnlichen Kinetik gefunden werden.

Bei dem analogen Experiment mit Sauerstoffspülung änderte sich das Spektrum zu dem unten gezeigten.

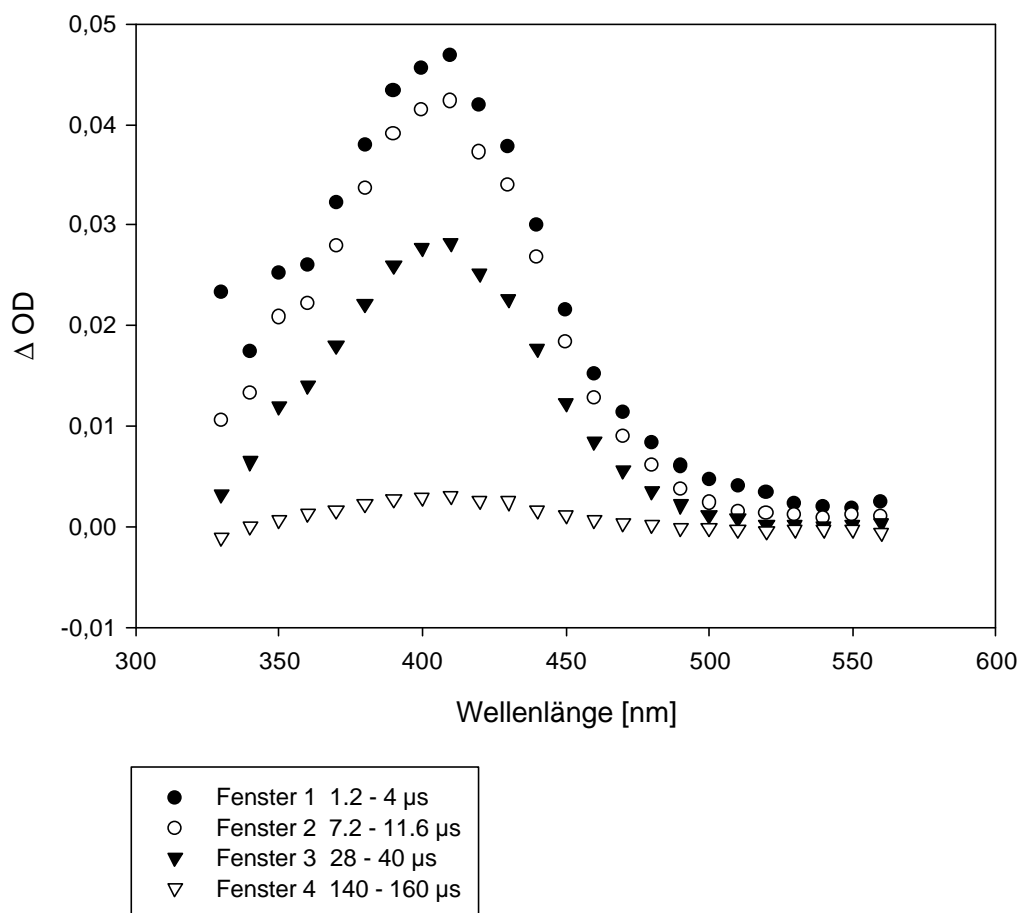
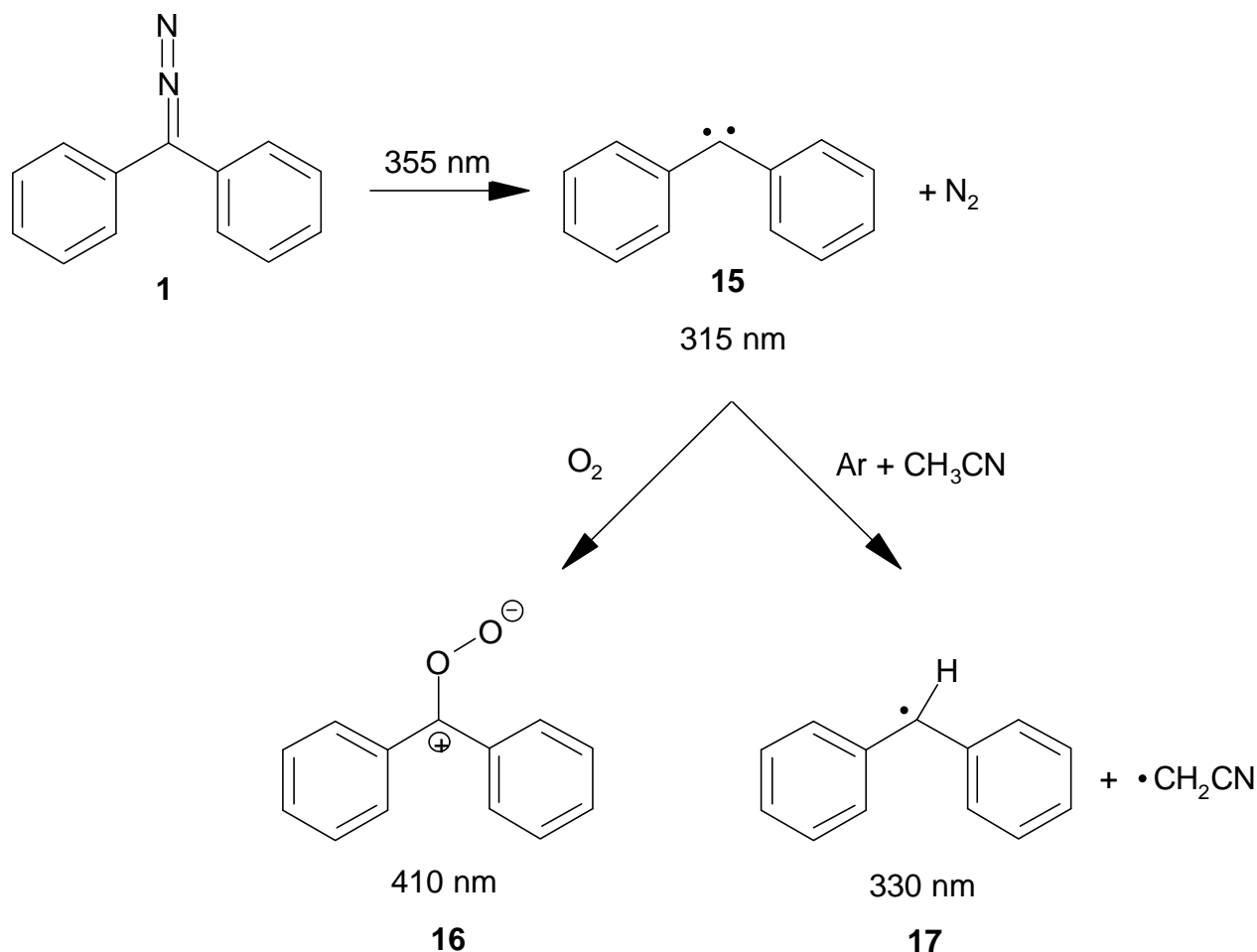


Abb. 20. LFP bei 355 nm mit dem Quanta Ray von Diphenyldiazomethan 1 mmol/l in CH_3CN spek.. Die Lösung war O_2 gesättigt und das Spektrum von 330-560 nm wurde mit 20 μs Zeitbasis bei 10 nm Auflösung aufgezeichnet.

Das in Abbildung 20 erkennbare Maximum bei 410 nm ist literaturbekannt und ein Vergleich mit der Quelle^[1] zeigte, daß es sich dabei um das Benzophenonoxid **16** handelt. Mit den vorhandenen Daten kann davon ausgegangen werden, daß hier der aus der Literatur^[1,16,17] bekannte Mechanismus für die Photolyse von Diphenyldiazomethan vorliegt.



Schema 1: Reaktionsmechanismus für die Photolyse von Diphenyldiazomethan bei argon- und sauerstoffgesättigter Lösung

Wird Diphenyldiazomethan mit Licht der Wellenlänge 355 nm belichtet, so bildet sich, wie in Schema 1, gezeigt durch Abspaltung von Stickstoff das Diphenylcarben **15**. Dieses hoch reaktive Molekül setzt sich in sauerstoffgesättigter Lösung zu dem Benzophenonoxid **16** um. In argongesättigter Lösung ist diese Reaktion nicht möglich und das Carben reagiert mit dem Lösungsmittel. In den durchgeführten Experimenten abstrahierte **15** ein Wasserstoffatom vom Lösungsmittel Acetonitril.

Da Diphenyldiazomethan bei Bestrahlung bei 355 nm photolysiert wird, hätte zwischen den Reaktionen der direkten Photolyse und den Reaktionen mit ¹O₂ nicht unterschieden werden können. Daher wurden die Arbeiten mit diesem ¹O₂-Abfänger nicht weitergeführt.

5.2.3. Diskussion Diphenyldiazomethan

Das Diphenyldiazomethan (DDM) sollte analog zu der Literatur^[1] bei 266 nm direkt und bei 590 nm durch die Sensibilisierung von $^3\text{O}_2$ umgesetzt werden. Durch apparative Probleme mußte aber zu 355 nm als Anregungswellenlänge für den Sensibilisator gewechselt werden. Obwohl bei 355 nm keine Absorption zu erkennen war, wurde die Verbindung auch ohne Sensibilisator zersetzt. Die Photolyse konnte in argon- und sauerstoffgesättigter Lösung untersucht werden. Dabei wurde die Photochemie wie in Schema 1 gezeigt beobachtet. In einer mit Sauerstoff gesättigten Lösung bildet sich durch Stickstoffabspaltung das Diphenylcarben **15**, das mit dem Sauerstoff zum Benzophenonoxid **16** weiterreagiert. Mit Argonspülung bildet sich ebenfalls das Diphenylcarben **15**, das ein Wasserstoffatom vom Lösungsmittel CH_3CN abstrahiert und damit zum Diphenylmethylradikal **17** reagiert. Der gefundene Reaktionsmechanismus wird dabei durch die Literatur^[1,16,17] gestützt. In der Literatur wurde das DDM bei einer geringeren Wellenlänge photolysiert, was aber den Mechanismus nicht verändern sollte, da die hier benutzten 355 nm immer noch in derselben Absorptionsbande liegen. Außerdem hätte sich eine veränderte Photochemie in einem der beiden Spektren durch eine Verschiebung der Absorptionsmaxima bemerkbar machen müssen. Das Absorptionsmaximum von dem Diphenylcarben **15** ist zwar verschoben, aber es konnte kein anderer Mechanismus oder ein anderes Intermediat gefunden werden, das mit den beobachteten Eigenschaften in Einklang zu bringen ist. Eine mögliche Sensibilisierung durch Benzophenon, was in der Lösung als Verunreinigung enthalten war, kann ausgeschlossen werden. Bei einer Sensibilisierung durch Benzophenon hätte dies im UV-Spektrum durch seine Absorption erkennbar sein müssen und die Reaktionskinetik hätte nicht so schnell sein dürfen.

Durch die beobachteten Reaktionen wäre ein Nachweis von $^1\text{O}_2$ mit DDM schwierig gewesen, da eine Unterscheidung zwischen den ablaufenden Reaktionen der direkten Photolyse und den mit Singulett-Sauerstoff nötig gewesen wäre.

Gegen eine weitere Fortführung der Experimente spricht auch die aufwendige Aufreinigung des Diphenyldiazomethans. Interessant wäre aber ein Experiment mit der Step/Scan-Anlage in CH_3CN , weil die N-N-Valenzschwingung in der Literatur^[18] mit 2030 cm^{-1} angegeben wird. Damit ist die Valenzschwingung der N-N-Doppelbindung von der Absorptionsbande des CH_3CN weiter entfernt, was Störungen durch das Lösungsmittel verkleinert.

5.3. Trimethylsilyldiazomethan

Nachdem Diphenyldiazomethan nicht als Abfänger für Singulett-Sauerstoff geeignet war, wurde ein neuer Abfänger mit geeigneten Eigenschaften gesucht. Dieser Abfänger sollte analog wie eigentlich für Diphenyldiazomethan vorgesehen bei 532 nm nicht absorbieren und bei einer niedrigeren Wellenlänge photolysiert werden können. Trimethylsilyldiazomethan kam, nachdem die Literatur^[19] keine Absorptionen für die Verbindung in diesem Bereich angab, in die engere Wahl.

5.3.1. UV-Vis-Spektrum

Die Literaturangaben und die Löslichkeit von Trimethylsilyldiazomethan wurde durch die Aufnahme eines UV-VIS-Spektrum überprüft (Abbildung 21). Da das Trimethylsilyldiazomethan als Lösung in Hexan gekauft wurde, konnte von dieser Lösung eine genau abgemessene Menge abgenommen und in CH₃CN gegeben werden.

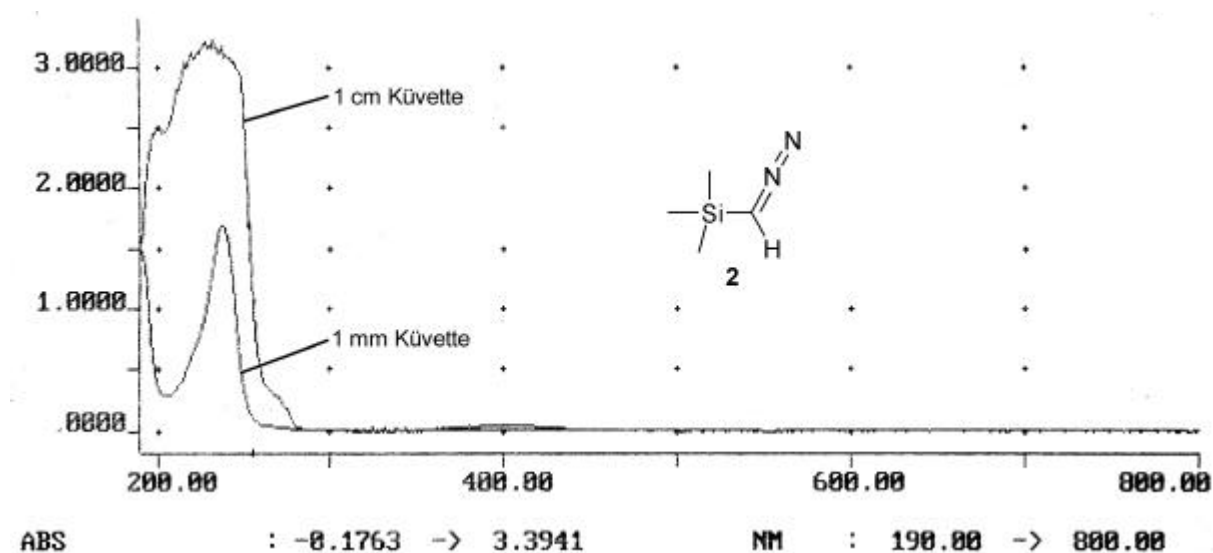


Abb. 21. Trimethylsilyldiazomethan aus Lösung mit Hexan 1 mmol/l in CH₃CN

Das Auflösen der Mischung aus Trimethylsilyldiazomethan und Hexan in CH₃CN stellte kein Problem dar, obwohl Hexan und CH₃CN miteinander nicht mischbar sind. Wahrscheinlich kann das damit erklärt werden, daß nur 0.5 Vol.-% Hexan in Acetonitril gelöst werden mußten. Das Spektrum zeigt, daß es zwar eine langgezogene Bande bei 400 nm, aber keine darüber gibt. In den spektroskopischen Experimenten wurde eine Lösung mit einer Konzentration benutzt, die zehnfach höher war, als in diesem Spektrum gezeigt. Auch bei diesen Konzentrationen sollte die Substanz nicht absorbieren, da in den LFP-Experimenten keine Photolyse der reinen Trimethylsilyldiazomethan-Lösungen beobachtet wurde.

5.3.2. LFP-Experimente

Die Untersuchungen wurden mit der in Kapitel 4.2 beschriebenen Versuchsanordnung und in CH_3CN spek. durchgeführt. Das Lösungsmittel war mit gereinigtem neuem Molsieb getrocknet worden, da sonst Spuren von Wasser die Diazoverbindung zersetzt hätten. Bei diesem Abfänger für Singulett-Sauerstoff können die durchgeführten Experimente in die nachfolgenden drei Teile gegliedert werden.

5.3.2.1. Bengalrosa Dinatriumsalz

Für Messungen mit dieser Verbindung wurden Lösungen in CH_3CN hergestellt, die bei 532 nm eine Extinktion von 0.3 hatten, was bei einer Schichtdicke von 1 cm einer Konzentration von $10 \mu\text{mol/l}$ entspricht. Die Lösung wurde mit Argon sowie Sauerstoff gespült und mit Laserpulsen bei 532 nm belichtet.

Bei Argonspülung wurde das in Abbildung 22 dargestellte Spektrum aufgenommen.

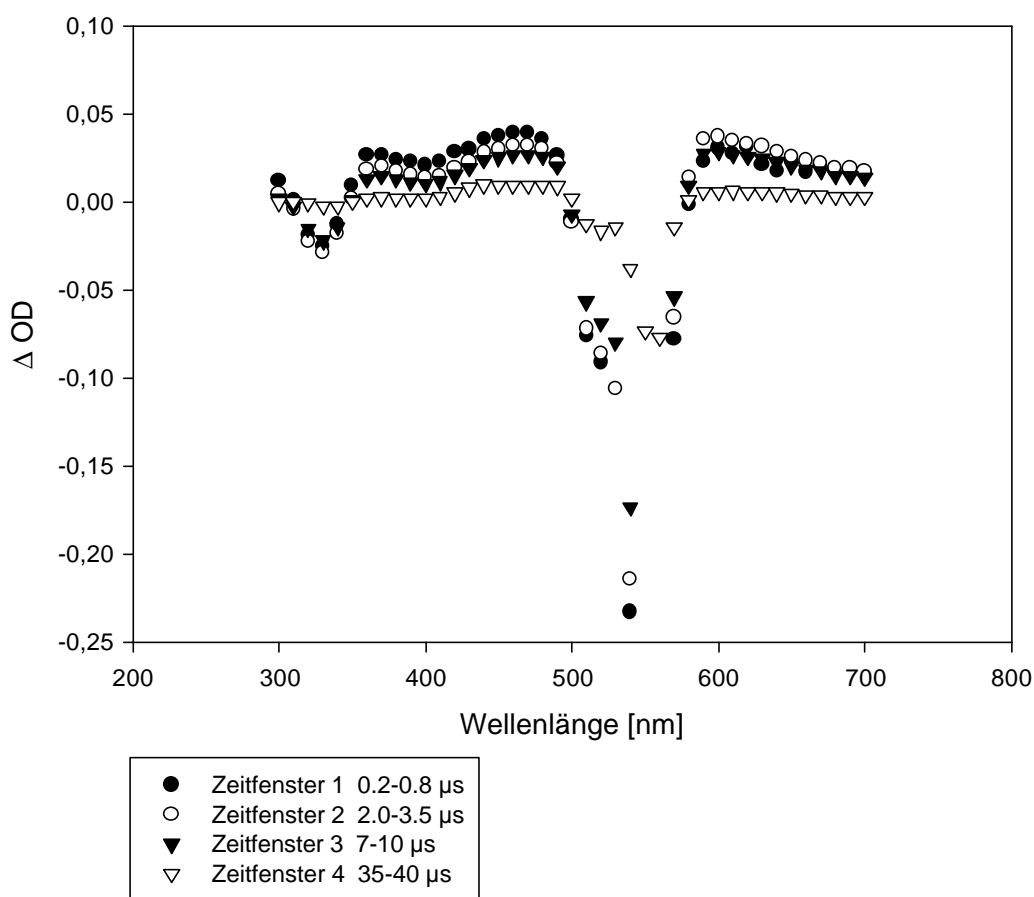


Abb. 22. LFP bei 532 nm mit dem Quanta Ray von Bengalrosa B $10 \mu\text{mol/l}$ CH_3CN spek. über Molsieb 3 \AA getrocknet und mit Argon gespült. Das Spektrum wurde mit $5 \mu\text{s}$ Zeitbasis von 270-700 nm aufgezeichnet.

Abgesehen von den Störungen von 500-600 nm durch die Eigenabsorption und vor allem der Fluoreszenz des Bengalrosas, sind in dem Spektrum zwei starke Veränderungen der optischen Dichte zu beobachten. Bei 330 nm sinkt die Absorption der Probe und bei 470 nm steigt sie. Das Absinken der Absorption ist wahrscheinlich auf eine Art „bleaching and recovery“ der Substanz zurückzuführen, da bei dieser Wellenlänge eine geringe Absorption von Bengalrosa vorliegt. Dagegen weist die gestiegene Absorption bei 470 nm auf einen Transienten hin, der sich mit der Zeit wieder abbaut. Bei diesem Transienten handelt es sich um den Triplett-Zustand des Bengalrosas, was sich durch einen Vergleich mit der Literatur^[20] zeigte. In der Literatur ist das Maximum des Bengalrosa Triplett-Zustandes mit 450 nm in Propanol angegeben. Um die Lebensdauer des Zustandes zu messen wurde eine einzelne Spur bei 470 nm aufgenommen.

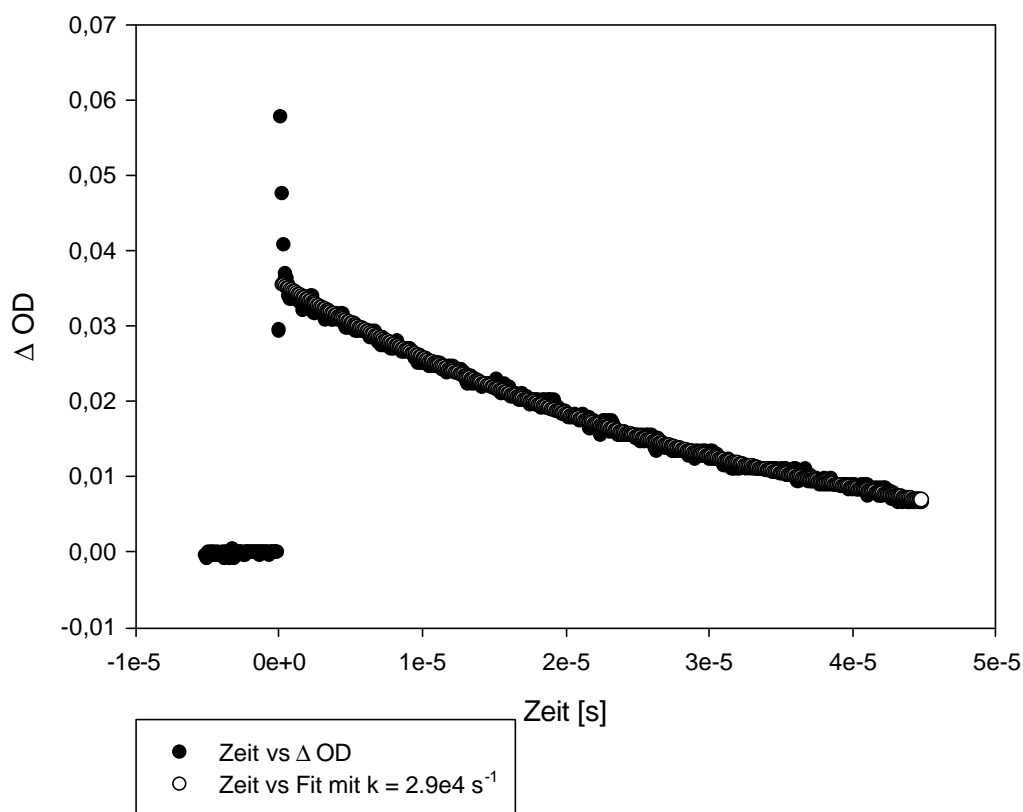


Abb. 23. LFP bei 532 nm mit dem Quanta Ray von Bengalrosa B 10 $\mu\text{mol/l}$ in CH_3CN spek. über Molsieb 3 \AA getrocknet und mit Argon gespült. Aufgezeichnet wurde die Spur mit 5 μs Zeitbasis bei 470 nm.

Aus der gezeigten Spur wurde die Geschwindigkeitskonstante des Triplett-Intersystem-Crossings mit $2,9 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ bestimmt. In der Literatur^[20] findet sich für diesen Abbau in Propanol und bei gleich hoher Konzentration ein Wert von $\sim 2,1 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$. Die Differenz

zwischen beiden Werten wird durch das andere Lösungsmittel begründet sein.

Mit Sauerstoff-Spülung wurde der Triplett-Zustand des Bengalrosas gut gequencht, was in der aufgenommenen Spur (Abbildung 24) deutlich wird.

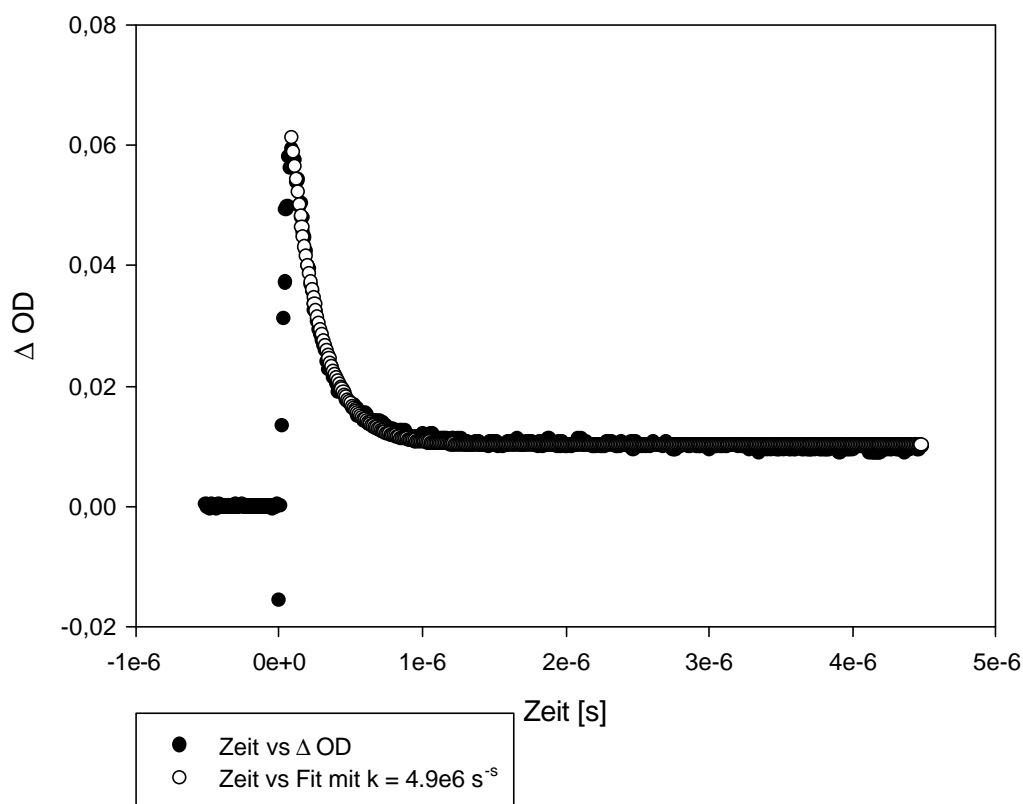


Abb. 24. LFP bei 532 nm mit dem Quanta Ray von Bengalrosa B $10 \mu\text{mol/l}$ in CH_3CN spek. über Molsieb 3 \AA getrocknet und mit Sauerstoff gespült. Die Spur bei 470 nm wurde mit $0.5 \mu\text{s}$ Zeitbasis aufgenommen.

Die Auswertung der aufgenommenen Spur ergab für den gleichen Abbau mit O_2 -Spülung eine Geschwindigkeitskonstante von $4.9 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$. Darüberhinaus kann durch einen Vergleich mit der Spur bei Argon-Spülung ein weiterer angeregter Zustand erkannt werden, der mit Sauerstoff gequencht werden kann oder bei Anwesenheit von Sauerstoff nicht entsteht. Bei Argonspülung zeigt die Spur zu Anfang einen scharfen Peak, der erst auf Reste von Sauerstoff zurückgeführt wurde. Durch weitere Experimente zeigte sich, daß dies nicht der Fall war, sondern daß dieser Peak bei 1 Vol-% Sauerstoff im Spülgas verschwindet (Abbildung 25).

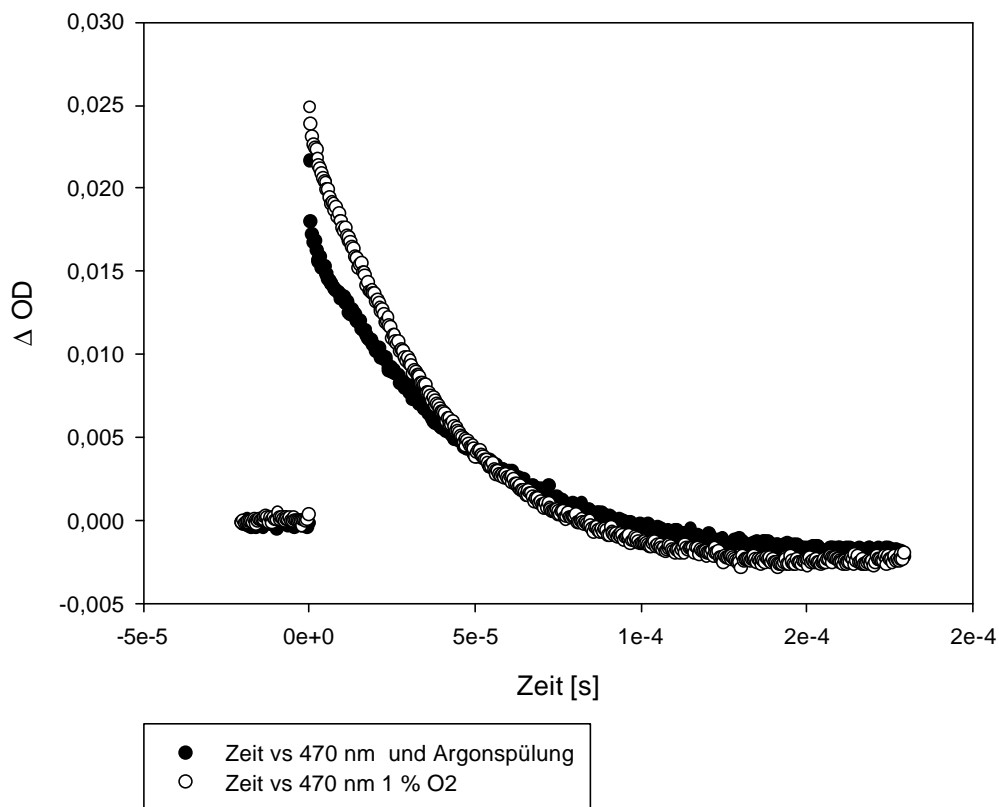


Abb. 25. Vergleich von 2 Spuren bei 470 nm erzeugt mit LFP bei 532 nm und dem Infinity bei 600 mJ Pumpenergie von Bengalrosa B E = 0.315 und 10 mM Trimethylsilyldiazomethan. Beides in CH₃CN spek., das über Molsieb 3 Å getrocknet wurde. Aufgezeichnet mit 20 μs Zeitbasis und 12 Mittlungen.

An diesem Diagramm wird deutlich, daß sich unter Argon die optische Dichte zuerst schlagartig und dann langsam ändert. Mit 1 Vol.-% Sauerstoff fällt die ΔOD zwar etwas schneller, $2.7 \cdot 10^4$ gegenüber $2.3 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$, aber insgesamt gleichmäßiger ab. Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten konnte nicht gefunden werden.

5.3.2.2. Bengalrosa Dinatriumsalz und Trimethylsilyldiazomethan

Auch bei Mischungen aus ¹O₂-Sensibilisator und Abfänger wurde die Photochemie bei Argon- und Sauerstoffspülung untersucht. Trimethylsilyldiazomethan wurde in diesen Experimenten in einer Konzentration von 10 mM eingesetzt, was sich bei Voruntersuchungen als die optimale Menge erwies. Bei Argonspülung zeigte sich wie erwartet keine Änderung des Spektrums (Abbildung 26).

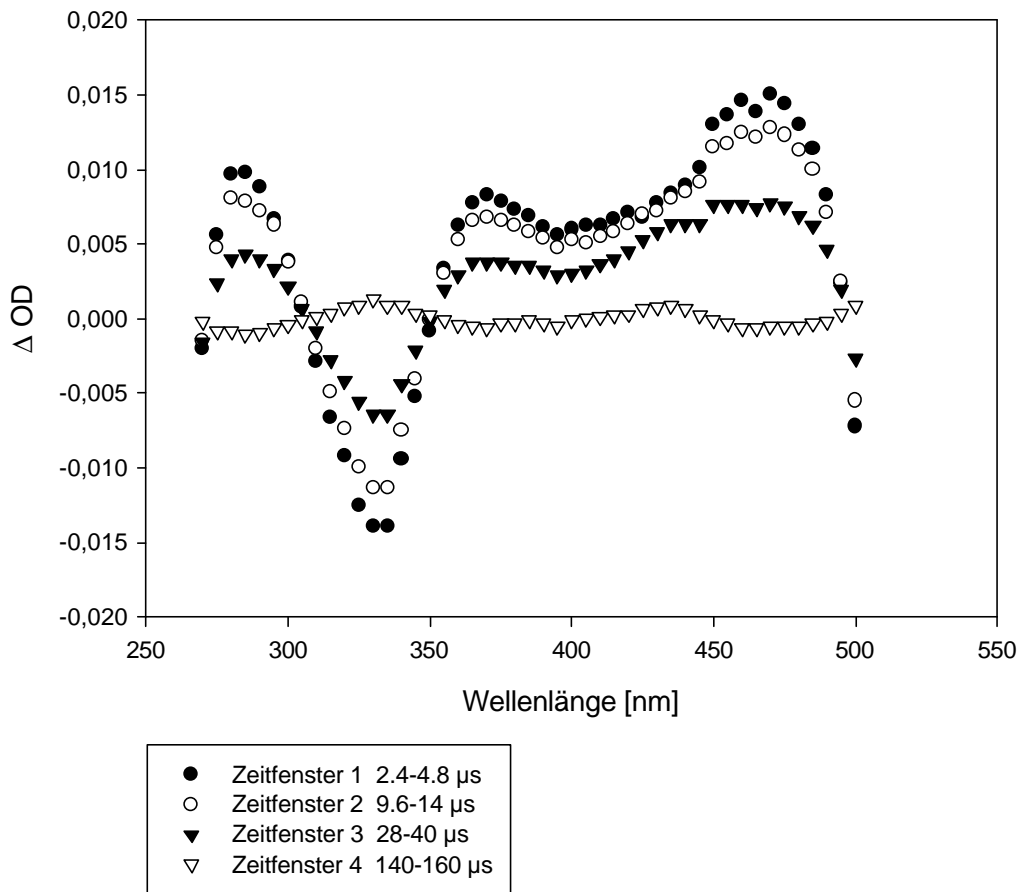


Abb. 26. LFP bei 532 nm mit dem Infinity 600 mJ Pumpenergie von Bengalrosa B mit $E = 0.315$ bei 532 nm und 0.2 mM Trimethylsilyldiazomethan in CH_3CN . Das Lösungsmittel wurde über Molsieb 3 Å getrocknet und mit Argon gespült. Aufgezeichnet wurde das Spektrum mit 20 μs Zeitbasis von 270-500 nm bei 5 nm Auflösung und 5-fach gemittelt.

Das Spektrum zeigt gegenüber dem ohne Trimethylsilyldiazomethan keinen Hinweis, der auf eine Reaktion hindeutet. Allerdings ist die Konzentration bei diesem Spektrum wesentlich geringer, was mögliche Änderungen der optischen Dichte sehr klein machen würde. Deswegen wurde danach noch eine Spur bei der normalen Konzentration und 470 nm aufgenommen, die in Abbildung 27 gezeigt ist.

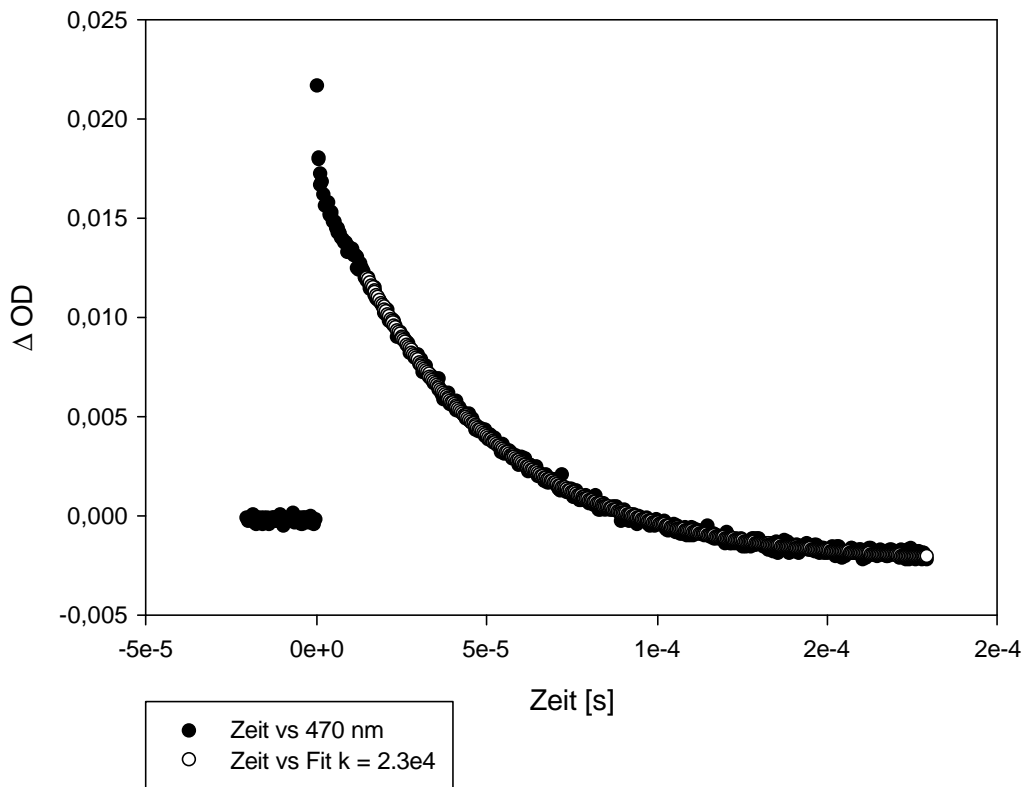


Abb. 27. LFP bei 532 nm mit dem Infinity bei 600 mJ Pumpenergie von Bengalrosa B mit $E = 0.315$ bei 532 nm und 10 mM Trimethylsilyldiazomethan in CH_3CN spek. über Molsieb 3 \AA getrocknet und mit Argon gespült. Gemessen wurde die Spur bei 470 nm mit $20 \mu\text{s}$ Zeitbasis und es wurde 12-fach gemittelt.

Wurde mit Sauerstoff gespült, trat im Vergleich zu der Lösung, die nur den Sensibilisator enthielt, eine entscheidende Änderung auf. Es entstand ein kurzlebiger Transient bei 350 nm, der in Abbildung 28 gut erkennbar ist.

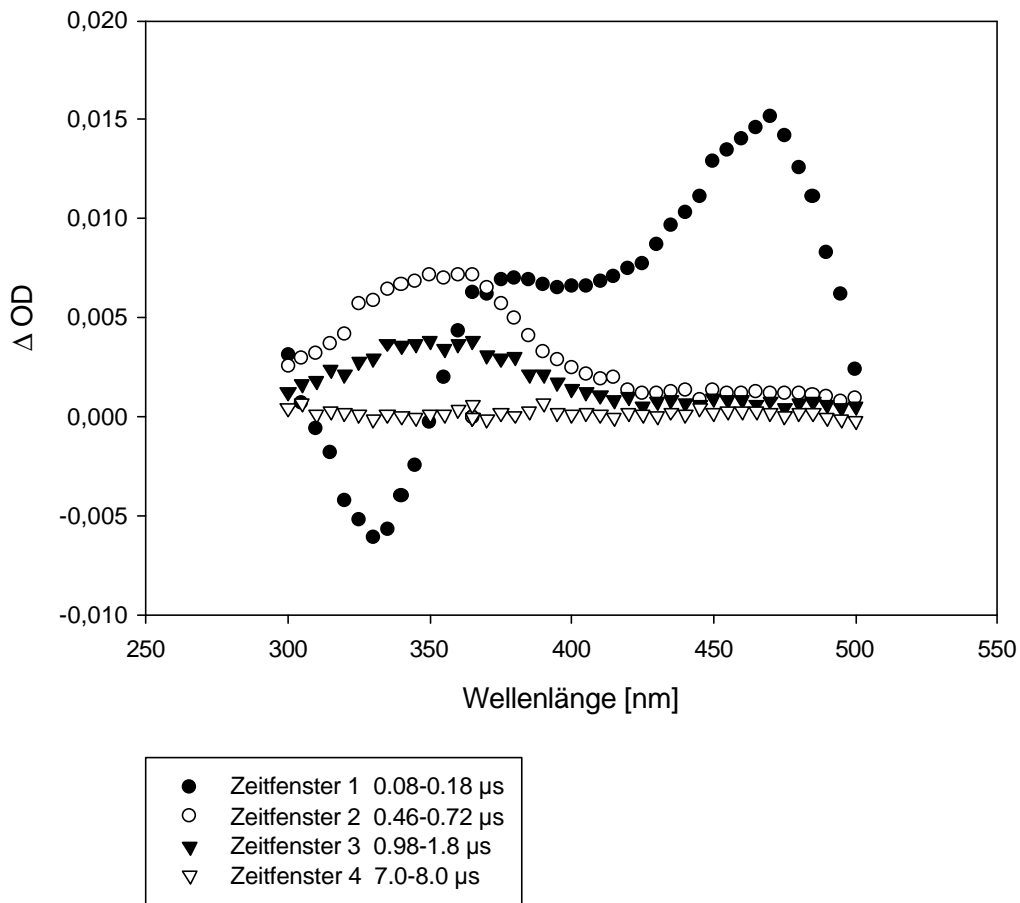


Abb. 28. LFP bei 532 nm mit dem Quanta Ray von Bengalrosa mit $E = 0.3$ bei 532 nm und 10 mM Trimethylsilyldiazomethan in CH_3CN spek.. Das Lösungsmittel war über Molsieb 3 \AA getrocknet und mit O_2 ges.. Das Spektrum wurde mit $1 \mu\text{s}$ Zeitbasis und von 300-500 nm mit 5 nm Auflösung gemessen.

Der Transient wurde dabei indirekt durch das angeregte Bengalrosa gebildet. Das zuerst vorliegende Bengalrosa in dem angeregten Zustand erzeugte ein weiteres angeregtes Molekül, das mit dem Trimethylsilyldiazomethan reagierte. Die Beteiligung des angeregten Bengalrosas wird an dem folgenden Diagramm deutlich.

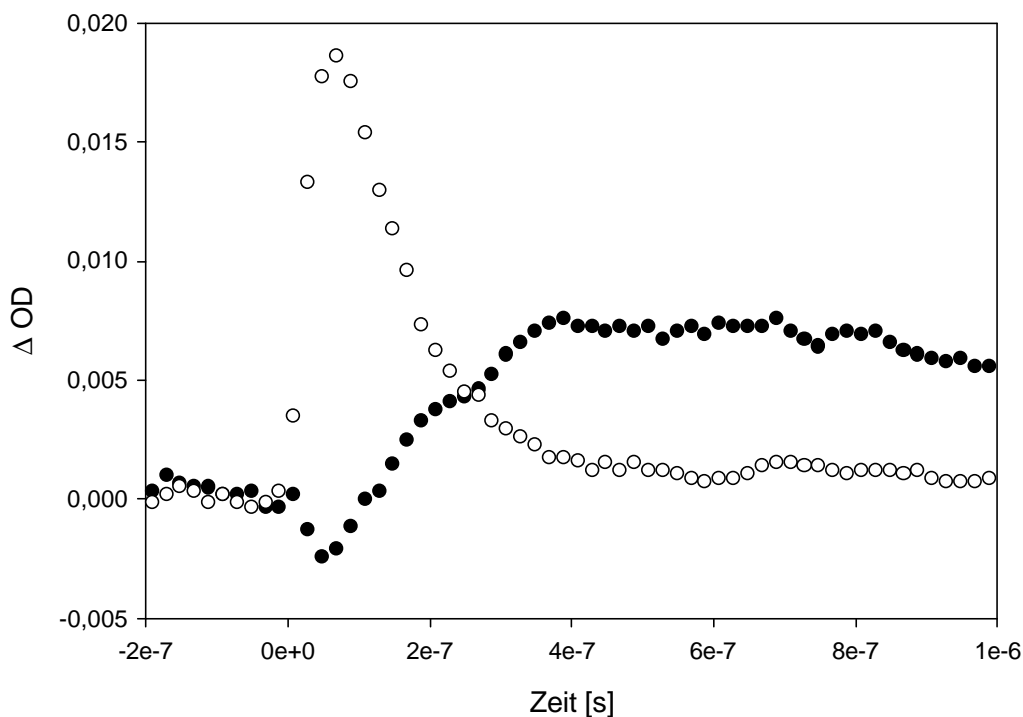


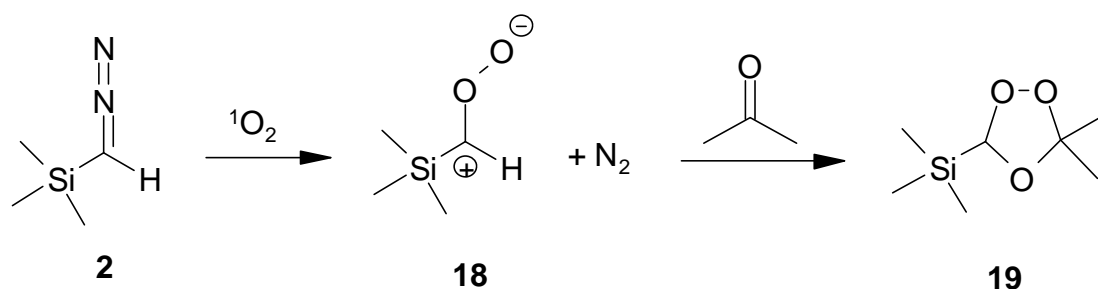
Abb. 29. LFP bei 532 nm mit dem Quanta Ray von Bengalrosa B mit $E = 0.3$ bei 532 nm und 10 mM Trimethylsilyldiazomethan in CH_3CN spek., das über Molsieb 3 \AA getrocknet war. Mit O_2 ges. und mit $1 \mu\text{s}$ Zeitbasis aufgezeichnet.

Weiß Kreise: Zerfall bei $\lambda = 470 \text{ nm}$

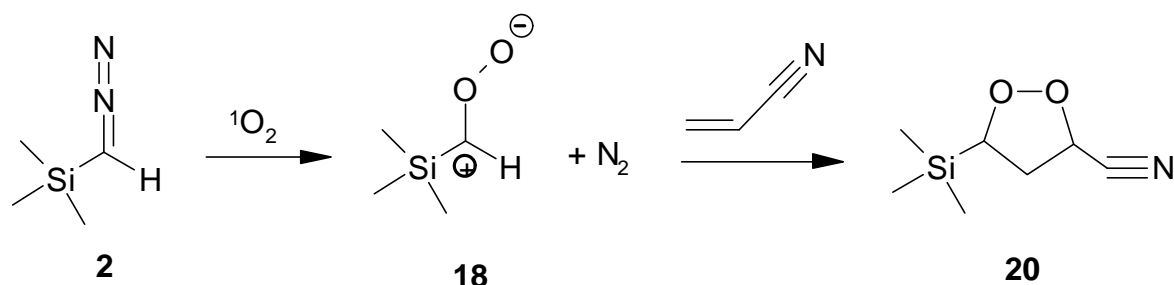
Schwarze Kreise: Spur bei $\lambda = 350 \text{ nm}$.

In der Zusammenstellung der Daten in Abbildung 29 wird deutlich, daß zuerst das Triplet von Bengalrosa zerfallen muß, damit sich der Transient bei 350 nm bildet. Bei dem durch das angeregte Bengalrosa erzeugte Molekül wird es sich um Singulett-Sauerstoff handeln, da ohne Sauerstoffspülung keine Reaktion stattfindet. Eine Reaktion des Sauerstoffs mit dem Bengalrosa zu einem Intermediat, das dann mit der Diazoverbindung reagiert, ist auch auszuschließen, da mit Sauerstoffspülung offensichtlich nur das Triplet von Bengalrosa gequench wird und keine Reaktion erfolgt. Die Geschwindigkeitskonstanten für das Wachstum und den Zerfall des Transienten konnten mit $k_{\text{Wachstum}} = 5.3 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ sowie $k_{\text{Zerfall}} = 7.2 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ bestimmt werden.

Um einen Hinweis auf die Struktur des Transienten zu erhalten wurden Abfangexperimente mit Aceton bis zu Konzentrationen von 6 Vol-% durchgeführt, mit dem ein eventuell vorhandenes Carbonyloxid in der gezeigten Weise reagiert hätte.

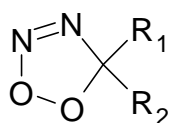


Leider konnte keine Änderung der Wachstums- und Zerfallgeschwindigkeit beobachtet werden. Durch den schnellen Zerfall des Transienten wäre es aber auch möglich gewesen, daß das Aceton zum Abfangen des Intermediates nicht reaktiv genug gewesen ist. Aus diesem Grund wurde versucht, den Transienten mit Acrylnitril nach folgendem Mechanismus abzufangen.



Die Zugabe von Acrylnitril veränderte die Geschwindigkeit für Wachstum und Zerfall nicht. Zusammenfassend deuten beide Abfangexperimente darauf hin, daß kein Carbonyloxid gebildet worden ist.

In der Literatur^[21] wird bei derartigen Reaktionen der folgende 5-Ring postuliert:



21

Daher wurde versucht, mit der Time-Dependent Methode^[22] des Programmpaketes Gaussian98^[23] die UV-Absorptionen dieser Verbindung zu berechnen. Die Rechnungen wurden mit den Dichtefunktionalmethoden Blyp sowie B3lyp und dem Basissatz 6-31+G* durchgeführt. Bei zusätzlich durchgeführten Vergleichsrechnungen zeigten sich Differenzen zwischen berechneten und gemessenen Werten, die besonders bei der B3lyp-Methode zu Abweichungen von bis zu 60 nm führten. Außerdem sind für die Vergleichsrechnungen gemessene UV-Spektren über einen Spektralbereich von 200 – 600 nm nötig, die nicht immer

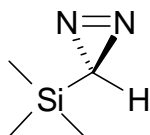
einfach zu finden sind.

Aufgrund dieser Schwierigkeiten konnte bisher noch kein Verfahren ermittelt werden, mit dem das UV-Spektrum derartiger Verbindungen berechnet werden konnte.

Die Struktur des Transienten konnte daher bis zum Verfassen dieser Arbeit noch nicht eindeutig bestimmt werden.

5.3.2.3. Trimethylsilyldiazomethan

Obwohl keine Absorption der Substanz bei 532 nm bekannt ist, wurde zur Vorsicht eine LFP-Messung von Trimethylsilyldiazomethan mit Argon- und Sauerstoffspülung durchgeführt. In Argon zeigte sich dabei, wie zu erwarten, kein Transient und keine Änderung der optischen Dichte. Diese Messung wurde mit Hinblick auf eine mögliche Umlagerung der Diazoverbindung zum Diazirin **22** durchgeführt.



22

Mit Sauerstoffspülung änderte sich die optische Dichte ebenfalls nicht und es konnte die folgende Spur bei 350 nm (Abbildung 30) aufgenommen werden.

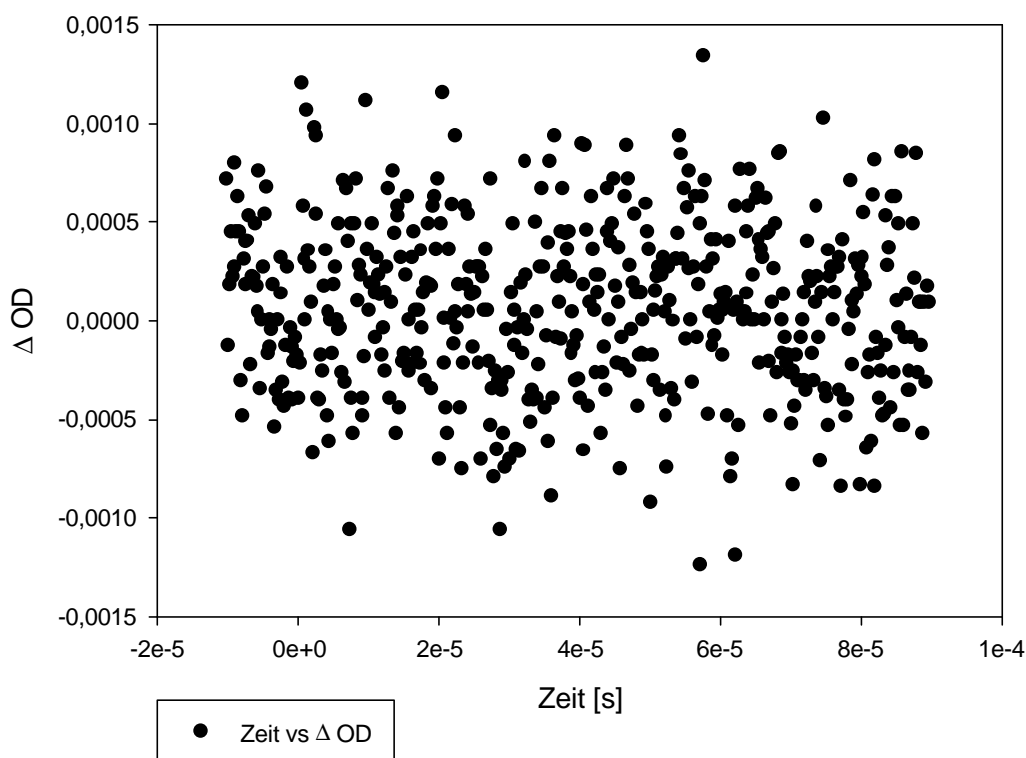


Abb. 30. LFP bei 532 nm mit dem Infinity bei 600 mJ Pumpenergie von Trimethylsilyldiazomethan 10 mM in CH_3CN spek., das über Molsieb getrocknet und mit O_2 ges. war. Die Spur bei 350 nm wurde mit einer Zeitbasis von 10 μs aufgezeichnet und 18-fach gemittelt.

Auf eine Darstellung einer Spur mit Argonspülung wird verzichtet, weil die Spuren identisches Rauschen zeigen.

5.3.3. Step/Scan-Experimente

Prinzipiell sind die Step/Scan-Experimente mit den LFP-Messungen verwandt, denn bei beiden Verfahren werden Prozesse zeitaufgelöst im IR bzw. UV-Vis untersucht. In der Praxis unterscheiden sich die beiden Verfahren sehr stark. So wurde die Konzentration des Bengalrosas auf 100 $\mu\text{mol/l}$ erhöht, weil die Schichtdicke der Step/Scan-Küvette sehr klein ist. Außerdem baute sich die Diazoverbindung in dem Flow-System ab, was Maßnahmen zu Stabilisierung erforderte, die in Kapitel 7.4 beschrieben sind.

Die letzten beiden Messungen, Trimethylsilyldiazomethan mit Sauerstoff-/Stickstoff-Spülung, sind mit dem neuen Aufbau durchgeführt worden, der in Abschnitt 7.5 beschrieben worden ist. Gravierende Abweichungen durch den Umbau sind aber nicht zu erwarten, da die Anlage mit Hilfe einer bekannten Substanz wieder einjustiert wurde.

Gezeigt werden in allen Experimenten Differenzabsorptionsspektren. Die einzelnen Spektren besitzen durch Mittelung eine effektive Zeitauflösung von 500 ns.

In allen Messungen konnten leider keine Transienten gefunden werden. Trotzdem sind Rechnungen von Molekülen durchgeführt worden, die bei den Reaktionen hätten entstehen können. Auf diese Rechnungen kann dann zurückgegriffen werden, wenn durch verbesserte Messungen Transienten gefunden werden können.

5.3.3.1. Bengalrosa und Trimethylsilyldiazomethan

Die Photochemie wurde in diesem System in argon- und sauerstoffgesättigter Lösung bei Bestrahlung mit Laserpulsen von 532 nm untersucht. Außerdem wurden regelmäßig Kontrollmessungen durchgeführt, mit denen die Konzentration der Diazoverbindung überprüft wurde. Die Messungen wurden im Rapid/Scan-Modus aufgenommen und besitzen daher keine hohe Zeitauflösung.

Zuerst wurden die Spektren zur Überprüfung der Konzentration ausgewertet, da aus diesen die verschwindenden Absorptionen des Trimethylsilyldiazomethans und die entstehenden Banden der Produkte erkannt werden konnten (Abbildung 31).

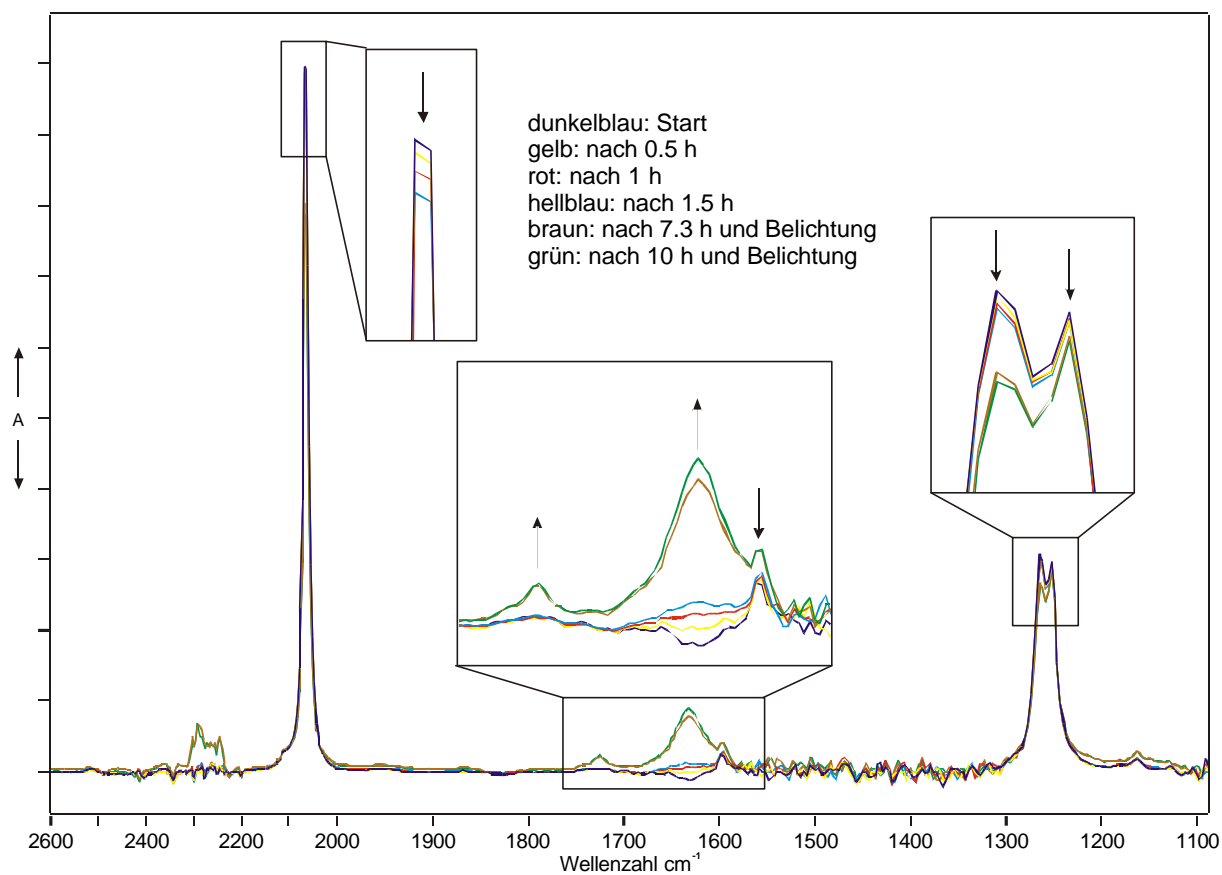


Abb. 31. Spektren von Bengalrosa 100 $\mu\text{mol/l}$ und 10 mmol/l Trimethylsilyldiazomethan in CH_3CN spek. über Molsieb getrocknet

Durch Vergleich der Spektren können 6 Banden erkannt werden, die sich verändern. Vier von den Banden, 2066, 1596, 1263 und 1252 cm^{-1} , verkleinern sich und konnten mit Hilfe von Spektren von reinem Trimethylsilyldiazomethan und der Literatur^[24] der Diazoverbindung zugeordnet werden. Die sehr starke Bande bei 2066 cm^{-1} wird dabei durch die Valenzschwingung der N-N-Doppelbindung erzeugt. Die übrigen Banden bei 1726 sowie 1633 cm^{-1} zeigen dagegen ein Wachstum. Die Bande bei 1726 cm^{-1} wird wahrscheinlich durch ein Zerfallsprodukt der Diazoverbindung gebildet. Eine eindeutige Zuordnung für diese Bande konnte bis zum Zeitpunkt des Verfassens dieser Arbeit nicht erbracht werden. Dagegen konnte die Bande bei 1633 cm^{-1} durch Vergleiche mit Messungen, die in nicht getrocknetem CH_3CN durchgeführt wurden, einem Aggregat von CH_3CN mit Wasser zugeordnet werden.

In den zeitaufgelösten IR-Spektren wurde zuerst nach den Banden der Diazoverbindung und des Zerfallsproduktes gesucht. In der Messung, in der mit Sauerstoff gespült wurde (Abbildung 32), konnte nur das Verschwinden der Bande bei 2066 cm^{-1} einwandfrei gezeigt werden. Allerdings konnte keine Kinetik des Verschwindens der Bande beobachtet werden, da die Diazoverbindung zu schnell umgesetzt wurde. Möglicherweise war auch die Bande bei 1596 cm^{-1} sichtbar, wenn auch ohne eine Zerfallskinetik dieser Bande. Eine genaue Aussage ist aber nicht möglich, weil die 1596 cm^{-1} sehr nahe an einer Lösungsmittelabsorption liegen, die eine Messung in der Umgebung dieses Bereiches unmöglich macht. Eine Überprüfung, ob an dieser Stelle wirklich ein Signal liegt, müßte durch eine weitere Messung mit geringerer Schichtdicke überprüft werden. Ein Wechsel des Lösungsmittels scheidet aus, da die nötige Absorption von Bengalrosa in einem für die Anlage geeigneten Lösungsmittel nur in Acetonitril hergestellt werden kann. Eine Bande im Bereich von 1726 cm^{-1} war in dieser Messung nicht sichtbar, aber bei der Messung mit Argonspülung.

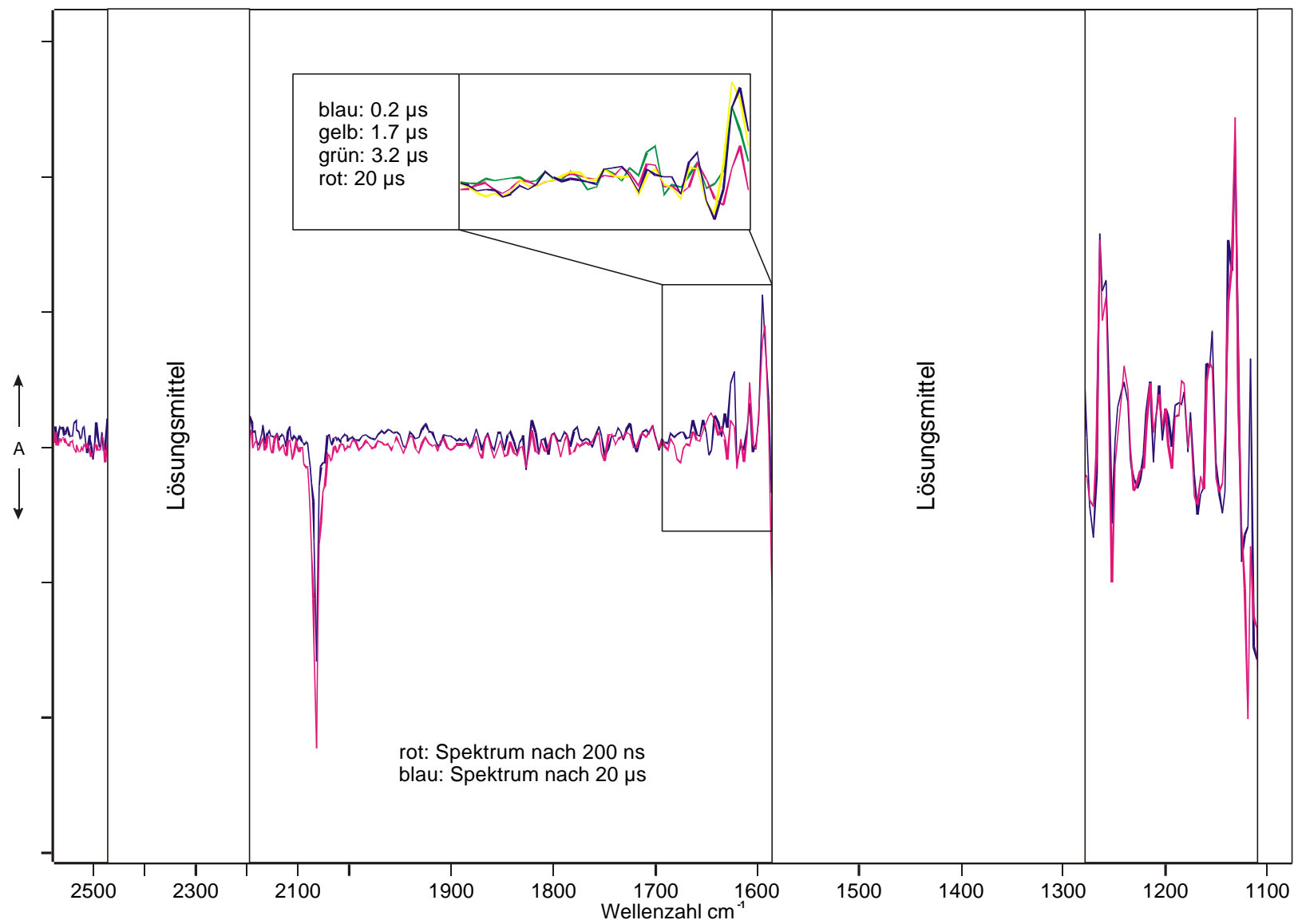


Abb. 32. Step/Scan-Messung von Bengalrosa 100 $\mu\text{mol/l}$ und 10 mmol/l Trimethylsilyldiazomethan in CH_3CN spek. unter Sauerstoffspülung

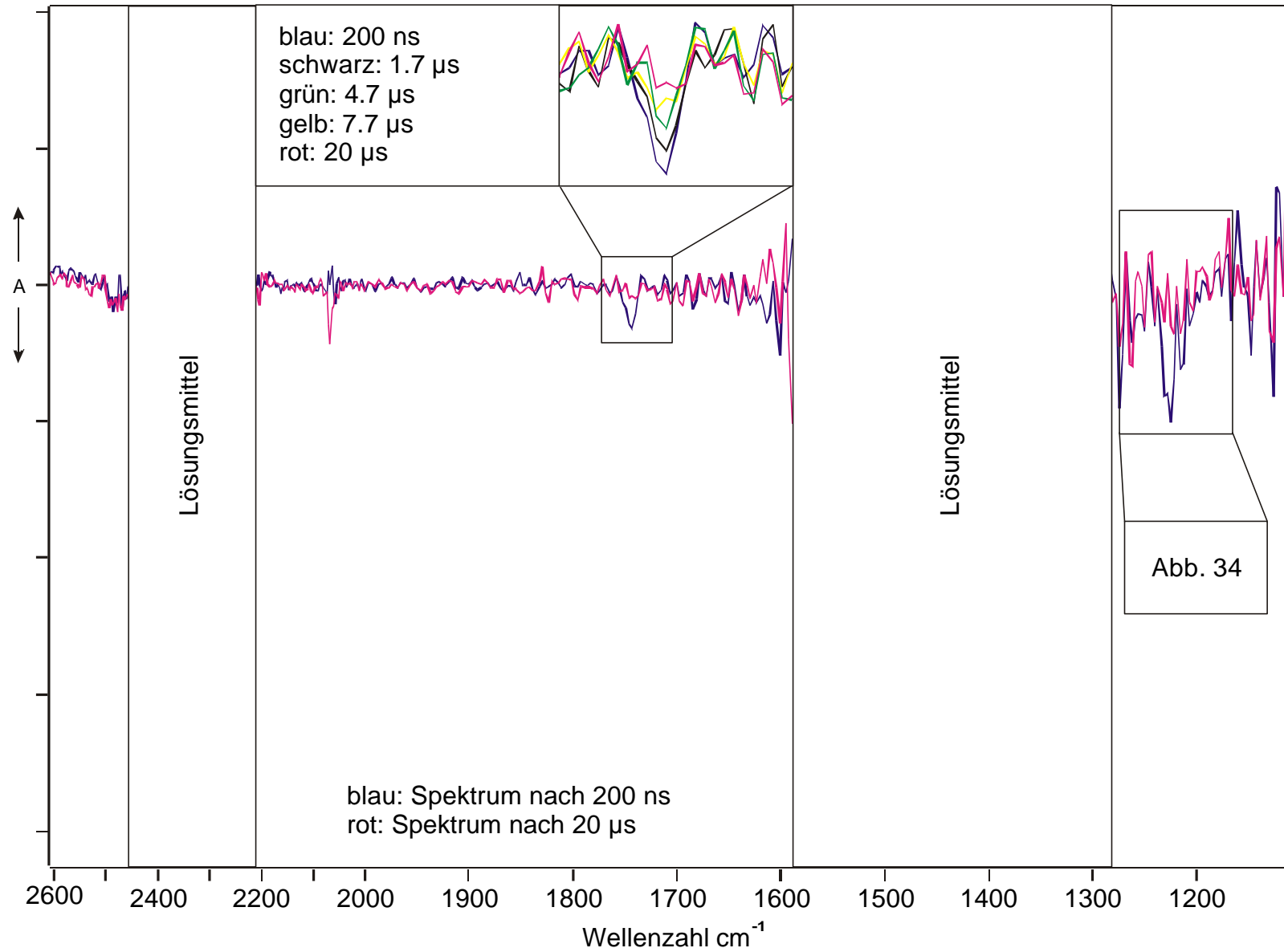


Abb. 33. Step/Scan-Messung von Bengalrosa 100 $\mu\text{mol/l}$ und 10 mmol/l Trimethylsilyldiazomethan in CH_3CN spek. unter Argonspülung

In Abbildung 32 zeigt die Vergrößerung das zeitliche Verhalten des Peaks bei 1596 cm^{-1} . Anhand dieser Zusammenstellung wird deutlich, daß das Signal an dieser Stelle durch die benachbarten Störungen des Lösungsmittels in diesem Bereich stark verfälscht wird und somit eine eindeutige Zuordnung nicht möglich ist. Zusätzlich ist in dieser Darstellung eine Verringerung der Absorption bei 1678 cm^{-1} zu erkennen, da das erste Spektrum in diesem Bereich eine höhere Absorption anzeigt. Zurückzuführen ist die niedrigere Absorption wahrscheinlich auf die Störung durch den Laserpuls in den frühen Zeitabschnitten oder eine schlechte Referenz für die zeitaufgelöste Messung. Um dieses Signal eindeutig als Störung zu interpretieren, sollte aber noch eine weitere Messung angefertigt werden.

Mit Argonspülung (Abbildung 33) zeigte sich bei 2068 cm^{-1} ebenfalls ein Abbau, der aber wesentlich kleiner war als der in sauerstoffgesättigter Lösung. Bei 1744 sowie 1227 cm^{-1} zeigte sich ein Verschwinden einer Absorption, die sich nach 10 bzw. $13\text{ }\mu\text{s}$ zurückgebildet hatte. Die Kinetik der Bande bei 1744 cm^{-1} ist in der Vergrößerung in Abbildung 33 gezeigt. Durch einen Vergleich mit den nichtzeitaufgelösten Spektren kann dieses Verschwinden und Wiedererscheinen mit der Bande bei 1726 cm^{-1} in Verbindung gebracht werden. Die Bande liegt zwar in den Step/Scan-Messungen nicht genau an dergleichen Stelle, ein Versatz um die 18 Wellenzahlen ist durchaus möglich oder es handelt sich in den Step/Scan-Messungen um eine andere Verbindung, die leicht verschoben absorbiert und dessen Absorption durch die bei 1726 cm^{-1} überdeckt wird. Eine entsprechende Bande ist in den sauerstoffgespülten Messungen nicht vorhanden, weil sich das die Bande bei 1726 cm^{-1} erzeugende Produkt erst durch das Belichten während der sauerstoffgespülten Messung bilden mußte. Eine passende Absorption für die Bande bei 1227 cm^{-1} zu finden war schwierig, da Trimethylsilyldiazomethan an dieser Stelle nicht absorbiert und Bengalrosa in der eingesetzten Konzentration im IR keine deutlichen Absorptionen zeigt. Außerdem neigt Bengalrosa dazu in der Küvette auszufallen, was zu starken Störungen führt.

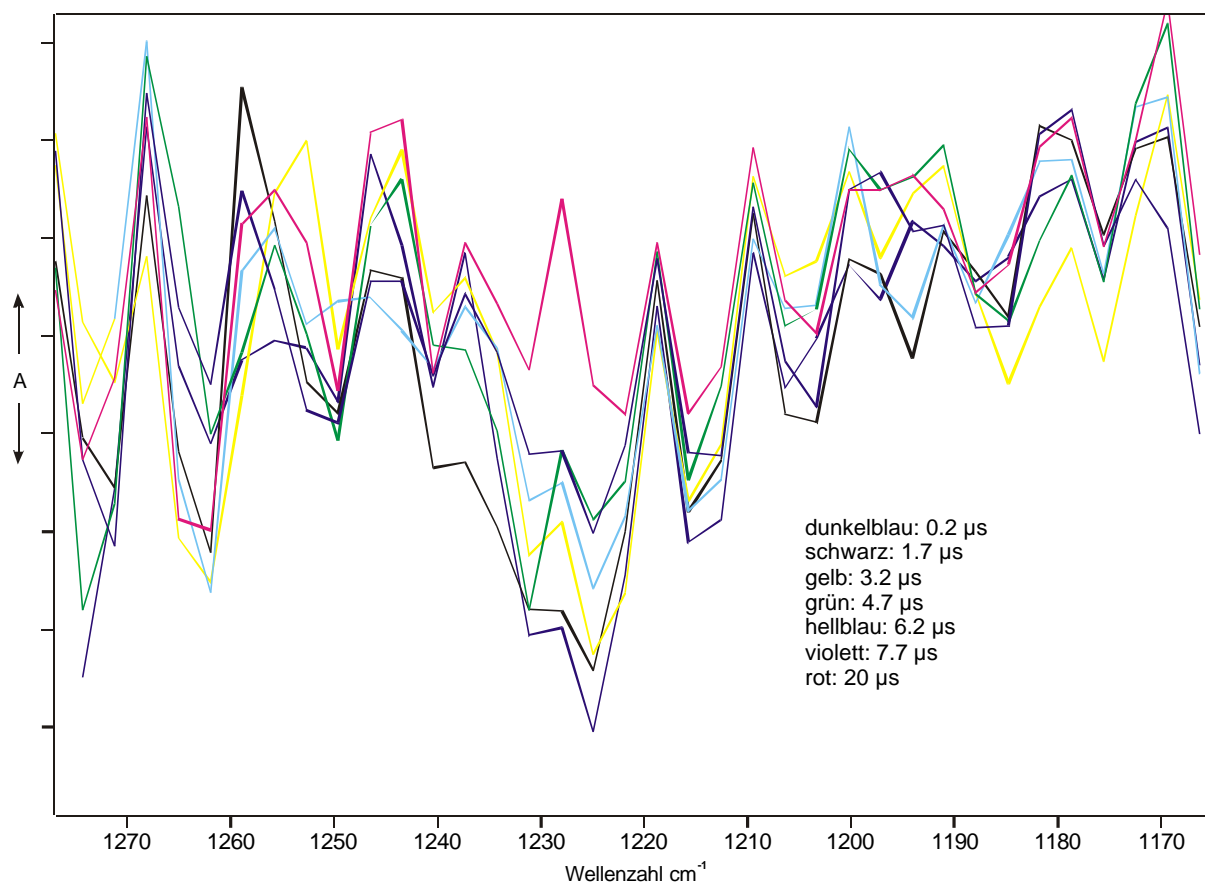


Abb. 34. Vergrößerung der Bereichs aus Abbildung 33 bei 1227 cm^{-1}

Nach genauer Prüfung wurde aber eine kleine Bande von Bengalrosa gefunden, die genau der angegebenen Wellenzahl entspricht. Bei einer Belichtung mit einem Laserpuls bei 532 nm verschwindet fast die gesamte Absorption an dieser Stelle. Das Verschwinden und Wiedererscheinen der Absorption (Abbildung 34) wurde zuerst für den Übergang von Bengalrosa in den Triplett-Zustand und die anschließende Relaxation in den Grundzustand gehalten. Ein Vergleich mit der aus den LFP-Messungen gewonnenen Kinetik zeigte, daß das Triplett des Bengalrosas eine wesentlich längere Lebensdauer hat als dieses Bande. Ein weiterer Vergleich mit den LFP-Experimenten ließ den Sprung in den argongespülten Messungen, der zuerst auf eine Sauerstoff-Verunreinigung zurückgeführt wurde, als geeignetes Gegenstück der IR-Absorption im UV erscheinen. Die Lebenszeiten beider Signale können zwar nicht direkt verglichen werden, da das Signal im UV durch den Triplett-Zustand überlagert wird, von der Größenordnung können die Signale aber korreliert werden. Bei diesem Signal ist aber zu beachten, daß es sich in einem Bereich befindet in dem das Lösungsmittel stärker absorbiert als in dem Wellenzahlabschnitt von $2200\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$. Das Spektrum des Lösungsmittels CH_3CN ist in Abbildung 38 gezeigt. Durch die stärkere Absorption können Störungen entstehen, die möglicherweise eine ähnliche Form wie dieses

Signal haben können.

Ein Umsatz der Diazoverbindung war anhand des Verschwindens der Bande bei 2066 cm^{-1} bei Argon- und Sauerstoffspülung zu beobachten, was nicht auf die Bildung von $^1\text{O}_2$, sondern auf Photolyse schließen lässt. Durch einen direkten Vergleich in Abbildung 35 wird deutlich, daß der Umsatz mit Sauerstoffspülung wesentlich größer wird.

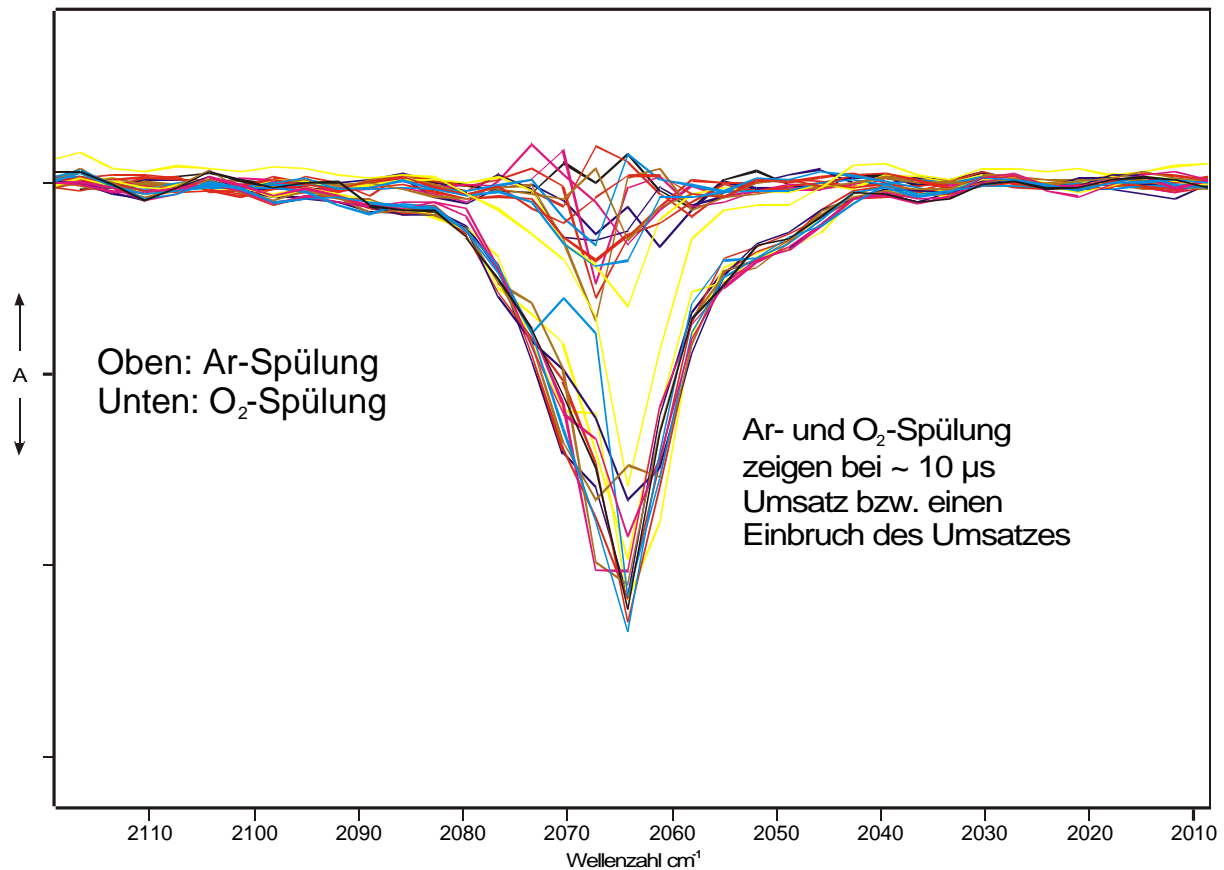


Abb. 35. Vergleich der Signale bei 2066 cm^{-1} aus den O₂- und Ar- gespülten Step/Scan-Messungen. Eine Linie entspricht einer Zeitauflösung von $1.5\text{ }\mu\text{s}$. Der gesamte Meßzeitraum von $20\text{ }\mu\text{s}$ ist gezeigt.

Die Verkleinerung des Signales geht nicht auf die vorhandene Verringerung der Konzentration der Diazoverbindung zurück, sondern auf das Fehlen des Singulett-Sauerstoffes, denn die Konzentration der Diazoverbindung nahm nur um 25 % Prozent ab, aber das Signal schrumpfte auf eine Drittel zusammen. Zu beachten ist außerdem, daß bei Argonspülung die Signale zum Teil auch nach oben zeigen, was in 5.3.3.3 noch weiter besprochen wird. Der direkte Vergleich der Messungen deutet auf die Bildung von Singulett-Sauerstoff hin.

5.3.3.2. Bengalrosa

Die Messungen von Bengalrosa wurden nur in argongespülter Lösung durchgeführt, weil es bei dieser Messung vorranglich nur um den Nachweis des Triplett-Zustandes des Sensibilisators ging. Rückblickend wäre aber eine Messung mit Sauerstoffspülung als Blindmessung zu empfehlen gewesen.

In der Step/Scan-Messung (Abbildung 36) wird deutlich, daß sich bei 2066 cm^{-1} kein Signal sondern nur Rauschen befindet. Das zeigt, daß die Störungen, die an dieser Stelle entstehen, durch die Absorption des Trimethylsilyldiazomethans erzeugt werden. Der sich anschließende herausvergrößerte Bereich zeigt eventuell ein Signal bei 1633 cm^{-1} , das aber sehr klein ist und eventuell nur durch die benachbarten Störungen des Lösungsmittels erzeugt wird. Eine eindeutige Entscheidung ob es sich hier um ein Signal handelt, kann nur durch eine weitere Messung in einem anderen Lösungsmittel oder durch die Verwendung einer geringeren Schichtdicke getroffen werden. Der Wechsel des Lösungsmittel ist aber aufgrund der für die Step/Scan-Anlage geeigneten Lösungsmittel und den Eigenschaften des Bengalrosas unmöglich.

Außerdem ist in dem Spektrum deutlich der angeregte Zustand des Bengalrosas, durch das Verschwinden der Bande bei 1224 cm^{-1} zu erkennen.

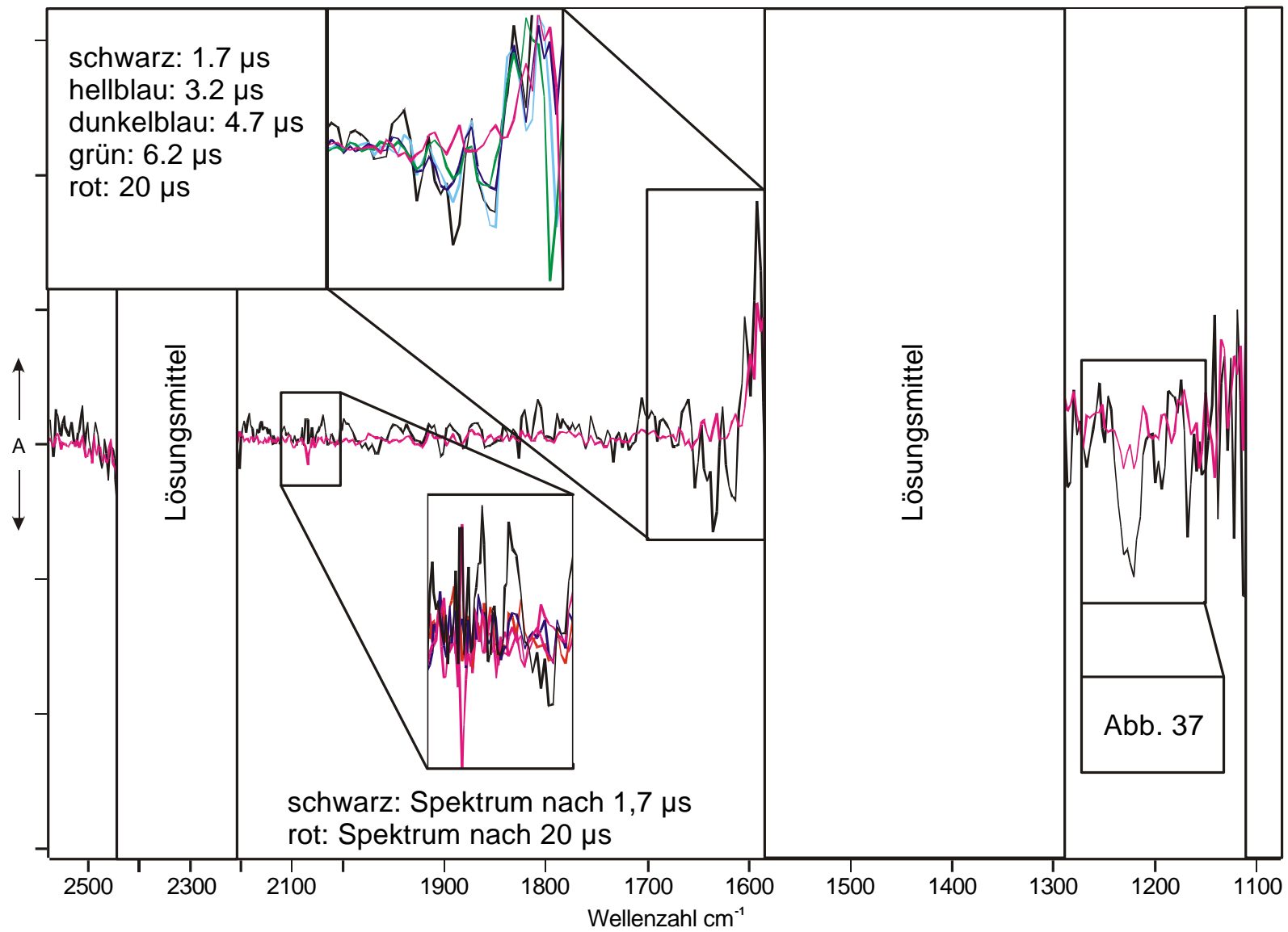


Abb. 36. Step/Scan-Messung von Bengalrosa 100 $\mu\text{mol/l}$ in CH_3CN spek. und Belichtung mit Laserpulsen von 532 nm

In der Abbildung 37 wird das Verschwinden und die Rückbildung der Absorption bei 1224 cm^{-1} gezeigt, wobei sich die Absorption nach 10-13 μs vollständig wiederhergestellt hat.

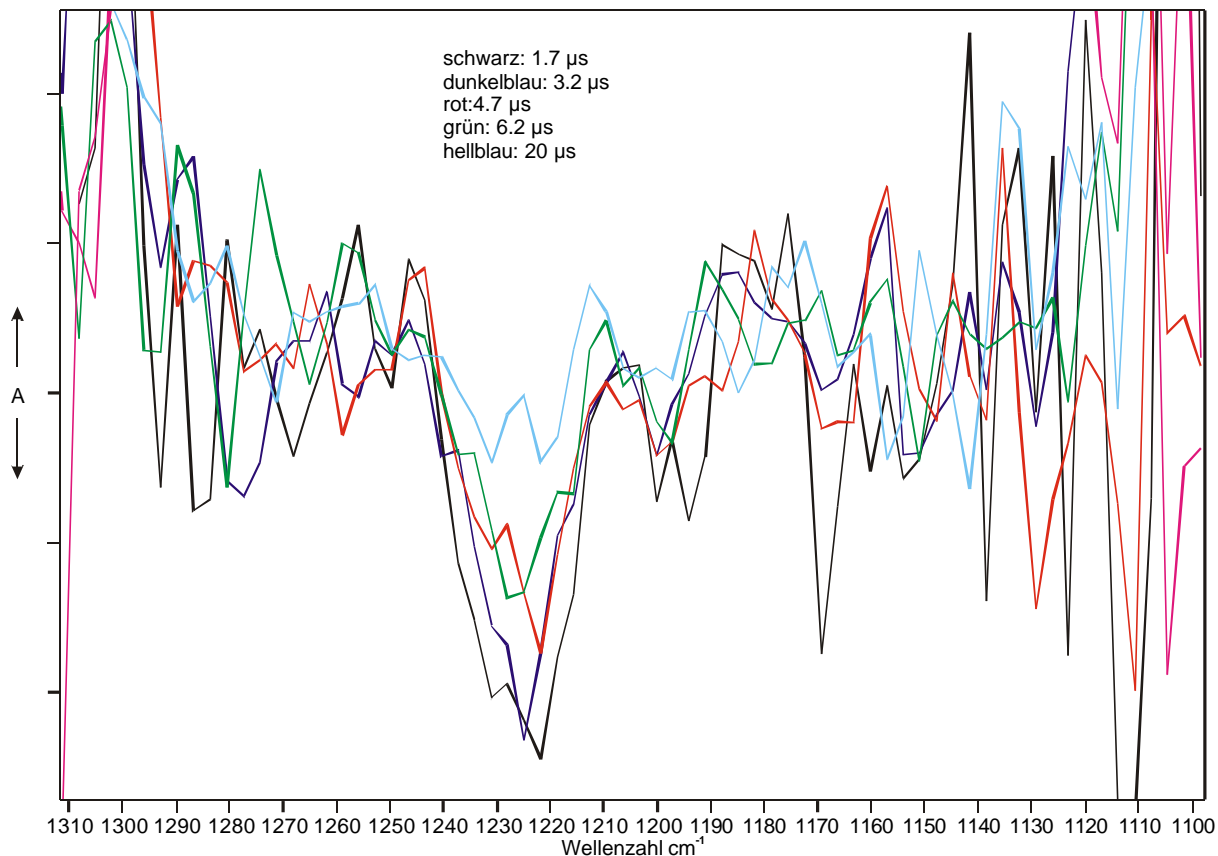


Abb. 37. Vergrößerung aus Abbildung 36 bei 1224 cm^{-1}

5.3.3.3. Trimethylsilyldiazomethan

Obwohl für diese Substanz in der Literatur^[24] und bei den LFP-Messungen kein Hinweis auf Photochemie bei Belichtung mit einer Wellenlänge gefunden worden ist, wurden Messungen mit Sauerstoff- und Stickstoffspülung durchgeführt. Ziel der Messungen war es die Auswirkungen der Lösungsmittelabsorption bei 2068 cm^{-1} zu untersuchen. Das benutzte Acetonitril zeigt genau an dieser Stelle eine Absorption (Abbildung 38), die auf die Valenzschwingung der C-N-Dreifachbindung zurückzuführen ist.

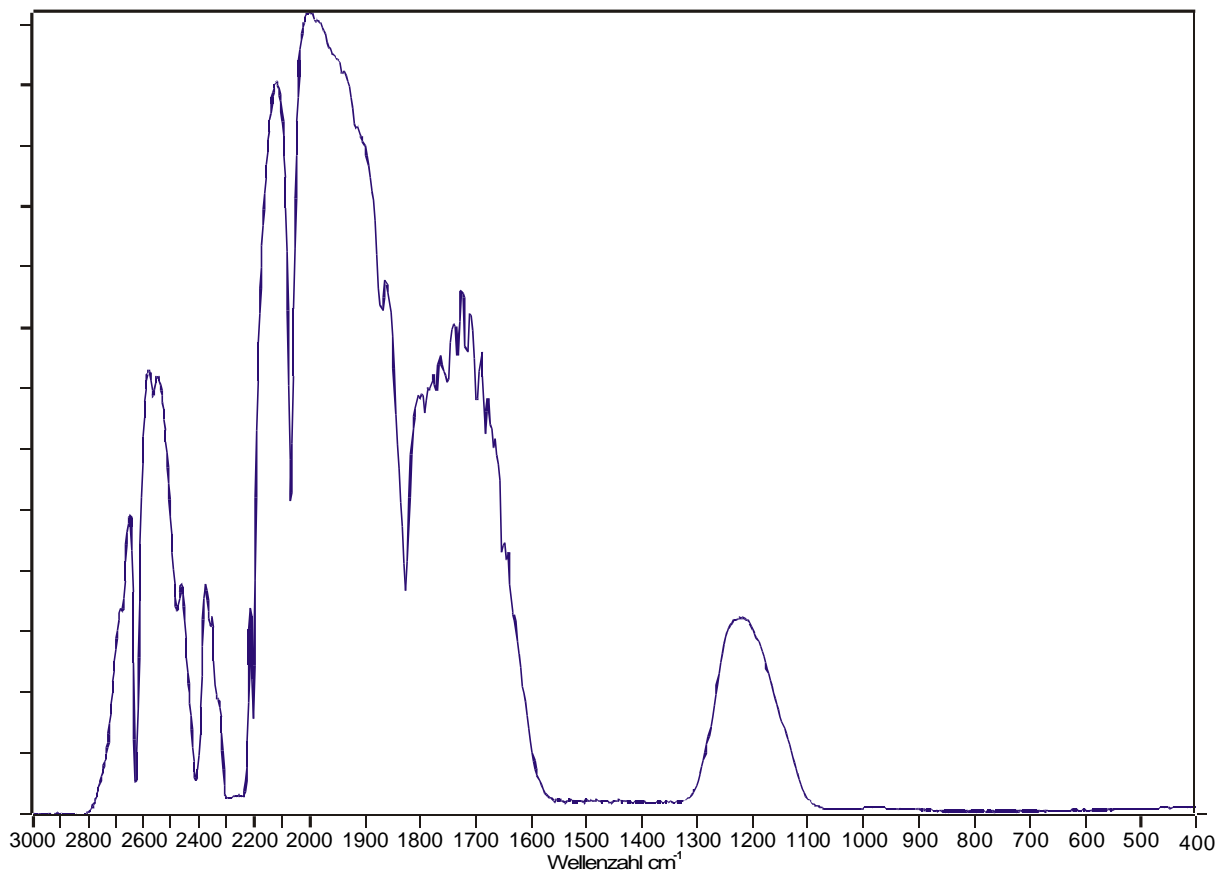


Abb. 38. IR-Spektrum von CH_3CN spek. über Molsieb getrocknet bei einer Schichtdicke von 0.4 mm, die doppelt vermessen wird.

Aus früheren Messungen ist bekannt, daß sich bei solchen starken und schmalbandigen Absorptionen des Lösungsmittels eine sogenannte „Spindel“ in den Step/Scan-Messungen entwickeln kann. In Abbildung 39 ist eine solche Spindel schematisch gezeigt. Die einzelnen schematischen Spektren sind dabei absichtlich nicht in eine Reihenfolge gebracht, denn wie diese „Spindeln“ auftreten folgt keiner Gesetzmäßigkeit. Bei dieser Art von Signalen handelt es sich um Artefakte, was ein Vergleich mit anderen Messungen zeigte.

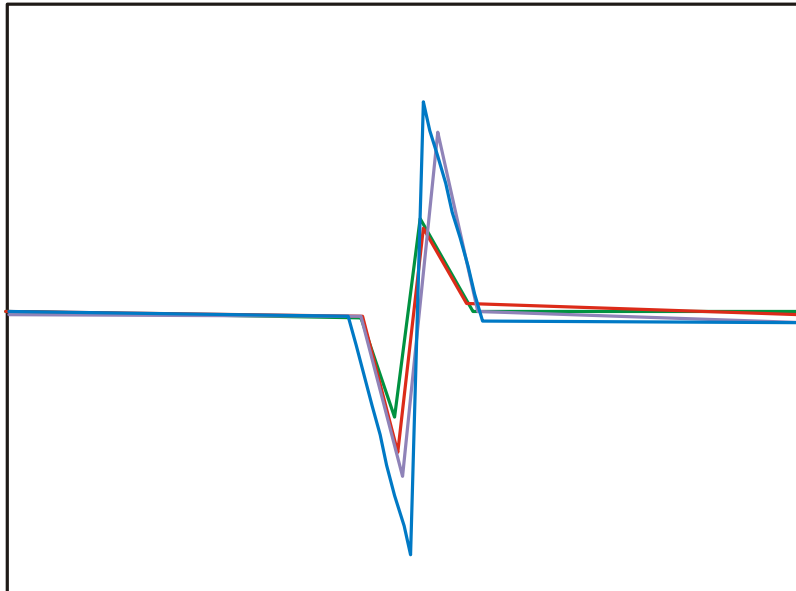


Abb. 39. Schematische Darstellung einer Spindel

Die „Spindeln“ sind sowohl in stickstoff- als auch sauerstoffgesättigter Lösung gefunden worden. Beide Step/Scan-Messungen sehen sich sehr ähnlich, so daß hier nur das Spektrum in sauerstoffgesättigter Lösung (Abbildung 40) gezeigt wird.

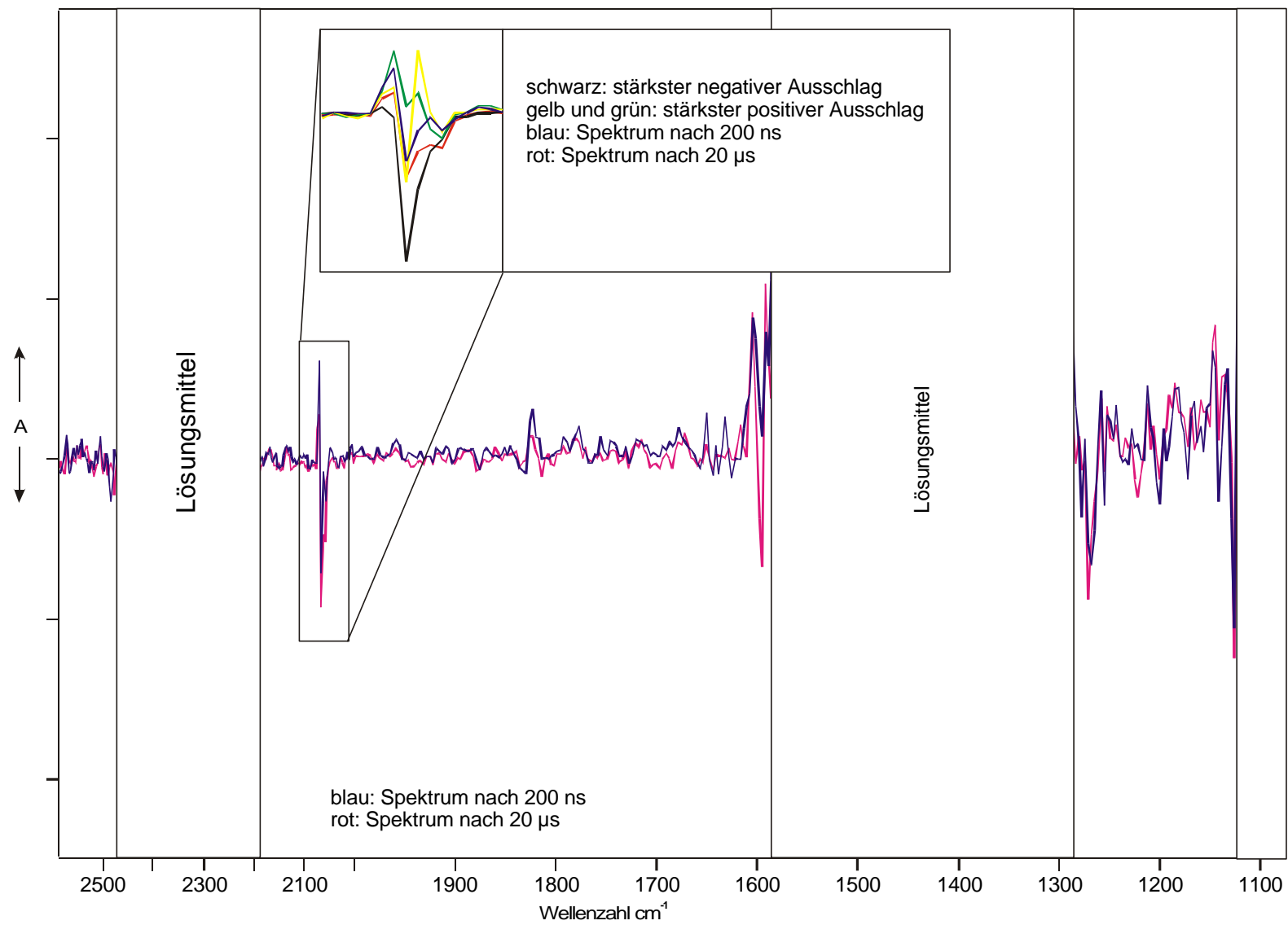
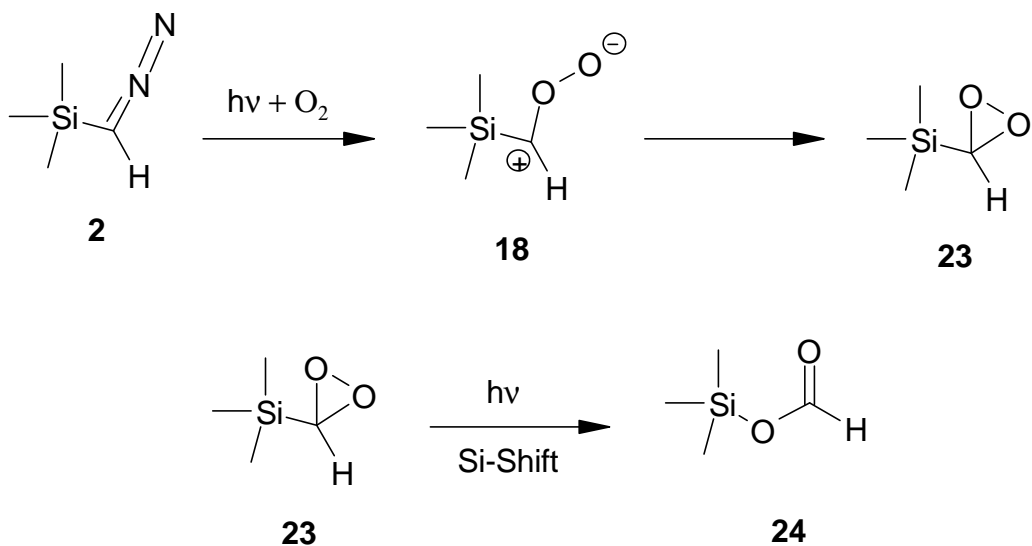


Abb. 40. Step/Scan-Messung von Trimethylsilyldiazomethan 10 mmol/l in CH_3CN spek. über Molsieb getrocknet und Sauerstoff-Spülung

In beiden Messungen zeigt die Spindel einen etwa gleichen negativen Ausschlag von etwa 0.0054 Absorptionseinheiten in sauerstoff- und 0.0044 Absorptionseinheiten in stickstoffgespülter Lösung. Mit Sauerstoffspülung liegt der negative Peak bei etwa 2068 cm^{-1} mit Stickstoff bei 2067 cm^{-1} . Diese Schwankungen liegen zwar durch die Meßungenauigkeit von 6 cm^{-1} noch im Bereich der Diazobande bei 2066 cm^{-1} , es ist aber zu vermuten, daß sich bei weiteren Messungen dieser Trend verstärken wird, weil die CH_3CN Absorption zu höheren Wellenzahlen verschoben liegt. Vergleicht man die Spindeln mit der argongesättigten Lösung von Trimethylsilyldiazomethan mit Bengalrosa und der reinen Diazolösung, dann sind die Spindeln in der reinen Lösung wesentlich größer. Dieser Umstand ist einfach zu erklären, denn in der Lösung mit Bengalrosa hatte sich die Konzentration der Diazoverbindung schon stark abgebaut, so daß die Absorption an dieser Stelle und damit auch die Spindel kleiner wird. Diese beiden Ergebnisse passen aber nicht recht zusammen, denn entweder werden die Spindeln durch die Absorption der Diazoverbindung erzeugt oder durch die Absorption des Lösungsmittels. Ist die Diazoverbindung der Grund für die Spindeln, sollten diese bei 2066 cm^{-1} liegen und sich mit abnehmender Konzentration verringern. Werden die Spindeln durch die Lösungsmittelabsorption erzeugt müßte die Stärke der Spindeln in etwa gleich bleiben und bei etwas höheren Wellenzahlen liegen. Wahrscheinlich liegt in diesem Fall eine Kombination der beiden Effekte vor.

Durch den Vergleich aller Messungen ist die Bildung von Singulett-Sauerstoff abgesichert, denn nur in dem System in dem Singulett-Sauerstoff erzeugt werden konnte ist eine deutliche Abnahme der Diazobande bei 2066 cm^{-1} zu erkennen. Außerdem scheint sich in dem Spektrum neben der Spindel ein Transient bei 1824 cm^{-1} zu zeigen. Ein Transient in diesem Bereich hätte durch ein Ameisensäureester, der sich aus dem Carbonyloxid bilden kann, gut erklärt werden können (Schema 2).



Schema 2: Photolyse der Diazoverbindung bis zum Ameisensäureester

Zur genauen Bestimmung der Bandenlage wurden für dieses Molekül Rechnungen angefertigt, die sich in dem Kapitel 10. Rechnungen finden. Bei einer genaueren Untersuchung der Rohdaten der Messung wurde das Signal aber als Störung erkannt.

Mit diesen Lösungen im Flow-System konnten auch die IR-Absorptionen von Trimethylsilyldiazomethan vermessen werden. Zusätzlich wurde noch ein Spektrum in CCl_4 aufgenommen, da CH_3CN hygroskopisch ist und durch aufgenommenes Wasser die Spektren gestört werden (Abbildung 41). Eine starke Verschiebung der Banden durch den Wechsel des Lösungsmittels konnte nicht beobachtet werden. Es wurden für diese Messungen lediglich die Signale, die in CH_3CN sichtbar sind aufgenommen, das heißt, daß der Bereich von 1590 bis 1300 cm^{-1} nicht auf Signale untersucht wurde, weil hier nur CCl_4 transparent ist.

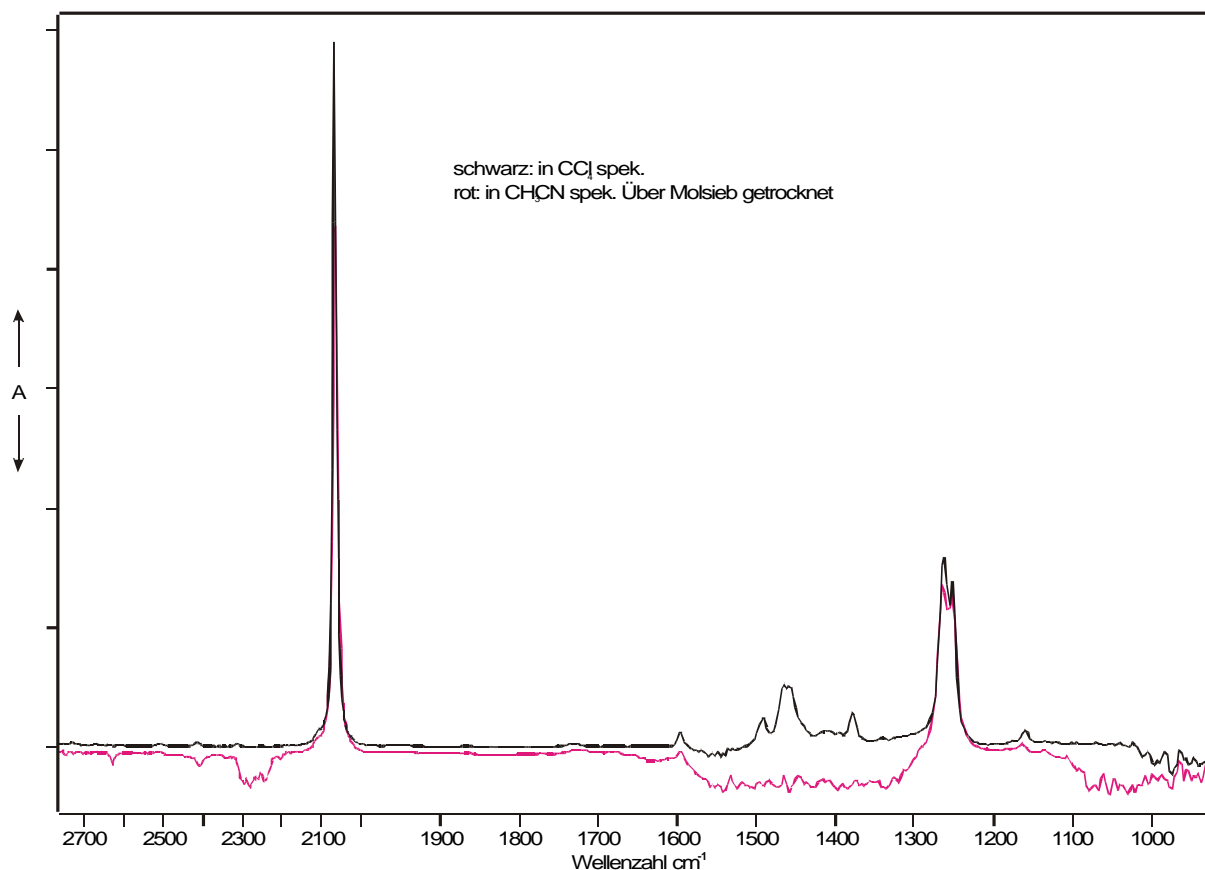


Abb. 41. 10 mmol/l Trimethylsilyldiazomethan in verschiedenen Lösungsmitteln

Absorptionen der Diazoverbindung lagen an den Wellenzahlen 2066 (s), 1596, 1262 (m), 1252 (m) und 1162 (w). Durch Vergleich mit der Literatur^[24] wurden diese Absorptionen bestätigt.

Durch die Aufnahme von Spektren im Abstand von 30 min wurde auch in diesem Fall die Konzentration der Diazoverbindung überprüft. In diesen Spektren ist deutlich der Zerfall der Diazoverbindung zu anderen Verbindungen zu erkennen. Da die Zusammenstellung der Spektren der Abbildung 31 stark ähnelt wird auf eine Darstellung verzichtet. Auch in Lösungen aus reinem Trimethylsilyldiazomethan zeigt sich eine Verkleinerung der Banden bei 2066, 1596, 1263 und 1252 cm^{-1} sowie eine Vergrößerung der Absorptionen bei 1633 cm^{-1} , wenn auch wesentlich langsamer. Eine Bande bei 1726 cm^{-1} konnte in diesen Messungen nicht gefunden werden.

5.3.4. Diskussion Trimethylsilyldiazomethan

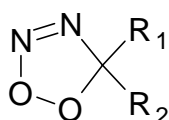
Nachdem deutlich wurde, daß Diphenyldiazomethan als Indikator für $^1\text{O}_2$ mit einer Anregungswellenlänge des Sensibilisators von 355 nm nicht geeignet war, wurde in Trimethylsilyldiazomethan (TSDM) eine Substanz gefunden, die von ihren spektroskopischen Eigenschaften her optimal für eine Messung geeignet ist. Es wurde keine Absorption bei 532 nm gefunden, was mit einer LFP-Messung überprüft wurde. Dazu besitzt die Substanz eine sehr starke Absorption im Infraroten durch die N-N-Valenzschwingung. Also kann ein Sensibilisator bei 532 nm angeregt werden, ohne die Substanz zu zersetzen. Durch die starke Bande der N-N-Valenzschwingung kann eine Zersetzung auch von geringen Mengen im Infraroten gut verfolgt werden. Nachteilig ist allerdings, daß die Substanz sowohl licht- als auch wasserempfindlich ist. Besonders die Wasserempfindlichkeit erfordert Maßnahmen, die die schon vorher aufwändigen Step/Scan-Messungen noch weiter komplizieren.

5.3.4.1. LFP

Die Messungen von TSDM begannen nicht mit dieser Substanz selber, sondern mit Bengalrosa Dinatriumsalz. Es mußte zuerst der Triplet-Zustand des Sensibilisators nachgewiesen werden, dessen Löschung ein Hinweis für die Bildung von $^1\text{O}_2$ ist. In einer Lösung, die mit Argon gespült wurde, zeigt sich bei 470 nm ein Transient, der in einer sauerstoffgesättigten Lösung nicht bzw. nur sehr kurz auftrat. Die beiden Zerfallgeschwindigkeitskonstanten wurden mit $2.9 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ in argon- und mit $4.9 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ in sauerstoffgespülter Lösung bestimmt. In der Literatur wurde das Maximum des Bengalrosas mit 450 nm und einer Zerfallgeschwindigkeitskonstanten im Bereich von $2.1 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$ in Propanol bestimmt. Die auftretenden Differenzen zwischen Literatur und eigener Messung, werden auf das andere Lösungsmittel zurückzuführen sein. Bei weiteren Messungen zeigte sich, daß dem Zerfall des Triplets von Bengalrosa unter Argonspülung ein weiterer Zerfall vorausgeht. Für diesen Zerfall konnte ausgeschlossen werden, daß er durch Reste von Sauerstoff verursacht wurde, da er bereits durch ein Prozent Sauerstoff in dem Spülgas verschwand. Der Mechanismus oder der angeregte Zustand, der diesen Zerfall erzeugt, konnte bisher noch nicht aufgeklärt werden.

Durch die Kenntnis des Triplet-Zustandes und sein Verhalten unter Argon- und Sauerstoffspülung lag die Vermutung nahe, daß $^1\text{O}_2$ gebildet wurde. In einer Messung mit Bengalrosa und TSDM unter Argonspülung zeigte sich keine Veränderung des Spektrums, was genau dem gewünschten Ergebnis entsprach. Mit Argon in der Lösung sollte sich kein Singulett-Sauerstoff bilden, der TSDM angreift. Eine mögliche Sensibilisierung der Diazoverbindung

durch den Triplett-Zustand des Bengalrosas konnte mit dieser Messung ebenfalls ausgeschlossen werden. Unter Sauerstoffspülung veränderte sich das Spektrum und zeigte einen Transienten bei 350 nm. Der Transient konnte durch die zeitliche Korrelation des Zerfalls von dem Triplett des Bengalrosas und der Bildung des Transienten auf eine Reaktion der Diazoverbindung mit Singulett-Sauerstoff zurückgeführt werden. Aus den Messungen konnten die Geschwindigkeitskonstanten für die Bildung mit $5.3 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ und dem Zerfall mit $7.2 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ bestimmt werden. Die Struktur des Transienten wurde mit Hilfe von Abfangexperimenten weiter untersucht. Dazu wurde Aceton und danach Acrylnitril zur Reaktionslösung gegeben, die ein gebildetes Carbonyloxid abfangen hätten. Da sich die Zerfallsgeschwindigkeiten in beiden Fällen nicht änderte, muß davon ausgegangen werden, daß der Transient kein Carbonyloxid ist. Eine weitere mögliche Struktur für diesen Transienten wäre ein 5-Ring **21** aus der Diazoverbindung und dem Singulett-Sauerstoff gewesen.



21

Diese Struktur ist in der Literatur bekannt.^[21] Ob es sich bei dem Transienten um diese Struktur handelt, sollte durch die Berechnung des UV-Vis-Spektrums des 5-Ringes geklärt werden. Bei zusätzlich durchgeführten Vergleichsrechnungen mit Substanzen, deren UV-Vis-Spektrum bekannt ist, wurden zum Teil hohe Abweichungen zwischen den gemessenen und den berechneten Banden gefunden. Da die Methode zur Berechnung der UV-Vis-Spektrum noch nicht soweit entwickelt ist, daß die Ergebnisse benutzt werden können, werden diese nicht weiter diskutiert.

5.3.4.2. Step/Scan

Durch die Wasser- und Lichtempfindlichkeit dieser Substanz mußte das Einspülen des Flow-Systems wie in 7.4 beschrieben modifiziert werden. Mit dem Vermessen der Lösungen im Rapid-Scan-Modus, der nur eine geringe Zeitauflösung besitzt, konnten die Edukte sowie die Bildung eines Produktes über Stunden verfolgt werden. Auf diese Art konnten die Eduktbanden des TSDM bei 2066, 1596, 1263 und 1252 cm^{-1} gefunden werden. Durch ein Infrarot-Spektrum des reinen TSDM in verschiedenen Lösungsmitteln konnte zusätzlich noch eine Bande bei 1162 cm^{-1} erkannt werden. Außerdem zeigten sich Banden bei 1726 und

1633 cm^{-1} , dessen Absorption sich vergrößerte. Die Bande bei 1726 cm^{-1} wird dabei einem noch nicht identifiziertem Produkt zugeordnet. Bei 1633 cm^{-1} ist die Bildung eines Aggregates von CH_3CN mit Wasser zu erkennen, das wahrscheinlich als Indikator für in das Flow-System eingedrungenes Wasser dienen kann.

In den zeitaufgelösten Messungen von Lösungen aus TSDM und Bengalrosa in CH_3CN konnte unter Sauerstoffspülung eine deutliche Abnahme der Bande bei 2066 cm^{-1} beobachtet werden. Außerdem ergaben sich Hinweise auf Signale bei 1596 und 1678 cm^{-1} , die aber erst durch weitere Messungen von Störungen unterschieden werden können.

Unter Argonspülung zeigte sich ebenfalls ein Abbau bei 2066 cm^{-1} , der aber wesentlich kleiner war und dazu von einer starken Fluktuation überlagert war. Außerdem konnten bei 1744 und 1227 cm^{-1} ein Rückgang von Absorptionen beobachtet werden, der im weiteren Verlauf der Messung wieder verschwand. Die Bande bei 1744 cm^{-1} wurde mit der gebildeten Bande bei 1726 cm^{-1} in Verbindung gebracht. An dieser Stelle wird ein Produkt photolysiert oder in einen angeregten Zustand gebracht. Anschließend bildet sich das Produkt wieder zurück. Bei 1227 cm^{-1} wurde nach einigem Suchen eine Absorption von Bengalrosa gefunden, die durch die Bestrahlung verschwindet und sich im weiteren Verlauf der Messung zurückbildet. Die Kinetik der Bande zeigte Ähnlichkeit mit einem Peak in den LFP-Messungen unter Argon, der noch nicht zugeordnet ist. Möglicherweise handelt es sich hier um das Gegenstück dieses Peaks im Infraroten. Bei den gewonnenen Ergebnissen muß aber berücksichtigt werden, daß die Signale in einem Bereich liegen, in dem die Absorptionen des Lösungsmittels stärker werden. Aus diesem Grund könnte es sich hier auch um ein Störung handeln, die dann aber nur in Argonspülung und in Gegenwart von Bengalrosa aufgetreten ist.

Abschließend wurde durch einen Vergleich der argon- und sauerstoffgespülten Lösung bei 2066 cm^{-1} festgestellt, daß $^1\text{O}_2$ zumindest in geringen Mengen gebildet worden ist.

Die Messung nur mit Bengalrosa zeigte bei 1224 cm^{-1} das Verschwinden und die Rückbildung einer Absorption, die wahrscheinlich mit dem Peak aus den argongespülten LFP-Messungen zu korrelieren ist. Eventuell befindet sich bei 1633 cm^{-1} ein weiteres Signal, das aber durch geeignete Messungen bestätigt werden müßte.

Die Step/Scan-Messungen mit reinem TSDM in CH_3CN zeigten auch ein Signal bei 2067 bzw. 2068 cm^{-1} . Diese Signale liegen aber unter einer schmalbandigen Absorption der Valenzschwingung der N-N-Doppelbindung. Dadurch wird eine „Spindel“, wie in Abbildung 39 gezeigt, erzeugt. Die Miteinbeziehung des Spektrums der Step/Scan-Messung von Bengalrosa mit Trimethylsilyldiazomethan unter Argonspülung machte deutlich, daß die

Spindeln sowohl aus der Absorption der Diazoverbindung als auch aus der des Acetonitrils gebildet werden.

Eine Bildung des Trimethylsilylameisensäureesters konnte in allen Messungen nicht nachgewiesen werden. In einer kryogenen Matrix, die Sauerstoff enthielt, wurde als Produkt der Photolyse diese Substanz gefunden.^[25]

Durch Vergleich aller Messungen kann die Bildung von $^1\text{O}_2$ als recht gut abgesichert betrachtet werden. Hinweise auf die Produktion von $^1\text{O}_2$ gibt es nur in dem System, wo es auch erzeugt werden konnte. Die anderen Signale wurden als Störungen erkannt. Bei diesen in sich stimmigen Ergebnissen muß aber beachtet werden, daß Singulett-Sauerstoff nur in einer Messung nachgewiesen wurde. Daher sollte im Anschluß an diese Diplomarbeit versucht werden, in einem weiteren System Singulett-Sauerstoff zu erzeugen, um die Ergebnisse daraufhin abzusichern.

6. Fazit

Im Verlauf dieser Diplomarbeit wurden zahlreiche Farbstoffe mit Hinblick auf die Eignung als Singulett-Sauerstoff-Sensibilisator untersucht. Die Suche nach einem geeignetem Sensibilisator, der alle Anforderungen der Apparaturen erfüllt, erwies sich dabei schwieriger als im Vorfeld abzusehen war. Bei der Suche wurde insbesondere festgestellt, daß die Limitierung auf 532 nm als Anregungswellenlänge recht hinderlich war. Wenn der Laser mit OPO wieder in Betrieb genommen wird, wird dies die Suche nach einem geeignetem Sensibilisator erheblich erleichtern, da die Wellenlänge dieses Lasers von 400 bis 700 nm kontinuierlich durchstimmbare ist. Bis dieser Laser soweit verbessert und sich jemand in seine Bedienung soweit eingearbeitet hat, daß er zuverlässig arbeitet, wird mit Sicherheit noch einige Zeit vergehen. Außerdem war die Umsetzung von Literaturergebnissen hinsichtlich der Sensibilisatoren recht mühsam, da die chemischen Namen, die Strukturformeln und auch die CAS-Nummern nicht eindeutig waren. So wurden zwar die Sensibilisatoren in der Literatur gefunden, aber dann dauerte es zum Teil Wochen bis erkannt wurde, welche Substanz benutzt werden mußte.

Als Abfänger wurde zwar mit TSDM eine Substanz gefunden, die den Anforderungen entspricht und mit der der Singulett-Sauerstoff nachgewiesen worden ist, aber die weiteren Eigenschaften vereinfachen die Messungen mit dieser Substanz nicht. Das TSDM ist licht- und wasserempfindlich, was zusätzliche Vorkehrungen zu dessen Schutz erfordert. Auch das DDM zersetzt sich durch Lichteinwirkung, aber nicht durch Wasser. Verantwortlich für die geringere Stabilität des Trimethylsilyldiazomethans ist die C-Si-Bindung, die durch Wasser hydrolysiert werden kann. Für ein Standardsystem zum Nachweis von Singulett-Sauerstoff wäre ein Abfänger wünschenswert, der stabiler gegenüber Umwelteinflüssen ist.

Für einen schnellen Test der Sensibilisatoren war die LFP sehr gut geeignet. Einen Sensibilisator komplett mit Abfänger zu vermessen, kann innerhalb eines Tages erreicht werden. Ein Nachteil bei dieser Anlage besteht nur in den Küvetten, die schnell zerbrechen oder Schockwellen in ihrem Inneren aufbauen, sodaß sie dann unbrauchbar sind.

Mit der Step/Scan-Anlage konnten zwar die erforderlichen Systeme vermessen werden, aber die Empfindlichkeit des TSDM gegenüber äußeren Einflüssen kompliziert die Step/Scan-Messungen, die ohne diese Probleme schon aufwendig sind, nur noch weiter. Die Komplexität bei diesen Messungen wird durch den neuen Aufbau noch verstärkt. Zwar sind durch die räumliche Trennung von Laser und Spektrometer die Störungen geringer, aber vor den Blindmessungen muß der Laserstrahl unmittelbar vor der Messung einjustiert werden,

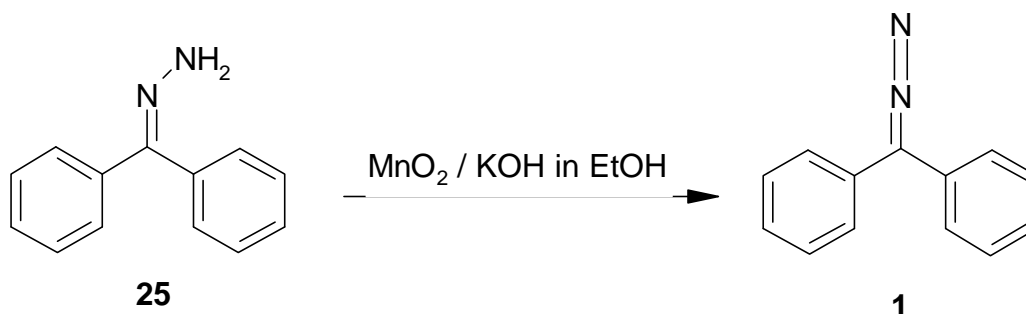
was die Messungen noch weiter in die Nacht hinein verlagert.

Die Messungen von TSDM in CH_3CN sind zwar möglich, aber die Valenzschwingung der C-N-Dreifachbindung stört doch stark. Abhilfe könnte ein Wechsel des Lösungsmittels bringen, für das dann aber auch ein geeigneter Sensibilisator gefunden werden müßte. Eine Messung von DDM in diesem Lösungsmittel könnte auch die Störungen durch die Lösungsmittelbande umgehen, da die Valenzschwingung dieser Diazoverbindung laut Literatur^[18] bei 2030 cm^{-1} liegt. Für diese Messung wäre dann aber wieder der Laser mit OPO erforderlich, der zur Zeit noch nicht zuverlässig betrieben werden kann.

Obwohl der Nachweis von $^1\text{O}_2$ in der Anlage geglückt ist, sollten noch weitere Messungen mit etwas veränderten Bedingungen durchgeführt werden, um die Ergebnisse zu festigen. Verändert werden könnte z.B. die Dicke der Küvette oder das Lösungsmittel. Es gilt zu beachten, daß der Singulett-Sauerstoff nur in einer Messung nachgewiesen wurde. Selbst starke Signale können sich bei Step/Scan-Messungen aber auch als Störungen erweisen. Diese Tatsachen gilt es bei der Beurteilung der Ergebnisse zu berücksichtigen.

7. Experimentelles

7.1. Synthese von Diphenyldiazomethan



Schema 3: Synthese von Diphenyldiazomethan

Die Synthese erfolgte in abgewandelter Weise nach der angegebenen Quelle.^[26] 0.85 g (4.3 mmol) Benzophenon wurden in 210 ml abs. Diethylether gelöst und drei Spatel Na₂SO₄ wasserfrei hinzugegeben. Danach wurden 2.1 g (24.2 mmol) Mangandioxid und 40 Tropfen aus einer Lösung von 10 ml abs. Ethanol und 3 g (56.5 mmol) KOH hinzugegeben. Nach Zugabe der Lösung wurde im Dunkeln ca. 5 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension wurde filtriert und das Filtrat bei Raumtemperatur am Rotationsverdampfer eingeeengt. Das erhaltene Öl wurde mit soviel abs. Pentan versetzt bis sich beim Schütteln gerade keine Schlieren mehr bildeten. Die Lösung wurde über Nacht im Kühlschrank bei -20 °C zur Kristallisation aufbewahrt. Bei ausgefallenen Kristallen wurde der Kolben auf -20 °C gekühlt und mit Argon gespült. Die Mutterlauge wurde mit einer Pasteurpipette abgesaugt und die erhaltenen Kristalle mit dem Rotationsverdampfer bei Raumtemperatur weiter getrocknet.

Ausbeute: 630 mg → 3.2 mmol (75 % der Theorie)

GC:

Säule: 411a OV1 9.8 m Länge

Innendurchmesser: 0.1 mm

Temperaturen:

Ofen: 150 °C

Injektor + Detektor: 180 °C

Trägergas: Wasserstoff

Druck: 0.7 bar

Das Diphenyldiazomethan hatte bei diesen Parametern eine Retentionszeit von 1.183 min. Die Reinheit konnte durch die GC auf 83 % abgeschätzt werden, wobei allerdings nicht bekannt ist, ob sich bei diesen Bedingungen die Substanz schon zersetzt. Eine weitere Reduzierung der Temperatur war leider nicht möglich, da dabei die Substanz nicht ausreichend über die Säule transportiert wurde.

7.2. UV-Vis-Spektren

Der Großteil der Spektren wurde mit dem angegebenen Spektrometer von Varian aufgenommen. Spektren, die mit dem Gerät von Hewlett Packard aufgenommen wurden, sind direkt aus der Ausgabe des Gerätes mit einer Tabellenkalkulation verarbeitet worden. Dadurch weisen sie eine wesentlich bessere Qualität auf. Die beiden Geräte unterscheiden sich in einem wesentlichen Punkt bei der Aufnahme des Spektrums. Während das Gerät von HP einen sehr empfindlichen Detektor besitzt und mit einer Lichtquelle auskommt, benötigt das Varian zwei Lichtquellen, die – je nach Spektralbereich – umgeschaltet werden müssen. Beides hat Vor- und Nachteile. Nachteilig bei dem Varian ist, daß der Umschaltzeitpunkt der beiden Quellen so gelegt werden muß, daß keine Artefakte entstehen. Der Umschaltzeitpunkt kann unter „Parameter“ → „Advanced“ eingestellt werden. Als Standardwert kann dabei 450 nm gewählt werden. Dieser Standardwert sollte durch ein Verstellen auf einen anderen Wert und Aufnahme eines weiteren Spektrums, das frei von Artefakten sein muß, überprüft werden. Das Spektrometer von HP dagegen benötigt ca. eine Stunde bis sich die Quelle soweit aufgeheizt hat, bis die Spektren frei von Artefakten sind.

Zur Aufnahme der Spektren standen Quarz-Küvetten in den Schichtdicken von 1 mm und 1 cm bereit. Bei den Küvetten ist zu beachten, daß sie möglichst sauber sein sollten. Trotzdem kann es vorkommen, daß, bei Spektren die über eine lange Zeit (~ 1 h) gemessen werden, Schmutz aus der Küvette herausgelöst und somit das Ergebnis verfälscht wird.

Die jeweiligen Substanzen wurden eingewogen, indem ein kleines Stück Alufolie als Unterlage benutzt wurde. Bei den geringen Mengen von meist 5 – 10 mg ist diese Methode präziser als Wiegeschiffchen, die wesentlich schwerer sind und somit das Wiegen der Substanz verfälschen können. Außerdem laden sich die Wiegeschiffchen statisch auf, wodurch das Ablegen der Substanz in demselben doch sehr mühsam wird.

Als Lösungsmittel wurde soweit möglich auf solche mit spektroskopischer Reinheit zurückgegriffen, um die Messungen nicht zu verfälschen. Bei HCCl_3 wurde nicht die spektroskopische Qualität benutzt, da dieses Chloroform mit EtOH stabilisiert ist. Stattdessen

wurde technisches HCCl_3 destilliert. Durch eine fehlende Stabilisierung beginnt sich dieses Lösungsmittel nach ca. 5 Monaten in größerem Maße zu zersetzen, was sich in der Bildung von Chloridanionen bemerkbar macht.

Die untersuchten Sensibilisatoren wurden alle nach einem bestimmten Schema untersucht. Zuerst wurde versucht, den Sensibilisator durch Zugabe des Lösungsmittels zu lösen. Wenn das nicht erfolgreich war, wurde die Suspension in das Ultraschallbad gegeben und bis zu 30 min darin belassen. Löste sich der Farbstoff noch immer nicht, wurde das nächste Lösungsmittel getestet. Bei den Lösungsmitteln beschränkte man sich auf diejenigen, die auch für Step/Scan-Messungen geeignet sind, da das eigentliche Ziel immer die Messung im Infrarot war. Auf einen Versuch, die Sensibilisatoren durch Erwärmen in Lösung zu bringen, wurde meist verzichtet, da sich die großen Moleküle wahrscheinlich zersetzt hätten. Löste sich der Farbstoff wurde versucht, eine solch hohe Konzentration zu erreichen, daß bei 532 nm eine Extinktion von 0.3 bei einer Schichtdicke von 1 cm und 1 mm erreicht werden konnte.

Die Spektren des Varian Spektrometers wurden für die Präsentation in dieser Arbeit eingescannt und mit Hilfe der Tonkurve so nachbearbeitet, daß eine akzeptable Qualität erreicht wurde.

7.3. LFP

Diphenyldiazomethan

Die optische Dichte in einer 1 cm Küvette betrug bei $\lambda = 532 \text{ nm}$ $E = 0.02$ bei einer Konzentration von 1 mmol/l der Diazoverbindung.

Trimethylsilyldiazomethan

Um optimale Signale zu erhalten, wurde diese Diazoverbindung in einer Konzentration von 10 mmol/l eingesetzt.

Bengalrosa

Bengalrosa wurde in einer Konzentration von 10 $\mu\text{mol/l}$ eingesetzt, was bei $\lambda = 532 \text{ nm}$ und einer 1 cm Küvette eine Extinktion von 0.3 erzeugte. Diese Konzentration wurde für alle Lösungen, mit und ohne Trimethylsilyldiazomethan, benutzt.

7.3.1. Ablauf einer Messung

Beim Hochfahren der Anlage ist zu beachten, daß zuerst die Xenonlampe eingeschaltet werden muß, da deren Einschalten starke elektronische Störungen verursachen kann. Danach können der Computer, das Oszilloskop, der Photomultiplier, die Photodiode und die Massendurchflußregler eingeschaltet werden. Bei letzteren ist zu beachten, daß sie sich mindestens 5 min einlaufen müssen. Anschließend kann der Monochromator durch Einstecken des Netzsteckers eingeschaltet werden. Zügig danach sollte im Ordner „LFP“ das Programm „Basispuls.vi“ geöffnet und auf „⇒“ geklickt werden. Das Fenster kann nun für den Rest der Messung verkleinert werden. Mit gestartetem „Basispuls.vi“ kann die „Oberfläche.vi“ geöffnet werden. In dem Fenster dieses Programms muß wieder auf „⇒“ geklickt werden, um das Programm zu starten. Erzeugt der Monochromator jetzt kein Geräusch, muß „Oberfläche.vi“ durch klicken auf den roten Punkt (neben dem Kästchen mit „⇒“) gestoppt werden, der Monochromator mit dem Netzstecker ausgeschaltet und wiedereingeschaltet werden sowie durch Klicken auf „⇒“ „Basispuls.vi“ wieder gestartet werden. Außerdem sollte überprüft werden, ob der Monochromator den Eingangsspalt geöffnet hat. Dies kann durch Herunterdrücken des Shutters für die Lampe geschehen, was die Begrenzungen des Eingangsspalt es beleuchtet. Falls dies nicht der Fall ist, müssen die Werte für den Eintritts- und Austrittsspalt geändert und danach auf „MC“ geklickt werden. Danach werden die Werte wieder auf den Standard-Wert von 1 zurückgesetzt, auf „MC“ geklickt und die richtige Öffnung des Spaltes in der beschriebenen Weise überprüft.

Damit die Signale, die der Photomultiplier empfängt, möglichst groß sind, sollte die Position des Laserpulses mittig auf die Küvette einjustiert werden. Die REPRATE des Lasers wird für diese Arbeiten auf FIXED eingestellt. Außerdem muß der Shutter für den Laser offengehalten werden, wofür das Programm „Shutter_manual.vi“ benutzt werden kann. Das Programm findet sich im Fenster „Basispuls.vi“ unter „File“ → „Recently opened Files“. Auch in diesem Programm muß auf „ON“ und danach auf „⇒“ geklickt werden. Wurde bei 532 nm mit dem Quanta Ray gearbeitet, dann mußte der Laserpuls durch eine Zerstreuungslinse abgeschwächt werden, weil die Laserenergie sonst so groß war, daß sich im Inneren der Küvette Schockwellen bildeten. Durch die Variation des Abstandes der Zerstreuungslinse von der Küvette wurde die Energie des Laserpulses, der auf die Probe trifft, auf 42 mJ/Puls eingeregelt.

Das Vorratsgefäß wird nun an die Gasversorgung angeschlossen und die Probenlösung eingefüllt. Die jeweilige Gasmischung wird eingestellt und durch eine Fritte in das Vorratsgefäß geleitet. Bei Argonspülung sollte die Küvette und das Vorratsgefäß vor einer

Messung ebenfalls mit Argon gespült werden. Dadurch ist der Sauerstoffgehalt in der Küvette stark vermindert. Die Lösung kann beim Befüllen der Küvette keinen Sauerstoff aufnehmen, der sonst lange Zeit in der Flüssigkeit verbleibt, die sich in der Küvette befindet. Es sollte mindestens 30 min mit dem jeweiligen Gas gespült werden. Damit die Gasmischung, die immer etwas von dem Lösungsmittel und der Substanz mitreißt, nicht in den Raum gelangt, kann sie durch eine Absaugeinrichtung entfernt werden. Für den Probenkreislauf wird außerdem die Küvette eingebaut und der Probendurchfluß mit Teflonschläuchen eingerichtet. Eventuelle Luftblasen sollten soweit wie möglich entfernt werden.

Als letzte Vorbereitung wird die „REPRATE“ des Lasers auf „EXT“ gestellt, der Laser angestellt sowie der Durchfluß durch die Küvette angestellt.

Für die Messung werden die notwendigen Parameter in „Basispuls.vi“ eingegeben, wobei zu beachten ist, daß nach jeder Änderung das Oszilloskop betreffend auf „Oszilloskop stellen“ und nach jeder Änderung den Monochromator betreffend auf „MC“ geklickt werden muß. Die Änderungen, die das Oszilloskop betreffen, umfassen dabei sämtliche Parameter der Signalaufzeichnung wie zum Beispiel Zeitauflösung und Mittlungen. Ist ein interessanter Transient und dessen Lebensdauer gefunden worden, was durch eine Änderung der optischen Dichte deutlich wird, kann ein Spektrum aufgenommen werden. Dazu wird „Oberfläche.vi“ durch Klicken auf den roten Punkt gestoppt und das Fenster von „Spektrum.vi“ geöffnet. Auch in diesem Programm muß auf „⇒“ geklickt und die Parameter wie beschrieben eingegeben werden. Wird die Aufnahme eines Spektrums gestartet, wird zuerst eine Spur aufgenommen, in der Zeitfenster in der Transientenspur angegeben werden müssen. Über diese Zeitfenster wird während der Messung die Änderung der optischen Dichte gemittelt. Anschließend wird das Spektrum aufgenommen, indem jeweils Transientenspuren an den angegebenen Wellenlängen aufgenommen werden. Aus den Spuren werden dann die angegebenen Zeitfenster extrahiert und über diese gemittelt. Die so erhaltenen Werte bilden die Meßpunkte für ein Spektrum.

Die gewonnenen Transientenspuren können mit Hilfe des Programmes Sigma-Plot ausgewertet werden. Zur Analyse eines Abbaus erster Ordnung kann folgende Gleichung an die Kurve angepaßt und somit die Abbaugeschwindigkeitskonstante m_2 bestimmt werden.

$$y = m_3 \cdot \exp(-m_2 \cdot x) + m_1$$

Dabei entsprechen x und y den experimentellen Daten der Transientenspur, m_3 der Differenz zwischen Anfangs- und Endwert und m_1 dem Endwert.

Für ein Wachstum erster Ordnung wurde die folgende Kurve benutzt:

$$y = m_3 - [m_3 \cdot \exp (-m_2 \cdot x)] + m_1$$

In der Formel bleiben bis auf m_1 , das jetzt dem Startwert, und m_2 , was jetzt der Wachstumsgeschwindigkeitskonstanten entspricht, alle Parameter gleich. Mit den Geschwindigkeitskonstanten werden außerdem die Standardfehler, die die Abweichung der berechneten von der aus den Meßdaten hervorgehenden Geschwindigkeitskonstanten angeben, und die Abhängigkeiten ausgegeben, die ein Maß für die Korrelation zwischen berechneter und gemessener Kinetik darstellen.

7.4. Step/Scan

Alle beschriebenen Step/Scan-Messungen wurden in CH_3CN spek. durchgeführt, das zuvor über neuem gereinigtem Molsieb 3 \AA getrocknet worden war. Die Messungen erfolgten bis auf die folgenden Änderungen wie in der Literatur^[12,13] angegeben.

Im Laufe der Arbeiten zeigte sich, daß Trimethylsilyldiazomethan in CH_3CN sehr empfindlich gegen Wasser ist. Daher wurde das Flow-System wie in der Literatur^[12,13] beschrieben eingespült, aber bevor die Probenlösung in das System gepumpt wurde, wurde das Lösungsmittel aus dem Flüssigkeitskreislauf entfernt. Diese Verfahrensweise reinigte das Flow-System in ausreichender Weise und vermied trotzdem die Bildung von Luftblasen, weswegen sonst das System direkt nach dem Spülen mit Probenlösung gefüllt worden ist. Zur weiteren Verminderung des Wassers im System wurde der Flow-Tank vor Messungen ausgeheizt und, ca. 5-10 min bevor die Lösung eingefüllt wurde, mit dem entsprechenden Gas gespült. Das vorzeitige Spülen beseitigte vorhandene Luftfeuchtigkeit in den Zuleitungen der Gase und im Flow-Tank sowie die Feuchtigkeit in der Fritte des Flow-Tanks. Zur Vorsicht wurde bei den letzten beiden Messungen der Probenkreislauf mit über Molsieb getrocknetem CH_3CN gespült, was die Haltbarkeit von Trimethylsilyldiazomethan positiv beeinflusste. Gegen Licht wurde die Substanz durch Aluminiumfolie geschützt, die um den gesamten Flüssigkeitskreislauf bis auf die Küvette gewickelt wurde. Es muß außerdem sorgfältig darauf geachtet werden, daß Sonnenlicht nicht auf den Probenkreislauf fällt, da sich dadurch die Substanz auch schneller abbaut.

Für die Messungen mit Bengalrosa bzw. Trimethylsilyldiazomethan allein mußte die Anlage

vorher justiert werden. Dies gilt insbesondere für das Auftreffen des Laserpulses auf die Küvette. Zu diesem Zweck wurde vor der eigentlichen Messung 100 ml einer Lösung aus 100 $\mu\text{mol/l}$ Bengalrosa und 10 mmol/l Trimethylsilyldiazomethan in CH_3CN spek. über Molsieb getrocknet eingefüllt. Die Konzentrationsangaben für das Bengalrosa sind als Richtwerte zu betrachten. Maßgeblich für die Konzentration dieser Verbindung in der Meßlösung war die Extinktion von 0.3 bei 532 nm in einer 1 mm Küvette. Die angesprochene Lösung wurde hergestellt, indem erst das Bengalrosa im Ultraschallbad gelöst und erst danach das Trimethylsilyldiazomethan zugegeben wurde, was die Exposition dieser Verbindung gegenüber Licht und Wasser verringerte. Das Auflösen von Bengalrosa im Ultraschallbad kann dabei bis zu 30 min dauern. Der Lösevorgang kann etwas beschleunigt werden, indem die Flüssigkeit während des Aufenthaltes im Ultraschallbad gut durchgeschüttelt wird.

Die fertige Lösung wurde danach in die wie oben beschriebene Anlage eingepumpt. Nachdem die Diazoverbindung so stabil war, daß sie sich in einer Stunde um weniger als 10 % abbaute, wurde ein „Umsatzschießen“ durchgeführt. Nachdem der Umsatz und die Störungen soweit eingestellt waren, daß eine Messung möglich war, durften sich der Strahlengang des Lasers und des Spektrometers sowie die Position der Küvette nicht mehr ändern. Bei dem alten Aufbau konnte ein Berühren der Spiegel, Laser- oder IR-, schon eine Dejustage verursachen. Beim neuen Aufbau reicht es dagegen schon aus, wenn sich der Tisch bewegt. Sämtliche Arbeiten, die den Tisch auslenken können, sollten vorsichtig und langsam ausgeführt werden, da Berührungen ohne Kraft den Tisch nicht auslenken. Unter Berücksichtigung dieser Punkte kann jetzt das Flow-System entleert und gespült werden. Beim Spülen sollte dafür Sorge getragen werden, daß mögliche Verunreinigungen möglichst weit entfernt werden. Dazu wird das normale Einspülverfahren, daß in der Literatur^[12,13] beschrieben ist, durchgeführt. Nach dem Einspülen des Flow-Systems, wird es wieder entleert und die Probenlösung in den leeren Probenkreislauf hineingezogen.

Die Messungen wurden danach mit den folgenden Parametern durchgeführt:

Spacer: 0.4 mm

Anzahl Koadditionen: 20

Anzahl Zeitscheiben: 800

Laserenergie: 35 mV \rightarrow 26 mJ/Puls

7.5. Umbau der Step/Scan Anlage

Das Umstellen des Spektrometers mit dem Isolationstisch wurde nötig, nachdem festgestellt worden war, daß die zeitaufgelöste Aufnahme von Spektren durch den Laser elektronisch sowie den Kompressor des Kryostaten des ESR mechanisch gestört wurde. Um diese Störungen zu minimieren wurde das Spektrometer, der Schwingungsisolationstisch und das Flow-System in einen benachbarten Raum gestellt. Der zurückbleibende Laser kann durch ein Loch in der Wand zu dem Spektrometer und der Küvette gespiegelt werden.

Zu Beginn wurden alle Geräte und Versorgungsleitungen wie in der Betriebsanweisung beschrieben ausgeschaltet bzw. abgedreht. Nachdem sichergestellt war, daß nichts mehr beschädigt werden konnte, wurde der Isolationstisch abgeräumt. Der Tisch sollte danach mit den Rändelschrauben maximal hochgefahren werden, damit die Klammern, die die Tragzylinder halten, gelöst werden können. Nachdem die Klammern soweit gelöst waren, daß sie sich drehen ließen, wurden sie gedreht, damit sich die Tragzylinder bei dem Herunterlassen des Tisches in die äußeren Stützen zurückziehen konnten. Der Tisch wurde durch Hochdrehen der Rändelschrauben Richtung Tisch heruntergefahren, seine Druckluftversorgung abgedreht und der Druck aus dem Preßluftsystem des Tisches abgelassen. Ist die Preßluft entwichen und liegt der Tisch auf den Stützen auf, sollten die Magnete, die an dem Tisch haften und die die Ventile für die Preßluft steuern, **vorsichtig** entfernt werden. Anschließend sollte der Tisch behutsam angehoben werden, wobei darauf geachtet werden sollte, daß die Tragzylinder nicht an dem Tisch hängen bleiben. Tisch und Stützen wurden in den neuen Raum gebracht. Der Tisch wurde in seine neue Position gehoben und die Stützen so ausgerichtet, daß sich die Tragzylinder genau zwischen den Klammern befanden. Anschließend konnte der Tisch auf die Stützen abgesenkt und die Magnete für die Steuerung der Ventile vorsichtig an dem Tisch befestigt werden. Die Preßluftversorgung für den Tisch wurde wieder hergestellt und die Stützen mit Preßluft versorgt. Mit der Preßluft wurde der Tisch durch Herunterdrehen der Rändelschrauben maximal nach oben bewegt, wodurch die Klammern für die Tragzylinder zugänglich wurden und die Zylinder wieder fixiert werden konnten.

Nach dem Aufbau des Tisches, mußte jetzt seine Position justiert werden. Dazu wurde solange an den Rändelschrauben gedreht, bis zwischen äußeren Stützen und Tischunterkante ein Abstand von 13 mm erreicht war. Bei der Justage ist darauf zu achten, daß nach jedem Verstellen der Rändelschrauben der Tisch durch Dagegendrücken ausgelenkt wird. Nähert sich der Tisch dem Abstand von 13 mm muß der Tisch in beide Richtungen, nach oben und unten, ausgelenkt werden um eine stabile Justage zu erhalten.

Im Verlauf der Justage zeigte sich, daß der Tisch zu langsam regelte und den einjustierten Abstand nach einer Auslenkung nicht mehr erreichte. Das langsame Regeln konnte durch die Beseitigung eines Engpasses in der Druckluftversorgung abgestellt werden. Das Pendeln um einen bzw. nicht mehr Einregeln eines vorgegebenen Abstandes konnte zwar durch das Verringern des Druckes der Preßluftversorgung vermindert, aber nicht abgestellt werden.

Nach Rücksprache mit der Herstellerfirma stellte sich heraus, daß die Position des Spektrometers auf dem Tisch sehr ungünstig ist. Der Schwerpunkt des Spektrometers liegt sehr nahe an der D-Stütze, die schwächer ist als die anderen. Durch diese Anordnung kann es dazu kommen, daß sich der Tisch aufschwingt. Bei dem Aufbau des Tisches wurde auch festgestellt, daß ein Tragzylinder nicht gerade aus der Stütze herausfährt, was ebenfalls Probleme bereiten könnte. Um auch eine Beschädigung der Stütze vorzubeugen, sollte bei einer günstigen Gelegenheit überprüft werden, ob sich der Tragzylinder ohne Widerstand in der Stütze bewegen lässt. Bei abgesenktem Tisch zeigte sich, daß der Tisch nicht gleichmäßig auflag, was dazu führte, daß die Tragzylinder unterschiedlich weit aus den Stützen herauskamen, wodurch auf den Stützen eine unterschiedliche Last lag. Für eine möglichst ruhige und stabile Position des Tisches sollten aber alle Stützen gleiche Last tragen. Ein weiterer Schwachpunkt bei dem Tisch ist die Verbindung von Steuerventil zu der Rändelschraube, die sich lösen kann. Eine dieser Verschraubungen war deutlich locker und sollte nachgezogen werden. Die Ventile selbst sollten auch noch einmal geprüft werden, da der Tisch nicht wie in der beschriebenen Weise abgebaut worden ist. Der Tisch wurde nach oben gehoben, ohne die Magnete und die Klammern der Tragzylinder zu lösen. Die beschriebenen Optimierungen sind bis zum Verfassen dieser Arbeit nicht durchgeführt worden, da zu deren Durchführung der Tisch abgebaut werden müßte. Selbst wenn diese Maßnahmen einen Erfolg bringen sollten, würden sich die Schwankungen nur auf 3 mm verringern. Die 3 mm Schwankung würden in dem neuen Aufbau, in dem der Laser nicht mehr auf dem schwingungs isolierten Tisch steht, zu einer Bewegung des Laserpulses auf der Küvette führen. Durch die Bewegung des Laserpulses wäre nicht mehr sichergestellt, daß der Umsatz konstant und Störungen, z.B. Wärmestrahlung, klein bleiben. Verringerungen des Umsatzes würden Messungen verfälschen, da in Messungen oft das Fehlen einer Reaktion bzw. von Umsatz überprüft wird. Für diese Zwecke wird die gesamte Anlage mit einem System kalibriert für das der Umsatz bekannt ist. Erst danach wird die zu untersuchende Lösung in das Flow-System gepumpt. Bewegt sich der Tisch nach der Kalibrierung kann nicht mehr entschieden werden, ob der fehlende Umsatz auf die veränderte Position des Laserpulses oder auf das zu untersuchende System zurückgeht. Die angesprochenen

Störungen können durch eine Veränderung der Laserposition so stark werden, daß eine Messung unbrauchbar wird. Außerdem bewirkt eine Bewegung des Tisches eine andere Stellung des Abschwächers gegenüber dem Laserstrahl, was die Stärke des auf die Küvette auftreffenden Laserpulses stark beeinflusst. Diese Veränderung kann so stark sein, daß sich der Umsatz bzw. die Störungen mit den oben angesprochenen Folgen verändern.

Mit den angesprochenen Schwankungen von 3 mm wäre eine Messung unmöglich gewesen und es hätte ein stabilerer Tisch beschafft werden müssen. Es zeigte sich aber, daß der Tisch seine Position auf wenige 1/10 mm genau hält, wenn der Tisch nicht so weit ausgelenkt wird, daß er seine Position nachregeln muß. Mit diesen Parametern ist eine Messung möglich.

Um die Störungen des Tisches möglichst zu minimieren, wurde das ganze Flow-System bis auf die Küvette über dem Tisch aufgehängt. Die Aufhängung hat den zusätzlichen Vorteil, daß Schwingungen, die die laufende Pumpe erzeugt, eine Messung nicht mehr stören können. Während die Pumpe lief, vergrößerten sich die Spiegelschwankungen bei einer Softwaremessung mit dem Steuerprogramm^[27] um 0.5 nm, was bei einer absoluten Stabilität von 1.4 nm ohne Pumpe erheblich ist.

Nachdem die Anlage soweit optimiert war, konnte mit einer Substanz, dessen Photochemie und Spektren bekannt sind, ein „Umsatzschießen“ durchgeführt werden. Dabei zeigte sich, daß bei der in Abbildung 42 gezeigten Anordnung alleine die Anwesenheit der Person, die das Spektrometer bedient, die Spektren so stark stört, daß sie unbrauchbar werden. Die Störungen konnten durch einen Vergleich auf Luftfeuchtigkeit zurückgeführt werden.

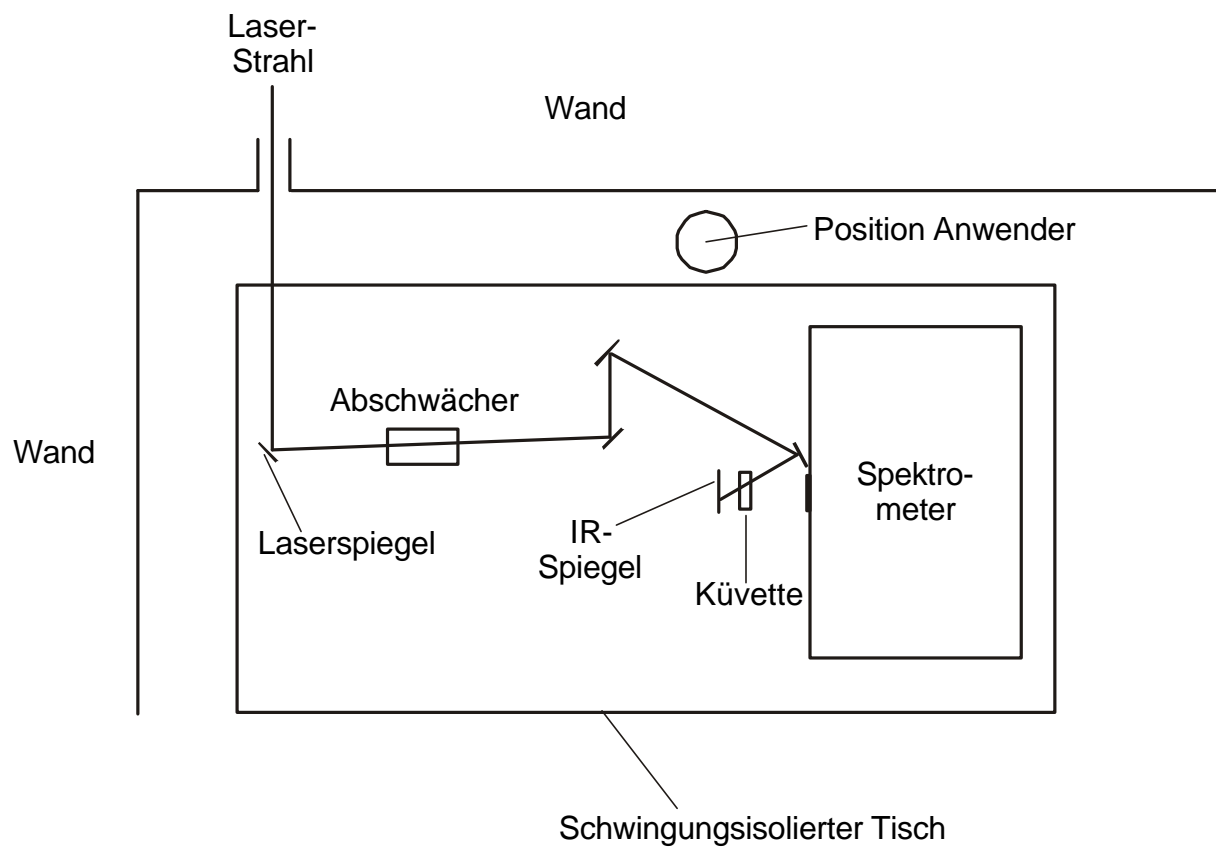


Abb. 42. Position des Spektrometers und Strahlengang des Lasers direkt nach dem Wiederaufbau

Der Anwender befindet sich bei dieser Anordnung zwischen Wand und Spektrometer, wodurch sich die von dem Anwender emittierte Feuchtigkeit nicht gut verteilen kann. Daher wurde die Anordnung zu der in Abbildung 43 geändert.

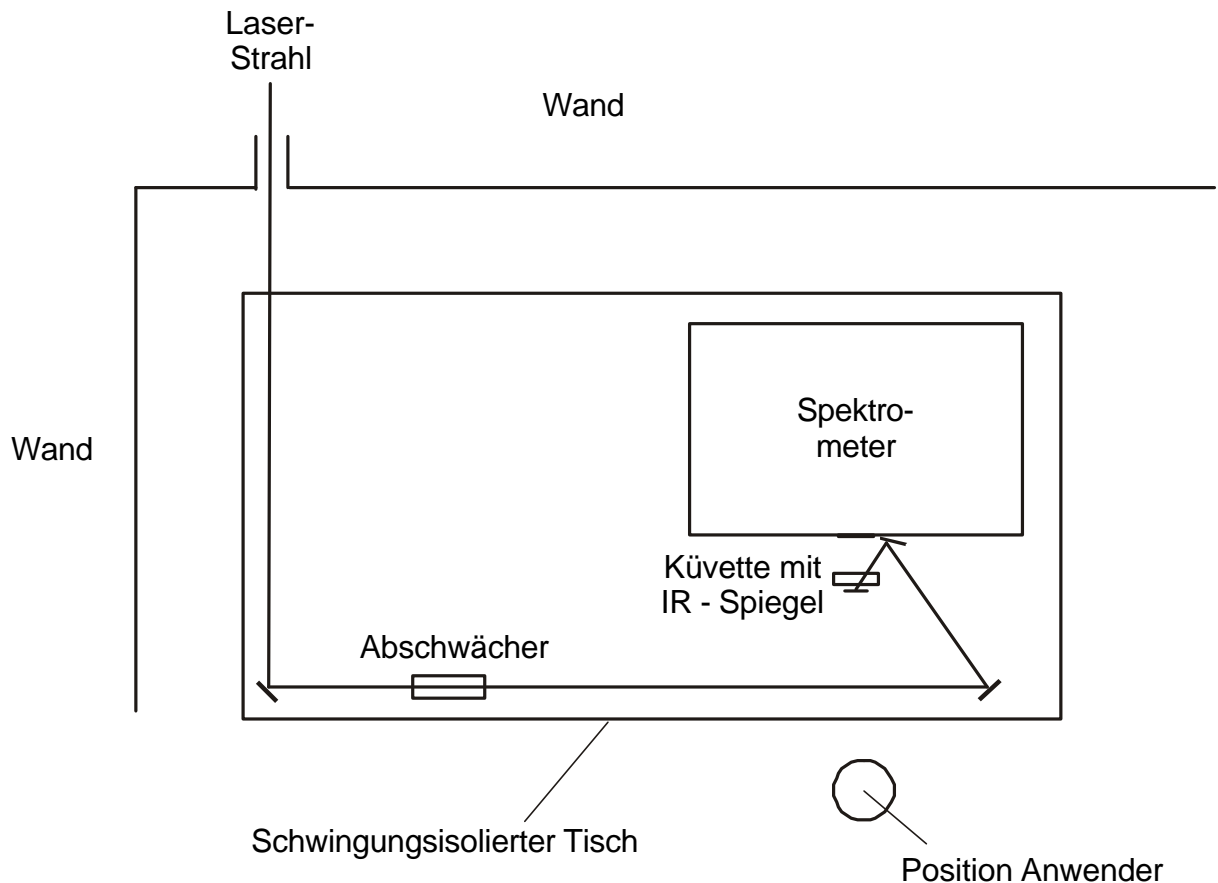


Abb. 43. Verbesserter Aufbau der Anlage

Durch den neuen Aufbau sind die Störungen durch Luftfeuchtigkeit signifikant geringer, da sich der Anwender in der Mitte des Raumes befindet und sich die von ihm ausgehende Feuchtigkeit gut im Raum verteilen kann.

Die neue Anordnung wurde durch ein „Umsatzschießen“ ausgetestet, bei dem sich zeigte, daß ein vergleichbarer Umsatz wie bei der Anordnung in einem Raum ohne gravierende Störungen erreichbar war. Damit war die Anlage für Messungen bereit.

7.6. Stabilität Pumpschlauch

Bei Step/Scan-Experimenten mit irreversiblen Reaktionen wird die Probenlösung kontinuierlich durch das Flow-System gepumpt, um zu gewährleisten, daß sich immer frische Lösung in der Küvette befindet. Der nötige Flüssigkeitsstrom wird durch eine Peristaltikpumpe erzeugt, in der sich ein extra elastisches Stück Schlauch befindet, das im weiteren Verlauf als Pumpschlauch bezeichnet wird. Beim Arbeiten mit diesen Pumpschläuchen wurde festgestellt, daß man sich hinsichtlich der Beständigkeit gegenüber Lösungsmitteln nicht auf die Herstellerangaben verlassen kann. Daher wurde insbesondere

von Herrn Kolano ein Verfahren entwickelt die Pumpschläuche so auszutesten, daß eine mögliche Verunreinigung durch die Schläuche ausgeschlossen werden kann. Die Problematik selbst bei kleinen Verunreinigungen besteht in der großen Empfindlichkeit des Detektors der Step/Scan-Anlage, der selbst winzige Änderungen in den Absorptionen des Infraroten nachweisen kann und diese dann als Rauschen in den Spektren auftauchen.

Daher werden die Pumpschläuche, bevor mit ihnen eine Messung durchgeführt wird, in einem kleinen Flüssigkeitskreislauf eingebaut und das Lösungsmittel mindestens 60 Stunden im Kreis gepumpt. Als Flüssigkeitsmenge sollten ca. 100 ml gewählt und das Gefäß in dem sich das Lösungsmittel befindet so verschlossen werden, daß zwar Ab- und Zulauf hinein- aber möglichst kein Lösungsmittel herausgelangen kann. Um das Fließen des Lösungsmittels überprüfen zu können, sollte außerdem der Abflußschlauch nicht in das Lösungsmittel eintauchen.

Ist das Lösungsmittel, in diesem Fall Toluol, wie oben beschrieben gepumpt worden, können nun von dem benutzten Lösungsmittel ein $^1\text{H-NMR}$ und ein $^{13}\text{C-NMR}$ mit dem 400 MHz Gerät angefertigt werden, da das Gerät empfindlicher ist als das 200 MHz Gerät. Außerdem wird ein Gaschromatogramm auf einer polaren und einer unpolaren Säule angefertigt, um auch mit dieser Analysenmethode auf Verunreinigungen zu testen. Bei beiden Analysenmethoden sollte eine Blindprobe mit dem reinen Lösungsmittel durchgeführt werden, um mögliche Verunreinigungen, die nicht aus dem Pumpschlauch kommen, zu erkennen.

In der hier durchgeführten Eignung der Viton-Schläuche für Toluol zeigte sich in den NMR-Spektren keine Verunreinigung. Dagegen konnte in dem Gaschromatogramm mit der CN-20M Säule eine Verunreinigung im ppT-Bereich gefunden werden. Die Verunreinigung sollte eine Messung nicht stören, weil sie im Bereich der anderen Verunreinigungen liegt. Letzte Sicherheit kann aber nur eine Messung mit der Step/Scan Anlage bringen, da es sich bei dieser Verunreinigung eventuell um eine Verbindung mit einem starken IR-Chromophor handeln könnte.

8. Ausblick

Nach dieser Diplomarbeit sollte versucht werden, die Arbeit und Untersuchungen mit Singulett-Sauerstoff weiterzuführen. Wichtig ist es, zuerst die Erzeugung von Singulett-Sauerstoff durch geeignete Experimente zu bestätigen. Das kann auch in der Form geschehen, daß für die beiden anderen geeigneten Lösungsmittel der Step/Scan-Anlage, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, ein Sensibilisator gefunden wird. Mit diesen Lösungsmittel/Sensibilisator-Kombinationen sollten dann die Experimente zum Nachweis von $^1\text{O}_2$ wiederholt werden. Zwei Sensibilisatoren, Bengalrosa Bis-(triethylammonium)-salz und Protoporphyrin IX dimethylester, scheinen sich in HCCl_3 zu lösen. Die mögliche Eignung von diesen beiden Substanzen sollte, wegen der oft aufwendigen Suche nach Sensibilisatoren, zuerst untersucht werden.

Auch Mischungen aus einem Lösungsmittel, das wenig Eigenabsorptionen im Infraroten besitzt, und einem Lösungsmittel, in dem sich der Sensibilisator gut löst, sollten ausgetestet werden. Ganz neue Lösungsmittel zu suchen, die nur geringe Absorptionen im Infraroten besitzen, sollte vermieden werden, da schon zahlreiche Lösungsmittel ausgetestet worden sind.

Zusätzlich sollte die Suche nach neuen Sensibilisatoren weiter fortgesetzt werden, da die derzeit bekannten nicht die wünschenswerten Eigenschaften besitzen.

Auch die Suche nach anderen Abfängern, die stabiler gegenüber äußeren Einflüssen sind, wäre eine Aufgabe, die das Arbeiten vereinfachen würde. Bevor auf einen anderen Abfänger gewechselt wird, sollte aber versucht werden, den Mechanismus der Reaktion des TSDM mit Singulett-Sauerstoff aufzuklären, da dieser in der Literatur noch nicht bekannt ist.

Wenn die Arbeiten an dem hier untersuchten System abgeschlossen sind, kann die Quelle von $^1\text{O}_2$ benutzt werden, um andere Substanzen mit Singulett-Sauerstoff reagieren zu lassen. Die Reaktionen von $^1\text{O}_2$ mit diesen Substanzen könnten dann zeitaufgelöst im Infraroten und im UV-Vis untersucht werden. Insbesondere ist daran gedacht, Olefine und Biomoleküle mit Singulett-Sauerstoff reagieren zu lassen.

Aber auch apparativ sollte versucht werden, einige Veränderungen zu erreichen. Vorrangig ist in diesem Bereich die Wiederinbetriebnahme des durchstimmbaren Lasers, wodurch die Beschränkung der Anregungswellenlänge wegfallen würde. Ohne diese Einschränkung wird eine große Zahl von Sensibilisatoren benutzbar, die bessere Eigenschaften als die jetzt benutzten haben. Falls dieser Laser keinen zuverlässigen Betrieb ermöglichen sollte, müßte nach anderen Quellen gesucht werden, mit denen die benötigten Wellenlängen erzeugt

werden können.

Auch eine Verbesserung der vorhandenen UV-Vis-Spektrometer ist geboten, da mit beiden neue Sensibilisatoren nicht zügig vermessen werden oder die Spektren nicht in geeigneter Form gespeichert werden können. Die Spektren sollten in einem Format abgespeichert werden, das eine elektronische Weiterverarbeitung ermöglicht.

9. Geräte und Betriebsbedingungen

9.1. Step/Scan

Spektrometer:	Bruker IFS 66 V/s
Transientenrekorder:	Bruker PAD1232 40 MHz SPECTRUM
Optischer Tisch:	Melles Griot
Laser:	Spectra Physics
Modell:	Quanta Ray 10 Hz Repititionsrate
Pumpe für Flow-System:	ISMATEC IPC - N 4
Software:	Bruker OPUS 3.0
Laserabschwächer:	Laser Optik

9.2. Laserblitzphotolyse

Laser:	Spectra Physics
Modell:	Quanta Ray LAB 130 1 Hz Repititionsrate
Xenonlampe:	Müller Elektronik Optik
Modell:	SVX 1450 (Stromversorgung) LAX 1450 (Lampe)
Meßbereich:	250-800 nm
Küvette:	Durchflußküvette aus Quarz
Monochromator:	Jobin-Yvon Triax 180
Oszilloskop:	LeCroy 9361
Detektor:	Photomultiplier Thorn-EMI R446 Netzteil von Fa. Wallis
Software:	LFP 1.01 von G.Bucher Sigma Plot 3.0 von Jandel Corporation

9.3. UV-VIS-Spektroskopie

Gerät:	Varian UV-VIS Spektrometer Cary I
Lösungsmittel:	jeweils angegeben
Software:	Cary13E Version 3.0 sowie

Gerät:	Hewlett Packard 8452 A Diode Array Detektor Spektrophotometer
Lösungsmittel:	jeweils angegeben

9.4. ^1H -Kernresonanzspektroskopie

Gerät:	Bruker DRY-200	200 MHz
	Bruker DRX-400	400 MHz

9.5. ^{13}C -Kernresonanzspektroskopie

Gerät:	Bruker DRY-200	50.3 MHz
	Bruker DRX-400	100.4 MHz

9.6. Gaschromatografie

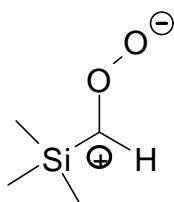
Gerät:	Siemens Sichromat
Säulen:	
OV1	
Länge:	9.8 m
Innendurchmesser:	0.1 mm
sowie	
CN 20M	
Länge:	67 m
Innendurchmesser:	0.28 m
Trärgas:	Wasserstoff bei beiden Säulen

10.Rechnungen

Alle Rechnungen wurden mit dem 6-31+G* Basissatz durchgeführt, der in dem Programmpaket Gaussian98^[23] implementiert ist. Die Berechnungen des Diazirins werden hier nicht gezeigt, da dieses Spektrum auch in der Literatur gefunden werden kann.

10.1. Methode Blyp

10.1.1. Carbonyloxid



18

Dateiname:silyldiazo\blyp_6-31+g(d)\carbonyloxid.com / -.log

Ladung:0

Multiplizität:1

E (BLYP):.....-598.149995217 Hartrees

ZPVE:0.129742 Hartrees

Kernabstoßungsenergie:369.0918478369 Hartrees

Besonderheiten:keine

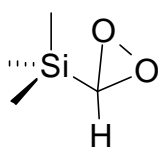
Kartesische Koordinaten:

Atom	Koordinate		
	x-	y-	z-
C	-0.692318	1.565337	1.641191
H	-0.310636	2.483716	1.162993
H	-0.404991	1.595502	2.707946
H	-1.795068	1.591016	1.592457
Si	0.013034	-0.000039	0.814622
C	-0.700350	-1.560095	1.644297
H	-0.414434	-1.588913	2.711461
H	-1.803155	-1.580862	1.594358
H	-0.322329	-2.481417	1.168859
C	1.909098	-0.004882	0.796218
H	2.307317	-0.897022	0.283576
H	2.311977	0.883982	0.281543
H	2.301953	-0.004727	1.828754
C	-0.619739	-0.000509	-0.995170
H	-1.672625	-0.001201	-1.325536
O	0.238706	0.000158	-1.965738
O	-0.208784	0.000013	-3.275554

IR-Frequenzen (unskaliert):

ModeNr.	Wellenzahl	Abs. Int.	Rel. Int.	ModeNr.	Wellenzahl	Abs. Int.	Rel. Int.
1	42,8	4,6	2	24	932,1	41,3	22
2	112,7	5,6	3	25	1281,4	21,7	12
3	126,8	0,1	0	26	1285,7	22,8	12
4	137,0	0,0	0	27	1294,0	11,3	6
5	156,6	0,1	0	28	1298,8	25,1	13
6	162,0	0,3	0	29	1358,8	57,1	31
7	191,1	0,9	1	30	1443,8	0,0	0
8	192,9	1,4	1	31	1447,7	0,1	0
9	209,7	3,5	2	32	1448,5	0,2	0
10	282,2	1,0	1	33	1457,4	6,2	3
11	306,7	7,7	4	34	1458,1	7,7	4
12	404,4	16,3	9	35	1466,2	9,5	5
13	584,2	13,6	7	36	2960,9	9,1	5
14	671,1	15,1	8	37	2961,7	14,3	8
15	681,5	12,9	7	38	2967,9	7,8	4
16	693,6	0,0	0	39	3016,0	5,7	3
17	713,9	3,9	2	40	3025,5	1,0	1
18	749,2	10,3	6	41	3027,2	21,6	12
19	792,1	10,3	6	42	3033,1	10,7	6
20	852,7	0,2	0	43	3037,4	6,7	4
21	862,5	138,7	75	44	3037,5	16,6	9
22	865,9	95,8	52	45	3043,3	9,9	5
23	875,6	185,6	100				

10.1.2. Dioxiran



23

Dateiname:silyldiazo\blyp_6-31+g(d)\dioxiranestaggered.gif / -.out

Ladung:0

Multiplizität:1

E (BLYP):.....-598.166353191 Hartrees

ZPVE:0.129977 Hartrees

Kernabstoßungsenergie:382.3501047994 Hartrees

Besonderheiten:mit Methylgruppe in gestaffelter Konformation

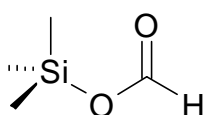
Kartesische Koordinaten:

Atom	Koordinate		
	x-	y-	z-
Si	-0.000016	0.029365	0.656651
C	-0.000472	1.920928	0.515670
H	-0.001016	2.387757	1.516904
H	0.889861	2.280336	-0.027652
H	-0.890483	2.279905	-0.028445
C	-1.566709	-0.619947	1.526839
H	-1.582079	-1.723544	1.572758
H	-1.619255	-0.245444	2.565118
H	-2.484064	-0.290623	1.008012
C	0.000116	-0.717806	-1.130948
H	0.000669	-1.816297	-1.266411
C	1.567296	-0.619333	1.526205
H	1.582552	-1.722905	1.572841
H	2.484313	-0.290476	1.006489
H	1.620649	-0.244156	2.564198
O	0.766961	-0.050163	-2.143949
O	-0.767250	-0.050925	-2.143991

IR-Frequenzen (unskaliert):

ModeNr.	Wellenzahl	Abs. Int.	Rel. Int.	ModeNr.	Wellenzahl	Abs. Int.	Rel. Int.
1	35,9	2,4	2	24	1097,1	6,8	6
2	93,6	0,3	0	25	1196,7	30,7	28
3	126,5	0,3	0	26	1281,9	28,5	26
4	127,7	4,1	4	27	1282,1	27,1	24
5	145,2	0,0	0	28	1291,8	2,8	2
6	153,7	0,2	0	29	1322,2	21,4	19
7	187,7	0,5	0	30	1443,1	0,5	0
8	195,6	1,5	1	31	1448,7	0,1	0
9	206,5	4,4	4	32	1450,0	0,2	0
10	325,3	17,4	16	33	1455,5	7,3	7
11	334,5	1,6	1	34	1460,3	6,7	6
12	556,7	5,5	5	35	1466,7	13,6	12
13	628,7	4,4	4	36	2947,0	48,8	44
14	672,3	13,3	12	37	2958,6	12,6	11
15	679,4	11,2	10	38	2959,5	15,0	13
16	689,8	0,0	0	39	2967,0	8,8	8
17	750,5	27,9	25	40	3022,1	0,2	0
18	767,3	2,8	3	41	3023,8	28,6	26
19	773,9	15,0	14	42	3029,5	14,3	13
20	790,5	1,4	1	43	3029,8	8,3	8
21	860,4	73,5	66	44	3033,3	17,6	16
22	861,0	75,9	68	45	3044,0	9,3	8
23	879,8	110,9	100				

10.1.3. Ameisensäureester



24

Dateiname:silyldiazo\blyp_6-31+g(d)\formicacidestergrid.gjf / -.out

Ladung:0

Multiplizität:1

E (BLYP):.....-598.336177032 Hartrees

ZPVE:0.131181 Hartrees

Kernabstoßungsenergie:379.0318000567 Hartrees

Besonderheiten:mit feinerem Integrationsgitter gerechnet

Kartesische Koordinaten:

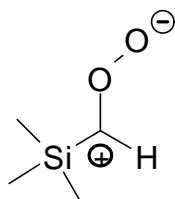
Atom	Koordinate		
	x-	y-	z-
C	-1.026195	-1.568591	-1.056832
H	-1.323671	-1.641592	-2.118827
H	-0.447324	-2.475239	-0.808240
H	-1.951489	-1.582743	-0.454331
Si	-0.001073	-0.000016	-0.758765
C	-1.024255	1.569766	-1.057141
H	-1.321575	1.642969	-2.119165
H	-1.949559	1.585166	-0.454687
H	-0.444267	2.475731	-0.808659
C	1.609248	-0.001047	-1.744277
H	2.216977	0.889682	-1.509261
H	2.215743	-0.892685	-1.509520
H	1.410789	-0.000750	-2.831093
O	0.553279	-0.000189	0.895710
C	-0.194268	0.000076	2.029288
H	-1.294935	0.000429	1.853911
O	0.286365	-0.000058	3.148834

IR-Frequenzen (unskaliert):

ModeNr.	Wellenzahl	Abs. Int.	Rel. Int.	ModeNr.	Wellenzahl	Abs. Int.	Rel. Int.
1	41,1	10,3	2	24	1124,5	466,5	92
2	79,2	11,0	2	25	1287,2	36,6	7
3	109,5	3,1	1	26	1288,1	38,3	8
4	127,7	0,1	0	27	1297,1	14,5	3
5	146,4	0,0	0	28	1384,2	2,1	0
6	150,4	0,0	0	29	1441,8	0,2	0
7	187,5	0,1	0	30	1447,1	0,0	0
8	188,6	1,2	0	31	1447,3	0,0	0
9	209,1	1,4	0	32	1455,1	4,8	1
10	268,0	10,0	2	33	1457,1	6,6	1
11	284,0	3,2	1	34	1465,0	13,0	3
12	453,5	27,8	5	35	1729,0	506,0	100
13	592,9	17,4	3	36	2882,3	81,1	16
14	670,5	13,2	3	37	2959,0	7,8	2
15	680,8	10,3	2	38	2960,6	8,3	2
16	687,8	0,0	0	39	2965,3	5,9	1
17	760,6	28,9	6	40	3022,8	0,4	0
18	769,2	16,0	3	41	3024,9	24,4	5
19	806,3	17,1	3	42	3031,4	12,9	3
20	865,4	89,3	18	43	3033,3	6,1	1
21	865,7	97,7	19	44	3033,9	21,5	4
22	877,6	266,7	53	45	3040,3	11,1	2
23	982,5	0,0	0				

10.2. Methode B3Lyp

10.2.1. Carbonyloxid



18

Dateiname:silyldiazo\b3lyp_6-31+g(d)\carbonyloxid3.com / -.out

Ladung:0

Multiplizität:1

E (B3LYP):.....-598.282536345 Hartrees

ZPVE:0.133598 Hartrees

Kernabstoßungsenergie:369.0918203341 Hartrees

Besonderheiten:keine

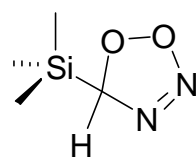
Kartesische Koordinaten:

Koordinate			
Atom	x-	y-	z-
C	-0.687268	1.554210	1.625923
H	-0.310465	2.466164	1.148087
H	-0.401179	1.589600	2.685188
H	-1.782929	1.578172	1.579567
Si	0.013855	-0.000019	0.810895
C	-0.692860	-1.550592	1.628029
H	-0.407593	-1.585201	2.687539
H	-1.788566	-1.571062	1.581002
H	-0.318727	-2.464564	1.151948
C	1.895019	-0.003405	0.781158
H	2.288244	-0.889112	0.269046
H	2.291456	0.879862	0.267320
H	2.292274	-0.003127	1.804217
C	-0.613081	-0.000333	-0.994003
H	-1.658892	-0.000786	-1.322773
O	0.230396	0.000104	-1.945325
O	-0.206453	0.000026	-3.235965

IR-Frequenzen (unskaliert):

ModeNr.	Wellenzahl	Abs. Int.	Rel. Int.	ModeNr.	Wellenzahl	Abs. Int.	Rel. Int.
1	44,2	5,6	3	24	969,7	58,6	32
2	114,4	6,6	4	25	1322,3	31,0	17
3	133,2	0,2	0	26	1326,1	31,4	17
4	138,5	0,0	0	27	1336,4	6,1	3
5	157,9	0,1	0	28	1351,3	22,5	12
6	163,9	0,3	0	29	1476,1	77,8	43
7	195,0	1,1	1	30	1478,6	0,0	0
8	197,6	2,0	1	31	1482,1	1,8	1
9	213,5	4,1	2	32	1482,9	0,1	0
10	294,6	0,5	0	33	1492,4	8,4	5
11	316,2	10,6	6	34	1492,7	6,1	3
12	419,7	17,0	9	35	1500,5	8,7	5
13	608,8	13,7	8	36	3039,2	6,6	4
14	697,5	12,0	7	37	3039,7	10,1	6
15	706,3	9,3	5	38	3045,7	5,8	3
16	708,2	0,0	0	39	3103,3	3,0	2
17	735,6	8,9	5	40	3108,0	0,7	0
18	768,6	13,5	7	41	3109,6	19,2	11
19	813,0	7,9	4	42	3115,5	8,9	5
20	881,6	47,7	26	43	3119,0	5,5	3
21	885,1	177,2	97	44	3119,3	14,1	8
22	897,5	182,9	100	45	3126,0	7,6	4
23	915,2	54,1	30				

10.2.2. 5-Ring



26

Dateiname:silyldiazo\b3lyp_6-31+g(d)\5ringsinhf3.com / -.log

Ladung:0

Multiplizität:1

E (B3LYP):.....-707.784257222 Hartrees

ZPVE:0.143802 Hartrees

Kernabstoßungsenergie:557.7926008205 Hartrees

Besonderheiten:zerfällt mit Blyp, zuerst mit Hatree-Fock optimiert

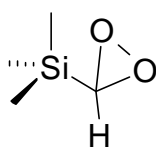
Kartesische Koordinaten:

Atom	Koordinate		
	x-	y-	z-
C	-1.507714	-0.736667	2.041658
H	-2.435461	-0.488610	1.512809
H	-1.602366	-0.372584	3.072759
H	-1.426941	-1.829902	2.085417
Si	-0.009041	0.042401	1.199362
C	-0.153985	1.916632	1.078312
H	-1.088642	2.216396	0.589606
H	-0.137942	2.371796	2.076768
H	0.677909	2.341142	0.504047
C	1.603036	-0.483364	2.027086
H	1.642919	-0.122324	3.062801
H	1.707288	-1.575228	2.053897
H	2.473188	-0.076745	1.498190
C	0.023260	-0.663870	-0.611965
H	-0.028368	-1.769184	-0.639447
O	1.151918	-0.184181	-1.311182
O	0.587461	0.070551	-2.704188
N	-1.148191	-0.208575	-1.419406
N	-0.760040	0.126331	-2.537095

IR-Frequenzen (unskaliert):

ModeNr.	Wellenzahl	Abs. Int.	Rel. Int.	ModeNr.	Wellenzahl	Abs. Int.	Rel. Int.
1	43,5	0,5	0	27	929,3	33,8	31
2	83,7	1,2	1	28	989,5	9,3	8
3	109,8	0,1	0	29	1044,3	8,9	8
4	132,2	0,0	0	30	1262,5	9,3	8
5	148,1	0,0	0	31	1302,2	1,6	1
6	155,1	0,1	0	32	1322,0	40,2	37
7	168,9	1,2	1	33	1323,1	40,0	36
8	190,4	0,9	1	34	1333,2	9,2	8
9	193,8	0,4	0	35	1478,6	0,1	0
10	217,7	5,7	5	36	1483,9	0,0	0
11	284,6	5,1	5	37	1485,3	0,1	0
12	330,8	8,5	8	38	1491,1	10,1	9
13	446,1	37,9	34	39	1493,5	6,8	6
14	538,6	2,7	2	40	1502,3	12,9	12
15	613,4	9,0	8	41	1637,6	43,8	40
16	679,9	9,6	9	42	2945,2	39,9	36
17	701,1	9,5	9	43	3039,0	6,6	6
18	703,9	11,3	10	44	3040,0	10,3	9
19	707,7	0,1	0	45	3042,9	5,8	5
20	753,2	1,4	1	46	3107,1	0,3	0
21	775,0	27,3	25	47	3108,9	20,6	19
22	800,3	10,7	10	48	3112,6	11,8	11
23	845,8	109,9	100	49	3117,9	8,7	8
24	885,0	71,3	65	50	3119,7	8,4	8
25	886,9	76,1	69	51	3122,4	7,7	7
26	892,0	86,9	79				

10.2.3. Dioxiran



23

Dateiname:silyldiazo\b3lyp_6-31+g(d)\dioxirane3st.com / -.log

Ladung:0

Multiplizität:1

E (B3LYP):.....-598.306848409 Hartrees

ZPVE:0.133925 Hartrees

Kernabstoßungsenergie:386.2414603004 Hartrees

Besonderheiten:mit Methylgruppe gestaffelt

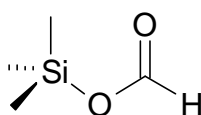
Kartesische Koordinaten:

Atom	Koordinate		
	x-	y-	z-
Si	-0.000004	0.029379	0.651634
C	-0.000860	1.904922	0.491178
H	-0.001102	2.381747	1.479566
H	0.883135	2.255300	-0.053768
H	-0.885158	2.254475	-0.053805
C	-1.555483	-0.608231	1.518225
H	-1.569442	-1.703989	1.575488
H	-1.611820	-0.225611	2.545450
H	-2.465795	-0.287967	0.996723
C	0.000055	-0.718880	-1.120253
H	0.000162	-1.808527	-1.254679
C	1.556298	-0.606888	1.517731
H	1.571419	-1.702651	1.574609
H	2.466172	-0.285489	0.996165
H	1.612423	-0.224571	2.545080
O	0.748741	-0.055517	-2.119675
O	-0.748741	-0.055679	-2.119698

IR-Frequenzen (unskaliert):

ModeNr.	Wellenzahl	Abs. Int.	Rel. Int.	ModeNr.	Wellenzahl	Abs. Int.	Rel. Int.
1	37,4	2,8	2	24	1145,3	6,9	6
2	97,1	0,4	0	25	1275,5	29,9	26
3	129,8	4,4	4	26	1320,9	37,0	32
4	130,5	0,3	0	27	1321,3	36,2	32
5	147,2	0,0	0	28	1330,8	5,6	5
6	156,7	0,1	0	29	1376,8	21,3	19
7	191,6	0,6	0	30	1477,6	0,6	0
8	200,0	1,8	2	31	1483,3	0,1	0
9	211,0	4,8	4	32	1484,6	0,2	0
10	336,3	18,6	16	33	1490,0	8,0	7
11	349,6	1,6	1	34	1494,9	7,4	7
12	580,3	5,3	5	35	1501,3	15,6	14
13	655,3	4,2	4	36	3036,8	9,3	8
14	696,7	10,3	9	37	3037,4	7,4	7
15	703,5	9,4	8	38	3044,8	8,0	7
16	704,2	0,0	0	39	3052,6	43,1	38
17	771,6	27,0	24	40	3105,2	0,1	0
18	792,4	16,5	14	41	3106,9	24,8	22
19	829,0	3,3	3	42	3112,0	12,7	11
20	843,6	3,2	3	43	3112,3	6,7	6
21	882,8	81,8	72	44	3115,6	15,1	13
22	883,4	82,9	73	45	3126,4	7,4	6
23	903,7	113,9	100				

10.2.4. Ameisensäureester



24

Dateiname:silyldiazo\b3lyp_6-31+g(d)\formicaceticester3grid.com / -.log

Ladung:0

Multiplizität:1

E (B3LYP):.....-598.483788649 Hartrees

ZPVE:0.135096 Hartrees

Kernabstoßungsenergie:....382.5763101855 Hartrees

Besonderheiten:mit feinerem Integrationsgitter gerechnet

Kartesische Koordinaten:

Atom	Koordinate		
	x-	y-	z-
C	-1.018966	-1.555562	-1.042805
H	-1.318049	-1.628765	-2.096569
H	-0.444461	-2.456919	-0.797103
H	-1.936675	-1.568687	-0.441752
Si	0.000612	0.000004	-0.750028
C	-1.017840	1.556277	-1.042944
H	-1.316868	1.629616	-2.096715
H	-1.935534	1.570105	-0.441887
H	-0.442685	2.457238	-0.797306
C	1.595231	-0.000615	-1.733821
H	2.199667	0.884322	-1.502704
H	2.198937	-0.886073	-1.502790
H	1.394600	-0.000479	-2.812796
O	0.540932	-0.000100	0.885443
C	-0.188498	-0.000071	2.009451
H	-1.282392	0.000105	1.843830
O	0.290986	0.000014	3.115419

IR-Frequenzen (unskaliert):

ModeNr.	Wellenzahl	Abs. Int.	Rel. Int.	ModeNr.	Wellenzahl	Abs. Int.	Rel. Int.
1	36,5	12,0	2	24	1201,7	502,5	89
2	77,8	11,4	2	25	1326,5	46,8	8
3	110,8	3,5	1	26	1327,3	48,0	9
4	130,2	0,1	0	27	1335,7	19,2	3
5	149,7	0,0	0	28	1436,4	4,0	1
6	154,2	0,0	0	29	1476,5	0,2	0
7	191,6	0,1	0	30	1481,8	0,0	0
8	192,5	1,3	0	31	1481,8	0,0	0
9	214,3	1,6	0	32	1489,8	5,2	1
10	276,4	11,4	2	33	1492,2	6,8	1
11	292,4	3,6	1	34	1499,5	15,1	3
12	476,0	29,3	5	35	1816,5	563,2	100
13	618,2	16,6	3	36	2983,8	72,9	13
14	693,8	9,7	2	37	3037,3	5,5	1
15	701,4	0,0	0	38	3038,7	6,6	1
16	704,0	7,6	1	39	3043,4	4,2	1
17	779,8	30,1	5	40	3105,5	0,1	0
18	788,8	17,1	3	41	3107,6	22,5	4
19	843,1	8,0	1	42	3113,9	8,9	2
20	887,5	106,3	19	43	3115,4	5,4	1
21	888,2	101,2	18	44	3116,1	19,6	3
22	907,1	281,0	50	45	3123,3	9,2	2
23	1035,6	0,4	0				

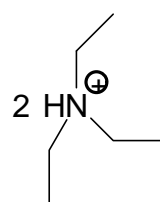
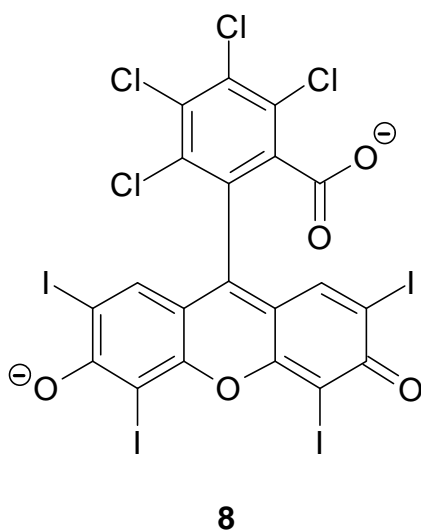
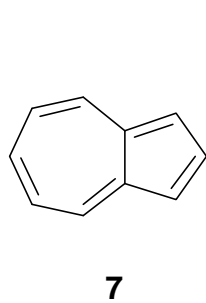
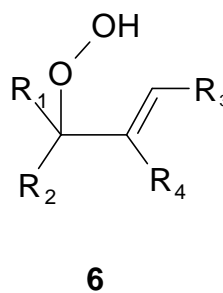
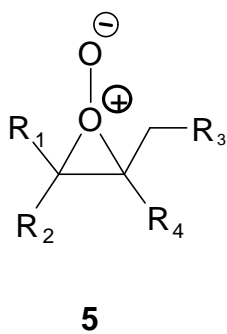
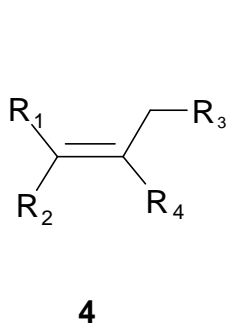
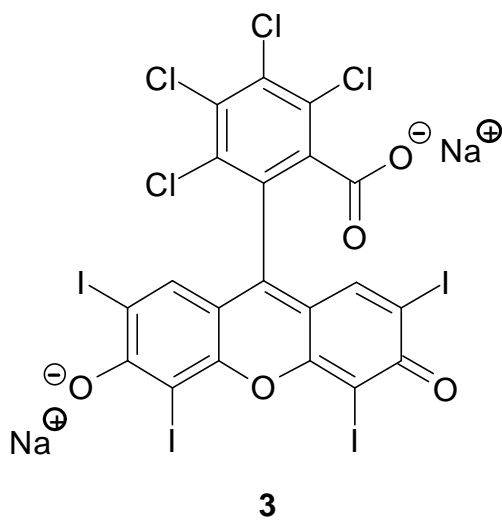
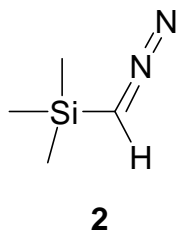
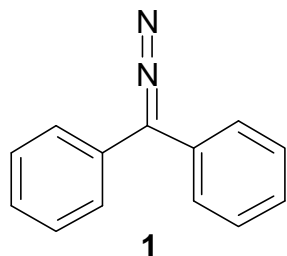
11.Literatur

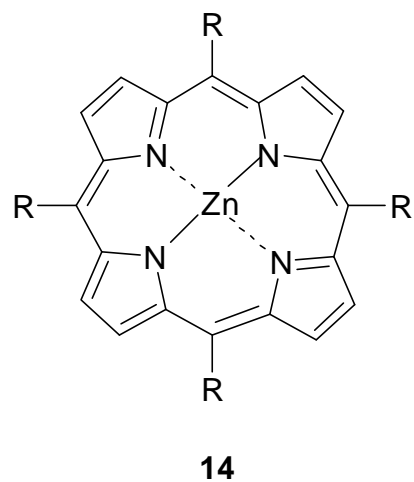
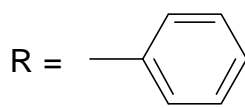
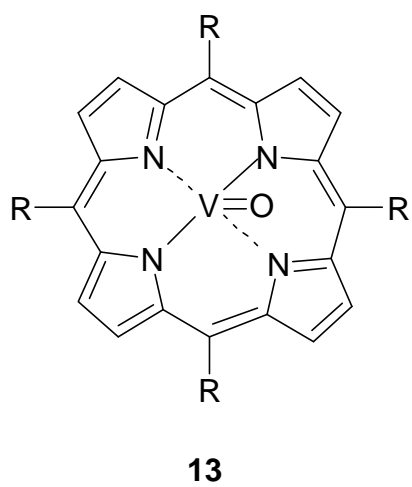
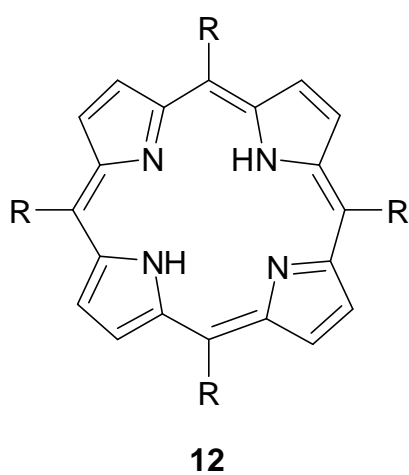
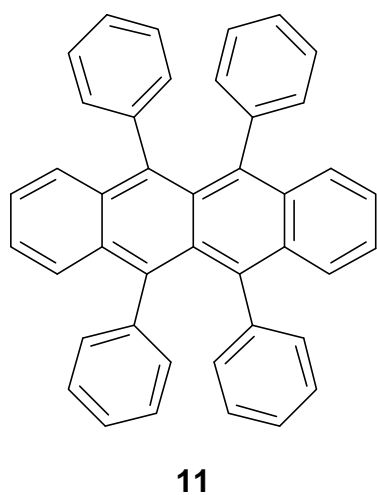
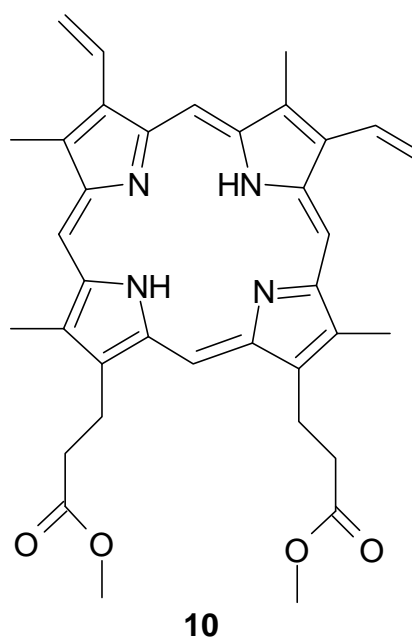
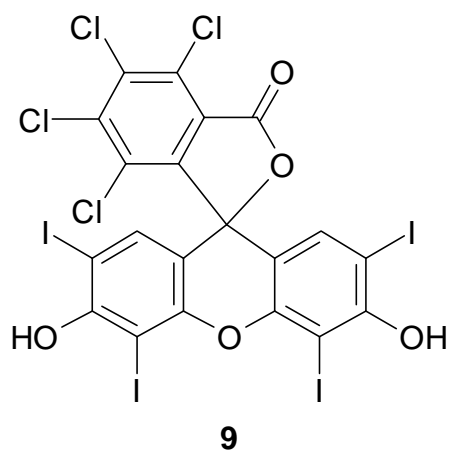
- [1] J. C. Scaiano, W. G. McGimpsey, H. L. Casal, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 1612-1616
- [2] C. S. Foote, S. Wexler, *J. Am. Chem. Soc.*, **1964**, *86*, 3879-3880
- [3] E. J. Corey, W. C. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.*, **1964**, *86*, 3881-3882
- [4] I. B. C. Matheson, J. Lee, B. S. Yamanashi, M. L. Wolbarsht, *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, *96*, 3343-3348
- [5] I. B. C. Matheson, J. Lee, *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, *94*, 3310-3313
- [6] A. Singh, G. W. Koroll, S. A. Antonsen, *J. Photochem.*, **1984**, *25*, 99-104
- [7] A. A. Gorman, G. Lovering, M. A. J. Rodgers, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, *100*, 4527-4532
- [8] W. P. Helman, A. B. Ross, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **24**, **1995**, *2*, 663-1021
- [9] C. S. Foote, *Acc. Chem. Res.*, **1968**, *1*, 104-110
- [10] J. R. Hurst, J. D. McDonald, G. B. Schuster, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, *104*, 2065-2067
- [11] G. Rossbroich, N. A. Garcia, S. E. Braslavsky, *J. Photochem.*, **1985**, *31*, 37-48
- [12] M. Halupka, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, 2000
- [13] J. Großmann, Vertiefungsarbeit, Ruhr-Universität Bochum, 2000
- [14] J. C. Scaiano, L. M. Hadel, CRC Handbook of Organic Photochemistry, Vol. 1, Cp. 11
- [15] B. Stevens, B. E. Algar, *J. Phys. Chem.*, **1969**, *73*, 1711-1715
- [16] A. P. Darmany, D. D. Gregory, Y. Guo, W. S. Jenks, *J. Phys. Chem. A*, **1997**, *101*, 6855-6863
- J. C. Scaiano, M. Tanner, D. Weir, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107*, 4396-4403
- [17] N. H. Werstiuk, H. L. Casal, J. C. Scaiano, *Can. J. Chem.*, **1984**, *62*, 2391-2392
- [18] B. P. Giri, G. Prasad, K. N. Mehrota, *Can. J. Chem.*, **1979**, *57*, 1157-1161
- [19] D. Seyferth, H. Menzel, A. W. Dow, T. C. Flood, *J. Organometal. Chem.*, **1972**, *44*, 279-290
- [20] G. A. Ketsle, L. V. Levshin, L. K. Sokolova, *Opt. Spectrosc. (USSR)*, **1979**, *47*, 494-497
- [21] D. P. Highley, R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, *96*, 3330-3332
- [22] M. E. Casida, C. Jamorski, K. C. Casida, D. R. Salahub, *J. Chem. Phys.*, **1998**, *108*, 4439-4449
- [23] Gaussian 98, Revision A.3,
M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria,
M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr.,
R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam,

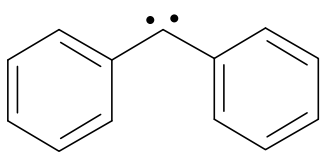
- A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi,
V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo,
S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui,
K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari,
J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu,
A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin,
D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara,
C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen,
M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon,
E. S. Replogle, and J. A. Pople,
Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
- [24] M. R. Chedekel, M. Skoglund, R. L. Kreeger, H. Shechter, *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, *98*,
7846-7848
- [25] M. Trommer, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, 1995
- [26] R. W. Murray, A. M. Trozzolo, *J. Org. Chem.*, **1961**, *26*, 3109-3112
- [27] OPUS-Steuersoftware, Firma Bruker

12.Anhang

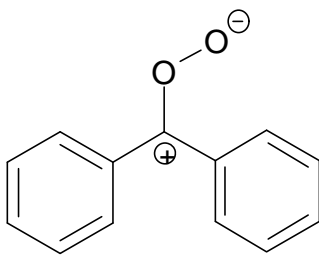
Verzeichnis der beschriebenen Substanzen



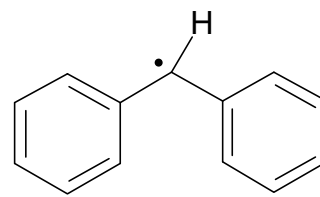




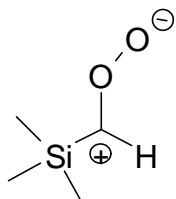
15



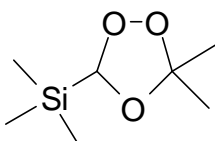
16



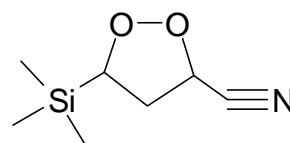
17



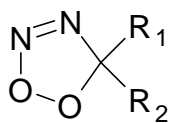
18



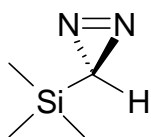
19



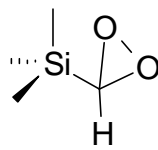
20



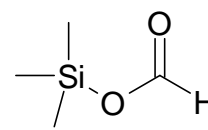
21



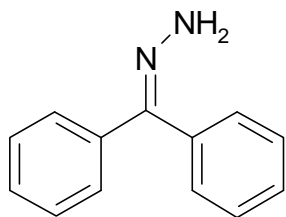
22



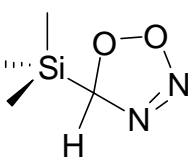
23



24



25



26

13. Abkürzungsverzeichnis

$^1\text{O}_2$	Singulett-Sauerstoff s. Kapitel 2
ΔOD	Änderung der optischen Dichte s. Kapitel 4.2
f_{Δ}	Singulett-Sauerstoff-Ausbeute
DDM	Diphenyldiazomethan
ESR	Elektronenspinresonanz-Spektroskopie
FT	Fourier-Transformation
IR	Infrarot
LFP	Laserflashphotolysis (Laser-Blitzlichtphotolyse)
OPO	optisch parametrischer Oszillator
ppT	parts per Trillion
TPP	Tetraphenylporphin

Danksagungen

Herrn Prof. Dr. W. Sander danke ich für die vielen wertvollen Tipps und Anregungen, sowie seine ständige Diskussionsbereitschaft. Besonders möchte ich Ihm aber für die schnelle und unkomplizierte Hilfe bei dem Problem im familiären Umfeld danken.

Herrn Dr. Götz Bucher danke ich für die Hilfestellung bei der Arbeit mit der LFP-Anlage und die wertvollen Tips, ohne die diese Arbeit nicht zustande gekommen wäre.

Für die ständige Hilfsbereitschaft bezüglich der Step/Scan-Messungen möchte ich mich bei Herrn C. Kolano bedanken.

Frau U. Steger, Herrn K. Gomann und Herrn H. Raskopf möchte ich für die aufbauenden und anregenden Gespräche danken.

Herrn Dr. F. Scheidt und Frau B. Schröder danke ich für die Unterstützung bei apparativen Problemen aller Art.

Den übrigen Mitgliedern der Arbeitsgruppe danke ich für die ständige Hilfsbereitschaft und die angenehme Arbeitsatmosphäre.

Bei Herrn Dr. G. Bucher und Herrn C. Kolano bedanke ich mich zusätzlich für das Korrekturlesen der Arbeit.

Meiner Familie danke ich für die stetige Unterstützung in allen Lebenslagen.