

- [14] Für die Graphensatz-Notation siehe: J. Bernstein, R. E. Davis, L. Shimon, N.-L. Chang, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1689; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1555.
- [15] Für einen kristallinen Metallkomplex mit Anionen in hydrophoben Kanälen wurde ein Ionenaustausch nachgewiesen: C. V. K. Sharma, S. T. Griffin, R. D. Rogers, *Chem. Commun.* **1998**, 215.
- [16] Für eine aktuelle Datenbank-Analyse der Länge von Wasserstoffbrückenbindungen zu Halogenidionen siehe: T. Steiner, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1998**, *54*, 456.

Photoionisation und Elektronentransfer von Biphenyl in den Kanälen von Al-ZSM-5-Zeolithen

Isabelle Gener, Guy Buntinx und Claude Brémard*

Es besteht ein beträchtliches Interesse, kristalline, poröse Alumosilicate zu verwenden, um die photophysikalischen und photochemischen Eigenschaften von Molekülen zu untersuchen und zu beeinflussen, die darin eingeschlossen sind.^[1] Daß Zeolithe Radikalkationen stabilisieren und Elektronen einfangen/einschließen können, ließ sich zweifelsfrei belegen.^[2, 3] Die umgekehrte Situation, in der Zeolithe als Elektronendonoren fungieren, ist hingegen weit weniger gut beschrieben.^[4, 5] ZSM-5-Zeolithe, die gerade und zickzackförmige Poren mit Öffnungsweiten von 0.54×0.56 bzw. $0.51 \times 0.55 \text{ nm}^2$ aufweisen, können Radikalkationen spontan generieren und diese in den Zeolithhohlräumen stabilisieren.^[6] Während der Oxidationsmechanismus noch ungeklärt ist, scheint das Vorhandensein von Aluminium im Zeolith für die Langlebigkeit der Radikale erforderlich zu sein. Wir berichten hier über unsere Ergebnisse der Photolyse von Biphenyl ($\text{C}_{12}\text{H}_{10}$, BP), das in geringen Konzentrationen in nichtsauren ZSM-5-Zeolithen eingeschlossen ist. Den Schwerpunkt legen wir hier auf die Photoionisation von Biphenyl und den Elektronentransfer. Die Zeolith-Radikalkation- und Kation-Elektron-Wechselwirkungen wurden durch Variieren des Silicium-Aluminium-Verhältnisses durch Verwenden ladungsausgleichender Kationen eingestellt, ohne Zusatz weiterer Moleküle.

Zweifach sublimiertes BP (eingewogene Mengen, 0.5–1.0 Moleküle BP pro Elementarzelle) wurde mit frisch dehydratisierten Zeolithen der Formel $\text{M}_n[\text{Al}_n\text{Si}_{96-n}\text{O}_{192}]$ ($\text{M} = \text{Na}^+$, K^+ , Cs^+ ; $n = 0, 3, 6$) unter Inertgas in einer Quarzzelle gemischt. FT-Raman- und in diffuser Reflexion aufgenommene UV/Vis-Absorptionsspektren der mechanisch vermischten Pulver wurden zeitabhängig aufgenommen. Alle nach der zur Einstellung des Gleichgewichts bei 50°C nötigen Zeit von einem Monat aufgenommenen spektrosko-

pischen Daten waren typisch für BP in niedriger Konzentration in den Zeolithhohlräumen. Das enthaltene Aluminium, die nicht im Gerüst befindlichen Kationen M^+ sowie das ebenfalls adsorbierte Gas (Argon oder Helium) führten zu keinen drastischen Veränderungen der Grundzustandskonformation von BP ($\text{BP}(\text{S}_0)$); dies ließ sich durch Vergleichen der erhaltenen charakteristischen Banden der Schwingungsspektren mit den an $\text{BP}(\text{S}_0)$ -Lösungen erhaltenen zeigen, denen zufolge eine verdrehte Struktur vorliegt.^[7] Die Grundzustandsabsorptionsspektren von in geringer Konzentration in ZSM-5 eingeschlossenem BP sind typisch für isoliert vorliegende Chromophore.^[7]

Kraftfeld(MM)-Rechnungen, Monte-Carlo(MC)-Simulationen und Moleküldynamik(MD)-Rechnungen lieferten Belege für die erwartete Position, die Struktur und das Diffusionsverhalten von $\text{BP}(\text{S}_0)$, eingeschlossen in $\text{Na}_4[\text{Al}_4\text{Si}_{92}\text{O}_{192}]$ -Zeolithen.^[8] Die $\text{BP}(\text{S}_0)$ -Moleküle befinden sich vorzugsweise in den geraden Kanälen in der Nähe der Kreuzungen mit den zickzackförmigen Kanälen (Abbildung 1). Die erwartete Position von $\text{BP}(\text{S}_0)$ in ZSM-5 ist in guter Übereinstimmung mit der durch Röntgenbeugungsexperimente bei hoher Beladung bestimmten.^[9]



Abbildung 1. Senkrecht zur *b*-Achse gezeigte Ansicht von Biphenyl, das in den geraden Kanälen von $\text{Na}_4\text{Si}_{92}\text{Al}_4\text{O}_{192}$ -Zeolith eingeschlossen ist (BP, S_0). Die gelben (Si), blauen (Al) und roten (O) Stäbchen stellen das ZSM-5-Gerüst dar, die violetten Kugeln sind die nicht im Gerüst enthaltenen Na^+ -Ionen und die schattierten und weißen Zylinder die C- bzw. H-Atome von BP.

Wir weisen darauf hin, daß die kleinsten $\text{C} \cdots \text{Na}$ - und $\text{C} \cdots \text{Al}$ -Abstände 4.66 bzw. 7.1 Å betragen. Den MD-Simulationen zufolge besteht der Einfluß des Zeolithgerüsts hauptsächlich in der Verringerung der Mobilität der BP-Moleküle im freien Zeolithhohlraum, und die $\text{BP}(\text{S}_0)$ -Moleküle führen nur Schwingungs-, interne Rotations- sowie Translationsbewegungen in der Nähe der Adsorptionsposition durch.^[8]

Ein Excimerlaser (248 nm, 15 ns, $0.12 - 30 \text{ mJ cm}^{-2}$) wurde zur Pumpenanregung für den $\text{S}_3 \leftarrow \text{S}_0$ -Übergang ($\pi^* \leftarrow \pi$ -Übergang) von eingeschlossenem BP verwendet. Dieser Übergang ist durch eine starke Absorption bei etwa 250 nm gekennzeichnet. In den in diffuser Reflexion aufgenommenen UV/Vis-Übergangsspektren wurden nach der Laserphotolyse der $1\text{BP}/\text{Si}_{96}\text{O}_{192}$ - und $1\text{BP}/\text{Na}_3[\text{Al}_3\text{Si}_{93}\text{O}_{192}]$ -Proben Abklingkurven bis 300 µs aufgezeichnet.^[10] Wir weisen darauf hin, daß mit dem zur Pumpenanregung verwendeten BP-freien Zeolithpulver nach der Laserphotolyse keine Transientenspektren erhalten wurden.

Nach der Datenverarbeitung^[11] der Transientenspektren lagen eindeutige Belege dafür vor, daß Spektren der reinen Komponenten und im experimentellen Energiepumpbereich

[*] Dr. C. Brémard, I. Gener, Dr. G. Buntinx
Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman UMR-CNRS 8516
Centre d' Etudes et de Recherches Lasers et Applications
Bât. C5 Université des Sciences et Technologies de Lille
59655 Villeneuve d'Ascq cedex (Frankreich)
Fax: (+33) 3-20-436755
E-mail: bremard@univ-lille1.fr

der niedrigste Triplettzustand $\text{BP}(\text{T}_1)$ (355 nm) sowie das Radikalkation $\text{BP}^{+\bullet}$ (380, 660 nm) vorliegen.^[7] Es gab in den unter den genannten experimentellen Bedingungen aufgenommenen Spektren hingegen weder bei den $1\text{BP}/\text{Si}_{96}\text{O}_{192}$ - noch den $1\text{BP}/\text{Na}_3[\text{Al}_3\text{Si}_{93}\text{O}_{192}]$ -Proben Hinweise auf das Vorliegen von Radikalanionen und eingeschlossenen Elektronen.^[7, 8, 12, 13] Die kurze Lebensdauer des $\text{BP}(\text{T}_1)$ -Zustands ist in $1\text{BP}/\text{Si}_{96}\text{O}_{192}$ mit 3×10^{-7} s kürzer als in $1\text{BP}/\text{Na}_3[\text{Al}_3\text{Si}_{93}\text{O}_{192}]$ (2.4×10^{-6} s). Dagegen ist die Lebensdauer des $\text{BP}^{+\bullet}$ -Radikals in $1\text{BP}/\text{Na}_3[\text{Al}_3\text{Si}_{93}\text{O}_{192}]$ mit 0.8 s deutlich länger als in $1\text{BP}/\text{Si}_{96}\text{O}_{192}$ (1.3×10^{-5} s).^[12]

Die transiente Spezies bei den zeitaufgelösten Resonanz-Raman-Experimenten (TR^3 -Raman-Experimente) wurden durch Photolyse bei 248 nm (15 ns, $1.4\text{--}14\text{ mJ cm}^{-2}$) erzeugt, und die Resonanz-Raman-Streuung (RR-Streuung) der transienten Spezies wurde bei 370 nm angeregt (8 ns, 21 mJ cm^{-2}). Die Verzögerung zwischen den Pump- und Meßpulsen kann zwischen 50 ns und mehreren Millisekunden eingestellt werden. Unter diesen experimentellen Bedingungen wurden nur zwei transiente Spezies nachgewiesen, wobei es sich zweifelsfrei um $\text{BP}(\text{T}_1)$ und $\text{BP}^{+\bullet}$ handelt (Abbildung 2). Das

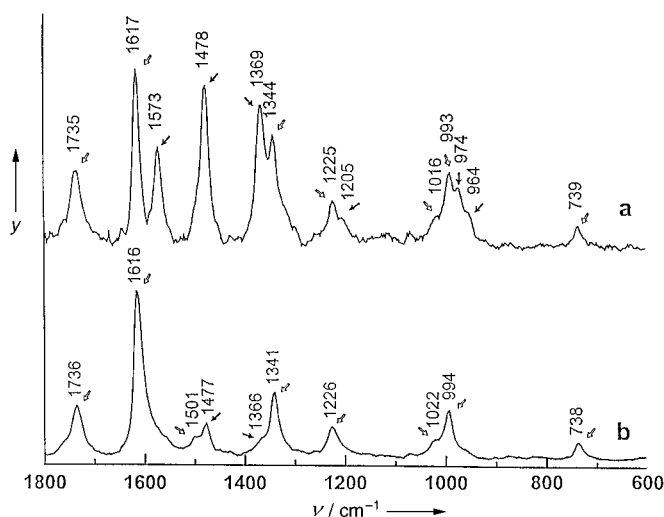


Abbildung 2. Zeitaufgelöste Resonanz-Raman(TR^3)-Spektren von eingeschlossenem, photoangeregtem Biphenyl ($\rightarrow \text{BP}(\text{T}_1)$, $\leftarrow \text{BP}^{+\bullet}$, Pumplaser 248 nm, 15 ns, 4 mJ cm^{-2} ; Meßlaser, 370 nm, 8 ns, 21 mJ cm^{-2}). a) $1\text{BP}/\text{Si}_{96}\text{O}_{192}$: 50 ns nach der Photoanregung. b) $1\text{BP}/\text{Na}_3\text{Si}_{93}\text{Al}_3\text{O}_{192}$: 50 ns nach der Photoanregung. y = Raman-Intensität in willkürlichen Einheiten.

Radikalkation $\text{BP}^{+\bullet}$ wurde in Proben mit $n = 0, 3, 6$ und $M = \text{Na}^+$ nachgewiesen, und die $\text{BP}(\text{T}_1)$ -Spezies entsteht in hohen Ausbeuten in Proben mit $n = 0$ und nur bei geringer Laseranregungsleistung.

Den Ähnlichkeiten der Wellenzahlen und der relativen Intensitäten der Signale der entsprechenden RR-Charakteristiken von $\text{BP}(\text{T}_1)$ und $\text{BP}^{+\bullet}$ in Lösung und in ZSM-5-Zeolithen zufolge liegen in Lösung und im porösen Feststoff sehr ähnliche Molekülstrukturen vor.^[7, 8, 13–16] $\text{BP}(\text{T}_1)$ und $\text{BP}^{+\bullet}$ entstehen durch zwei voneinander unabhängige und gleichzeitig ablaufende Vorgänge bei der Photolyse von $\text{BP}(\text{S}_0)$ bei 248 nm. Die Abhängigkeit der $\text{BP}(\text{T}_1)$ - und $\text{BP}^{+\bullet}$ -Ausbeuten von der Pumpleistung des Lasers ist ein Beleg dafür, daß $\text{BP}(\text{T}_1)$ bei niedrigen Leistungen die Hauptspezies ist. Dem-

zufolge ist die Entstehung von $\text{BP}(\text{T}_1)$ eine Folge eines Einphotonenprozesses, der über die interne Singulettumwandlung $\text{S}_1 \leftarrow \text{S}_3$ und anschließendes Intersystem Crossing ($\text{T}_1 \leftarrow \text{S}_1$) verläuft.^[7, 13] Der große intermolekulare $\text{BP} \cdots \text{BP}$ -Abstand und die langsame Diffusion der BP -Moleküle im Zeolithhohlraum sind im Einklang mit der Kinetik erster Ordnung für die Verzögerung und den Energietransfer durch das Gitter. Das Radikalkation $\text{BP}^{+\bullet}$ entsteht wahrscheinlich durch einen Zweiphotonenprozeß.

Die Lebensdauer von $\text{BP}^{+\bullet}$ scheint innerhalb eines engen Bereichs drastisch vom Aluminiumgehalt der ZSM-5-Zeolithe abzuhängen. Nach der Laserphotolyse von $1\text{BP}/\text{M}_6[\text{Al}_6\text{Si}_{90}\text{O}_{192}]$ ($M = \text{Na}^+, \text{K}^+$) bei Raumtemperatur ist eine langlebige Grünfärbung sichtbar, die umso stärker ist, je höher der Aluminiumgehalt des Zeoliths ist. Die hohen Lebensdauern von $\text{BP}^{+\bullet}$ in $\text{M}_6[\text{Al}_6\text{Si}_{90}\text{O}_{192}]$ ermöglichen zur Verfolgung der Rückreaktion zum $\text{BP}(\text{S}_0)$ -Zustand nach der Photolyse die Verwendung konventioneller spektroskopischer Methoden mit besseren Auflösungen und Empfindlichkeiten.

Nach der Datenverarbeitung^[10] der in diffuser Reflexion aufgenommenen Spektren erhielten wir Belege für das Vorliegen zweier Spezies nach der Photolyse von $1\text{BP}/\text{M}_6[\text{Al}_6\text{Si}_{90}\text{O}_{192}]$: $\text{BP}^{+\bullet}$ sowie ein eingeschlossenes Elektron. Die Absorptionsbanden um 460 nm konnten direkt dem eingeschlossenen Elektron zugeordnet werden, die Banden bei 370 und 670 nm rühren vom $\text{BP}^{+\bullet}$ -Radikation her.^[7, 12] Die Lebensdauern von $\text{BP}^{+\bullet}$ und dem eingeschlossenen Elektron in $1\text{BP}/\text{Na}_6[\text{Al}_6\text{Si}_{90}\text{O}_{192}]$ (450 bzw. 480 nm) waren 17 bzw. 155 min. In $1\text{BP}/\text{K}_6[\text{Al}_6\text{Si}_{90}\text{O}_{192}]$ (448 bzw. 462 nm) hingegen lagen diese bei 4 bzw. 44 min. Die zwei Minuten nach der Photolyse von $1\text{BP}/\text{Cs}_6[\text{Al}_6\text{Si}_{90}\text{O}_{192}]$ aufgenommenen UV/Vis-Spektren enthielten nur die Absorptionsbanden bei 470 und 510 nm, die vom eingeschlossenen Elektron herrühren. Die Lebensdauer von $\text{BP}^{+\bullet}$, die kürzer als zwei Minuten sein dürfte, ist anscheinend wesentlich kürzer als die des eingeschlossenen Elektrons in $1\text{BP}/\text{Cs}_6[\text{Al}_6\text{Si}_{90}\text{O}_{192}]$ (131 min).^[12] Wir nehmen an, daß positiv geladene Löcher im Zeolithgerüst die negative Ladung des eingeschlossenen Elektrons ausgleichen. Die Coadsorption von O_2 in der $1\text{BP}/\text{Na}_6[\text{Al}_6\text{Si}_{90}\text{O}_{192}]$ -

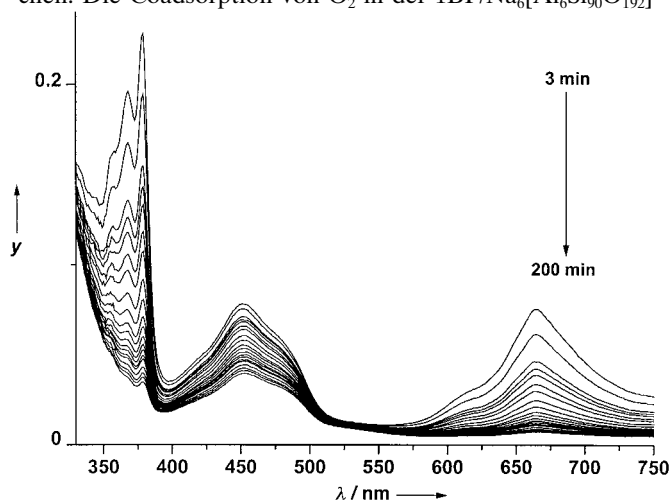


Abbildung 3. In diffuser Reflexion aufgenommene UV/Vis-Spektren von eingeschlossenem, photoangeregtem Biphenyl: $1\text{BP}/\text{Na}_6\text{Si}_{90}\text{Al}_6\text{O}_{192}$ (Photolyse 248 nm, 5 s, 30 mJ cm^{-2}). Die Spektren wurden bei Raumtemperatur zwischen 3 und 200 min nach der Photolyse aufgenommen. y = Reflexionsvermögen in Kubelka-Munk-Einheiten.

Probe ändert weder die Lebensdauern von BP^{++} noch des eingeschlossenen Elektrons signifikant. Die erwartete Bildung von O_2^- tritt demnach nicht ein, und die Stelle, an der das eingeschlossene Elektron eingeschlossen ist, ist wahrscheinlich für O_2 nicht zugänglich.

Das unmittelbar nach der Bestrahlung der $1\text{BP}/\text{Na}_6[\text{Al}_6\text{Si}_{90}\text{O}_{192}]$ -Probe bei Raumtemperatur unter Argon aufgenommene EPR-Spektrum (77 K, Abbildung 4) enthält ein kom-

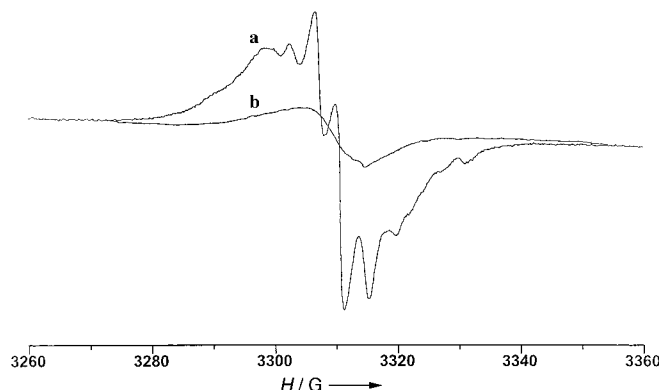
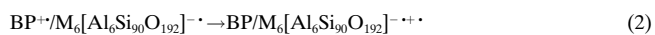


Abbildung 4. EPR-Spektren von eingeschlossenem, photoangeregtem Biphenyl (es war ein BP-Molekül pro $\text{Na}_6\text{Si}_{90}\text{Al}_6\text{O}_{192}$ -Einheit vorhanden; Photolyse 248 nm, 5 s, 30 mJ). a) bei 77 K, 1 min nach der Photolyse bei Raumtemperatur; b) bei 77 K, 1000 min nach der Photolyse.

pliziertes Signalmuster dreier paramagnetischer Spezies: BP^{++} (sieben aufgelöste Banden),^[17] ein eingeschlossenes Elektron sowie ein positiv geladenes Loch. Nach dem Tempern der Probe bei Raumtemperatur enthält ein bei 77 K aufgenommenes Spektrum nicht mehr die sieben gut aufgelösten Linien, sondern breitere, die vom eingeschlossenen Elektron und dem positiven Loch stammen (Abbildung 4 b). Die sieben aufgelösten Linien verändern sich bei bestrahltem $1\text{BP}/\text{K}_6[\text{Al}_6\text{Si}_{90}\text{O}_{192}]$ schneller, und in EPR-Spektren von $1\text{BP}/\text{Cs}_6[\text{Al}_6\text{Si}_{90}\text{O}_{192}]$, die direkt nach der Photolyse bei Raumtemperatur aufgenommen wurden, sind sie nahezu vollständig abwesend. Keines der EPR-Spektren enthält Feinstrukturen, die auf das Vorliegen von in Metallclustern des Typs $\text{M}_n^{(n-1)+}$ ($\text{M} = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Cs}^+$) eingeschlossenen Elektronen hinweisen.^[2, 4]

Die Gegenwart von sechs Aluminiumatomen und 90 Siliciumatomen im Gerüst sowie die paßgenauen Kanäle des ZSM-5-Zeoliths scheinen für das Einfangen/Einschließen des Elektrons erforderlich zu sein und dafür, die Rekombination mit BP^{++} -Radikationen oder positiven Löchern zu verhindern. Das durch die Photoionisation $\text{BP} \rightarrow \text{BP}^{++} + e$ erhaltene Elektron wird vom Gerüst eingefangen [Gl. (1)]. In Gleichung (2) ist gezeigt, wie der $\text{BP}(\text{S}_0)$ -Grundzustand wiederhergestellt wird, und Gleichung (3) kann entnommen werden, wie das eingeschlossene Elektron und ein positiv geladenes Loch rekombinieren, wobei wieder der neutrale Zeolith entsteht.



Wir weisen darauf hin, daß die schnelle Rekombination $\text{BP}^{++} + e \rightarrow \text{BP}$ wahrscheinlich in $[\text{Si}_{96}\text{O}_{192}]$ und $\text{M}_3[\text{Al}_3\text{Si}_{90}\text{O}_{192}]$ auftritt, die geringere Aluminiumgehalte aufweisen, da wir keine Belege für einen elektronischen Übergang des eingeschlossenen Elektrons erhielten. Die Fähigkeit des $\text{M}_6[\text{Al}_6\text{Si}_{90}\text{O}_{192}]^{\cdot+}$ -Zeoliths, ein Elektron an BP^{++} abzugeben, scheint in der Reihe $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Cs}^+$ zu steigen und hängt mit dem basischen Charakter der Sauerstoffatome des Gerüsts zusammen.

Leider können wir hier nicht über eindeutige Belege hinsichtlich der Lage des im Gerüst eingeschlossenen Elektrons sowie der des positiv geladenen Lochs im Zeolith berichten. Es ist allerdings klar, daß das Elektron unter Beteiligung der Lewis-sauren Aluminiumatome vom ZSM-5-Gerüst eingefangen wird. Trotz der Tatsache, daß der Zeolith ein Elektron aufnimmt, kann das $\text{M}_6[\text{Al}_6\text{Si}_{90}\text{O}_{192}]^{\cdot+}$ -Gerüst ein anderes Elektron an das BP^{++} -Radikation abgeben und so BP in $\text{M}_6[\text{Al}_6\text{Si}_{90}\text{O}_{192}]^{\cdot+}$ wiederhergestellt werden, und die beiden eingeschlossenen Elektronen sowie die positiv geladenen Löcher koexistieren im ZSM-5-Gerüst bei Raumtemperatur eine lange Zeit. Bei Radiolysen und Bestrahlen von unbeladenem, geringe Aluminiumgehalte aufweisendem ZSM-5 mit Elektronen wurden keine stabilen Elektronenlochpaare erhalten,^[18] wohingegen intensive Bestrahlungen unbeladener Faujasite wie $\text{Na}_{56}[\text{Si}_{136}\text{Al}_{56}\text{O}_{384}]$ zu recht stabilen positiv geladenen Löchern führen sowie zu eingeschlossenen Elektronen in $\text{Na}_n^{(n-1)+}$ -Clustern, die sich außerhalb des Gerüsts befinden.^[19]

Experimentelles

Die mit Natriumionen ausgetauschten ZSM-5-Zeolithe ($\text{Si}/\text{Al} = 13, 25$) wurden von VAW-Aluminium (Schwandorf) erhalten, und die Silicalit-1-Probe wurde uns von Dr. J. Patarin (ESA-CNRS 7015, Mulhouse, Frankreich) überlassen. Die Elementarzellenzusammensetzung der calcinierten und dehydratisierten M_n -ZSM-5-Proben waren Elementaranalysen zufolge $\text{Si}_{96}\text{O}_{192}$, $\text{Na}_3\text{Si}_{93}\text{Al}_3\text{O}_{192}$ und $\text{Na}_6\text{Si}_{90}\text{Al}_6\text{O}_{192}$. Mit Kalium- und Caesiumionen ausgetauschte ZSM-5-Zeolithe wurden wie bereits beschrieben hergestellt. Die sorgfältig calcinierten und von Sauerstoff befreiten M_n -ZSM-5-Zeolithe wurden in eine Quarzzone überführt, an die man Vakuum anlegen und in die man Gase dosieren kann. Zweifach sublimiertes BP wurde unter trockenem Argon eingewogen, wobei eine Konzentration von einem BP-Molekül pro Elementarzelle verwendet wurde. Nach dem Einwiegen wurde die Mischung geschüttelt. Nach vier Wochen bei 50°C befanden sich die Proben vollständig im Gleichgewicht. Zur Aufnahme von FT-Raman-Spektren im nahen Infrarotbereich zwischen 3500 und 150 cm^{-1} wurde ein Bruker-IFS-88-W-Spektrometer verwendet. Angeregt wurden die Proben mit Laserlicht der Wellenlänge 1064 nm , das von einem Nd:YAG-Laser erzeugt wurde. Die in diffuser Reflexion aufgenommenen Spektren wurden an einem Cary-3-Spektrometer im Wellenlängenbereich von 200 bis 900 nm erhalten. Das Spektrometer enthielt eine Integrationskugel, und als Referenz diente ein nichtbeladener dehydratisierter Zeolith. Die X-Band-EPR-Spektren wurden auf einem Varian-E109-Spektrometer bei Raumtemperatur und der Siedetemperatur von Stickstoff aufgenommen.

Der experimentelle Aufbau, der zur zeitaufgelösten Spektrenaufnahme in diffuser Reflexion verwendet wurde, ist bereits detailliert beschrieben worden.^[10] Dazu gehörte ein Excimerlaser als Pumpquelle sowie gepulstes Xenonlicht als Meßstrahlung. Die erhaltenen Daten wurden durch $1 - R_t$ beschrieben, wobei R_t das Verhältnis der Reflektivität mit und ohne Laseranregung ist. Der experimentelle Aufbau, der beim TR²-Pump-Meß-System verwendet wurde, ist bereits detailliert beschrieben worden.^[8] Dazu gehörte ein Excimerlaser zur Pumpanregung sowie ein Nd:YAG-Lasersystem für den Meßpuls. Die Daten wurden mit dem SIMPLISMA-Programm verarbeitet.^[10] Bei diesem Programm wird die Zusammensetzung

zung durch Selbstanalyse modelliert, d.h., daß Daten der Mischung zu mehreren jeweils aus einer reinen Komponente bestehenden UV/Vis-Spektren und Konzentrationen aufgelöst werden, ohne daß vorher weitere Informationen über die Mischungen verwendet werden. Die Lebensdauern der transienten Spezies werden durch Verwenden der auf wenigen Parametern beruhenden Albery-Funktion den Analysen der UV/Vis-Abklingkurven entnommen. Die Parameter sind: \bar{k} = durchschnittliche Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung der Bildung der transienten Spezies, γ = Verteilungsbreite.^[12] Die hier beschriebenen Simulationsergebnisse wurden mit dem Cerius²-Programmpaket von Molecular Simulations Inc. erhalten. Die zur Durchführung der Rechnungen nötigen Details entsprechen denen, die bereits bei Untersuchungen von in Zeolithen eingelagerten Arenen verwendet wurden.^[8]

Eingegangen am 30. November 1998 [Z 12727]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1819–1822

Stichwörter: Biphenyl • Elektronentransfer • Raman-Spektroskopie • UV/Vis-Spektroskopie • Zeolithe

- [1] V. Ramamurthy, P. Lakshminarasimhan, C. P. Grey, L. J. Johnston, *Chem. Commun.* **1998**, 2411.
 [2] J. K. Thomas, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 301.
 [3] F. R. Chen, J. J. Fripiat, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 5796.

- [4] K. B. Yoon, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 321.
 [5] M. Alvaro, H. Garcia, S. Garcia, F. Marquez, J. C. Scanio, *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 3043.
 [6] V. Ramamurthy, J. V. Caspar, D. R. Corbin, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 594.
 [7] G. Buntinx, O. Poizat, *J. Chem. Phys.* **1989**, 91, 2153.
 [8] C. Brémard, G. Buntinx, V. De Waele, C. Didierjean, I. Gener, O. Poizat, *J. Mol. Struct.* **1999**, im Druck.
 [9] B. F. Mentzen, M. Sacerdote-Peronnet, J. F. Berar, F. Lefebvre, *Zeolites* **1993**, 33, 485.
 [10] D. R. Worrall, S. L. Williams, F. Wilkinson, *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 4709.
 [11] W. Windig, *Chemom. Intell. Lab. Syst.* **1988**, 4, 201.
 [12] W. J. Albery, P. N. Bartlett, C. P. Wilde, J. R. Darwent, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 1854.
 [13] C. Kato, H. Hamaguchi, M. Tasumi, *Chem. Phys. Lett.* **1985**, 120, 183.
 [14] S. Hashimoto, T. Mutoh, H. Fukumura, H. Masuhara, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1996**, 92, 3653.
 [15] F. Negri, M. Z. Zgierski, *J. Chem. Phys.* **1992**, 97, 7124.
 [16] K. Furuya, H. Torii, Y. Furukawa, M. Tasumi, *J. Mol. Struct.* **1998**, 424, 225.
 [17] R. Erickson, A. Lund, M. Lingren, *Chem. Phys.* **1995**, 193, 89.
 [18] D. W. Werst, E. E. Tartakovsky, E. A. Piosos, A. D. Trifunac, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 10249.
 [19] X. Liu, K. K. Iu, K. J. Thomas, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 1372.