

## DIE KINETIK DER SELBST-SENSIBILISIERTEN PHOTOOXIDATION DES HETEROCOERDIANTHRONS IM BEREICH NIEDRIGER KON- ZENTRATIONEN

W. DREWS\*, R. SCHMIDT und H.-D. BRAUER

*Fachbereich Chemie der Universität Frankfurt am Main, Institut für physikalische  
Chemie, Robert Mayer-Str. 11, D-6000 Frankfurt am Main (B.R.D.)*

(Eingegangen am 24. September 1976)

### Zusammenfassung

Die selbst-sensibilisierte Photooxidation des Heterocoerdianthrone wurde in luftgesättigtem Benzol und Schwefelkohlenstoff in Abhängigkeit von der Substratkonzentration bei 25 °C untersucht. Es wurde gefunden, dass die Gesamtquantenausbeute bei sehr geringen Substratkonzentrationen konzentrationsunabhängig wird. Dieser Effekt wird unter der Annahme eines Re-encounters zwischen dem bei der Triplett-Triplett-Annihilation erzeugten  $O_2(^1\Delta_g)$ -Molekül und dem Substratmolekül im Grundzustand interpretiert. Für beide Lösungsmittel wird die Gesamt-Re-encounter-Wahrscheinlichkeit zu 0,74 gefunden.

In Benzol wird die Gesamtquantenausbeute konzentrationsunabhängig ab Substratkonzentrationen  $<10^{-6} M$ , in Schwefelkohlenstoff ab Substratkonzentrationen  $<10^{-7} M$ . Es kann gezeigt werden, dass dieses Ergebnis durch die verschiedenen Lebensdauern des  $O_2(^1\Delta_g)$  in den betreffenden Lösungsmitteln verursacht wird.

### Summary

The self-sensitized photooxidation of heterocoerdianthrone was investigated in air-saturated benzene and carbon disulfide as a function of substrate concentration at 25 °C. At very low concentrations the overall quantum yield was found to be independent of substrate concentration. This effect is interpreted in terms of a re-encounter of  $O_2(^1\Delta_g)$  and ground state substrate molecules generated in the same triplet-triplet annihilation act. In both solvents the overall re-encounter probability is found to be 0.74.

In benzene the overall quantum yield is independent of substrate concentration at concentrations  $<10^{-6} M$ , in carbon disulfide at concentrations  $<10^{-7} M$ . It can be shown that this results from the different life times of  $O_2(^1\Delta_g)$  in the respective media.

---

\*Teil der Dissertation von W. Drews.

## 1. Einleitung

Bei einigen Derivaten des Isobenzofurans wurde erstmals beobachtet, dass die Gesamtquantenausbeute der selbst-sensibilisierten Photooxidation durch molekularen Sauerstoff beim Übergang zu niedrigen Substratkonzentrationen ( $<10^{-6} M$ ) von dieser unabhängig wird [1]. Zur Deutung dieses Befundes sind verschiedene Vorschläge gemacht worden [1, 2].

Olmsted und Akasha [1] postulieren einen Dualmechanismus, wonach für die Bildung des Peroxids ( $SO_2$ ) nicht nur die Reaktion (a) zwischen Substratmolekülen im Grundzustand ( $S_0$ ) und Singulett-Sauerstoff im  $^1\Delta_g$ -Zustand ( $^1O_2$ ), sondern auch die Reaktion (b) zwischen Substratmolekülen im ersten angeregten Singulettzustand ( $S_1$ ) und Sauerstoff im Triplettgrundzustand ( $O_2$ ) verantwortlich ist:



Der Prozess (b), der mit der stossinduzierten Interkombination (c)



konkurrieren soll, liefert naturgemäss eine von der Substratkonzentration unabhängige Quantenausbeute. Nach Olmsted und Akasha soll in hochverdünnten Lösungen  $SO_2$  ausschliesslich durch Prozess (b) gebildet werden. Dieser Prozess ist zwar formal spinverboten, die Autoren nehmen jedoch an, dass das Spinverbot durch die intermediäre Bildung eines Charge-Transfer-Komplexes aufgehoben wird.

Stevens *et al.* [2] gehen dagegen davon aus, dass  $^1O_2$  der alleinige Träger der Peroxidbildung ist. Nach den Vorstellungen dieser Autoren beruht die Konzentrationsunabhängigkeit der Gesamtquantenausbeute der Photoperoxidbildung z.B. des 1.3-Diphenylisobenzofurans (DPI) in hochverdünnten Lösungen auf einem Re-encounter-Prozess zwischen den Molekülen, die bei der Löschung eines Substrattriplett-moleküls durch  $O_2$  erzeugt werden. Stevens *et al.* nehmen an, dass bei der Löschung eines Substrattriplett-moleküls durch  $O_2$  intermediär ein Exciplex ( $^1E\{S_0, ^1\Delta_g\}$ ) gebildet wird, der anschliessend in  $S_0^*$  und  $^1O_2^*$  dissoziiert (d). (Der Index \* kennzeichnet die Moleküle, die an der Triplettlöschung beteiligt waren.)



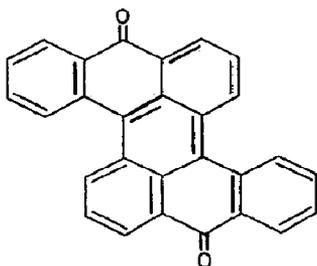
Es wird dabei zugelassen, dass die beiden Moleküle,  $S_0^*$  und  $^1O_2^*$  aus dem Lösungsmittelkäfig, in dem sie entstanden sind, diffundieren; sie sollen sich aber wieder begegnen und miteinander reagieren können. Bei mittleren Konzentrationen konkurriert dieser Re-encounter-Prozess (e) mit der Reaktion (f) zwischen  $^1O_2^*$  und einem anderen Substratmolekül im Grundzustand:



In hochverdünnten Lösungen sollte jedoch allein der Prozess (e) wirksam sein. Auch mit dieser Annahme können die experimentellen Daten der selbstsensibilisierten Photooxidation des DPI quantitativ beschrieben werden.

Bisher ist noch nicht sichergestellt, nach welchem Mechanismus die selbst-sensibilisierte Photooxidation des DPI in hochverdünnten Lösungen tatsächlich abläuft. Theoretischen Überlegungen [3, 4] zufolge kann es jedoch als wahrscheinlich gelten, dass der von Stevens *et al.* vorgeschlagene Mechanismus zutreffend ist.

Davon abgesehen ist zu erwarten, dass auch bei anderen ungesättigten Kohlenwasserstoffen die Gesamtquantenausbeute der selbst-sensibilisierten Photooxidation im Bereich niedrigerer Konzentrationen unabhängig von der Substratkonzentration ist. Dies sollte z.B. auch beim Heterocoerdianthron (HCD) der Fall sein. Zwischen HCD und DPI besteht jedoch insofern ein Unterschied, als beim HCD  $^1\text{O}_2$  nicht nur durch Triplettmoleküle, sondern auch durch Moleküle im  $\text{S}_1$ -Zustand erzeugt wird [5].



HCD: 1,2, 7,8-Dibenzperylen-3,9-chinon

Im Modell von Stevens *et al.* wird davon ausgegangen, dass für die Löschung des  $\text{S}_1$ -Zustandes des DPI durch  $\text{O}_2$  ausschliesslich der stossinduzierte Interkombinationsprozess (c) verantwortlich ist. Beim HCD kann dagegen angenommen werden, dass die Löschung des  $\text{S}_1$ -Zustandes nur in Form des Energieübertragungsprozesses



erfolgt [5]. Im Bereich mittlerer Konzentrationen ( $[\text{HCD}] \approx 10^{-4} \text{ M}$ ) trägt nachweislich sowohl der bei der Sauerstofflöschung des  $\text{S}_1$ -Zustandes als auch der bei der Sauerstofflöschung des  $\text{T}_1$ -Zustandes gebildete Singulett-sauerstoff zur Peroxidbildung bei. Für den Fall, dass die strahlungslose Desaktivierung des  $\text{T}_1$ -Zustandes durch das Lösungsmittel nicht mit der Löschung des  $\text{T}_1$ -Zustandes durch  $\text{O}_2$  konkurrieren kann, sollte in hochverdünnten Lösungen ( $[\text{HCD}] < 10^{-6} \text{ M}$ ) der im Prozess (g) gebildete Singulett-sauerstoff nicht mehr zur Peroxidbildung beitragen können, da er dann während seiner Lebensdauer keinem geeigneten Reaktionspartner, d.h. Substratmolekül im Grundzustand, begegnet. Danach müsste also auch in hochverdünnten Lösungen des HCD die Peroxidbildung allein durch den von Stevens *et al.* postulierten Re-encounter Prozess (e) erfolgen. Dabei sollte auch das Lösungsmittel nicht ohne Einfluss sein; denn entscheidend dafür, ab welcher Substratkonzentration der Prozess (e) hauptsächlich für die Peroxidbildung ver-

antwortlich ist, ist die Lebensdauer  $\tau_{\Delta}$  des Singulett-Sauerstoffs, die bekanntlich sehr stark vom Lösungsmittel abhängt [6, 7]. Um zu klären, ob diese Vorstellungen zutreffend sind, haben wir die selbst-sensibilisierte Photooxidation des HCD im Konzentrationsbereich von  $10^{-4}$  bis  $10^{-7}$  M in Benzol und Schwefelkohlenstoff untersucht.

## 2. Experimenteller Teil

### 2.1. Substanzen

HCD wurde nach bekannten Literaturvorschriften [8, 9] synthetisiert und durch mehrmaliges Umkristallisieren in Pyridin gereinigt (Fp. 358 °C). Als Lösungsmittel wurden Benzol und Schwefelkohlenstoff der Uvasolreihe von Merck ohne weitere Reinigung benutzt.

### 2.2. Apparativer Teil

Die Gesamtquantenausbeute der Photooxidation des HCD wurde im Konzentrationsbereich von  $10^{-4}$  bis  $10^{-6}$  M mit einer selbst gebauten photochemischen Apparatur bestimmt, im Konzentrationsbereich von  $5 \times 10^{-6}$  bis  $10^{-7}$  M mit Hilfe eines Fluoreszenzspektrometers.

#### 2.2.1. Messungen mit der photochemischen Apparatur

Für die Messungen der photochemischen Quantenausbeute wurde eine Apparatur erstellt, deren wesentliche Bauelemente im nachfolgenden Blockschema aufgeführt sind.

Die Apparatur gestattet die Bestimmung photochemischer Quantenausbeuten durch simultane Messung der sich zeitlich ändernden Transmission und der auf den Lichtdetektor auftreffenden Strahlung. Die Methode zur Ermittlung der absorbierten Lichtmenge wurde bereits von Wasgestian und Schläfer [10] beschrieben. An Stelle des von den Autoren als Lichtempfänger verwendeten kalibrierten Bolometers wird in der hier beschriebenen Anord-

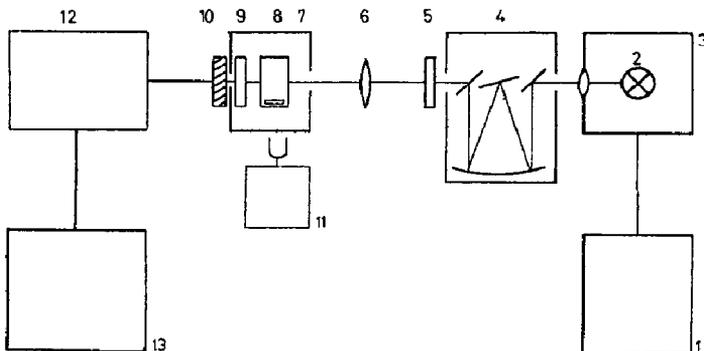


Abb. 1. Blockschema der Apparatur zur Messung photochemischer Quantenausbeuten. 1: Stromversorgungsgerät für Bestrahlungslampe, 2: HBO 100/2-Lampe, 3: Lampengehäuse mit Kondensator, 4: 0.25 m Gittermonochromator der Fa. Schoeffel, 5: Interferenzfilter, 6: Linse, 7: thermostatisierbares Küvettengehäuse, 8: Küvette mit Magnetkern, 9: Interferenzfilter, 10: Photodiode PIN 25 der Fa. UDT, 11: Magnetrührer, 12: Gleichstromverstärker, 13: Schreiber.

nung wie in der Apparatur von Reske und Bauer [11] eine Photodiode mit Gleichstromverstärker benutzt. Die spektrale Empfindlichkeit der verwendeten Photodiode PIN 25 der Fa. UDT wurde mit einer von der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt in Braunschweig kalibrierten PIN 10 UV-Photodiode der Fa. UDT verglichen und auf  $\pm 4\%$  absolut bestimmt. Die PIN 25-Photodiode wurde wegen der grossen Empfängerfläche von  $6 \text{ cm}^2$  ausgewählt. Der Gebrauch von kalibrierten Photodioden oder Bolometern zur quantitativen Lichtbestimmung ist der Verwendung von chemischen Aktinometern nicht nur wegen der einfacheren Handhabung überlegen, sondern insbesondere wegen der Möglichkeit, Lichtbestimmungen auch im langwelligen sichtbaren Bereich quantitativ durchzuführen. Dabei sind Photodioden kombiniert mit einem Verstärker Bolometern wegen einer Reihe von Gründen vorzuziehen, und zwar u.a. wegen der wesentlich höheren Empfindlichkeit, des grossen Linearitätsbereichs über 9 Dekaden von  $10^{-12}$  bis  $10^{-3}$  Watt Strahlungsleistung, der Nullpunkt Konstanz, der nur schwachen Temperaturabhängigkeit der Empfindlichkeit [12] und wegen der kürzeren Ansprechzeit. Die Nachteile wie wellenlängenabhängige Empfindlichkeit, reflektierende Oberfläche und geringe maximale Strahlungsbelastung von ca.  $10 \text{ mW cm}^{-2}$  wiegen im Vergleich zu den Vorteilen weniger schwer.

Um den Vorteil der hohen Empfindlichkeit von ca.  $0.1$  bis  $0.3 \text{ A W}^{-1}$  verbunden mit dem grossen Linearitätsbereich ausnutzen zu können, wird die Photodiode im Kurzschlussbetrieb in Verbindung mit einem Umkehrverstärker betrieben. Dabei ist die Ausgangsspannung  $U_A$  gleich dem Produkt aus Kurzschlussstrom  $I_K$  und Rückkopplungswiderstand  $R_R$ . Der von Tele-dyne Philbrick bezogene Operationsverstärker Typ 1023 wurde mit Rückkopplungswiderständen von  $10^4$  bis  $10^8 \Omega$  beschaltet. Der Dunkelstrom der Photodiode wurde kompensiert. Das Signal-Rausch-Verhältnis der hier beschriebenen Kombination von Verstärker und Photodiode war bei einer Variation des Kurzschlussstroms von  $10^{-4}$  bis  $10^{-9} \text{ A}$  entsprechend einer Strahlungsleistung von ca.  $3 \times 10^{-4}$  bis  $3 \times 10^{-9} \text{ W}$  immer besser als 100:1.

Bei Verwendung von mit konstanter Intensität brennenden monochromatischen Lichtquellen ist es auf Grund des grossen Linearitätsbereichs möglich, durch Vergleich der Intensität des auf die Photodiode auftreffenden Lichts beim Durchstrahlen des reinen Lösungsmittels bzw. der Lösung die Transmission im Bereich von 1 bis  $10^{-4}$  auf jeweils etwa 1% genau zu bestimmen. Somit ist eine sehr genaue Bestimmung von Konzentration des Substrats und absorbiertes Lichtmenge möglich. Beim Ablauf einer photochemischen Reaktion, bei der, wie im vorliegenden Fall, nur die Ausgangsverbindung, nicht aber das Produkt das Bestrahlungslicht absorbiert, kann man dann in einfacher Weise mit einer Probe aus der Intensitätsänderung der die Photodiode erreichenden Strahlung die photochemische Quantenausbeute als Funktion der Substratkonzentration bestimmen. Es gilt mit  $V$  dem Volumen der Probenlösung für den einfachen Fall, dass Reflexion nur an den Küvettenwänden auftritt:

$$Q(t) = - \frac{dc(t)}{dt} \frac{V}{I_{\text{Abs}}(t)} \quad (I)$$

mit

$$I_{\text{Abs}}(t) = \frac{I_{\text{LM}} - I_{\text{L}}(t)}{1 - R}$$

und

$$c(t) = -\frac{1}{\epsilon d} \log \frac{I_{\text{L}}(t)}{I_{\text{LM}}}$$

Hierin sind:  $Q(t)$  die photochemische Quantenausbeute zur Zeit  $t$ ,  $c(t)$  die Substratkonzentration zur Zeit  $t$ ,  $I_{\text{Abs}}(t)$  die zur Zeit  $t$  absorbierte Lichtmenge,  $I_{\text{LM}}$  und  $I_{\text{L}}$  die durch das Lösungsmittel bzw. die Lösung hindurchtretende Lichtmenge,  $R$  der Reflexionsgrad an den Grenzflächen Luft/Quarz/Lösung,  $\epsilon$  der molare dekadische Extinktionskoeffizient und  $d$  die Schichtdicke der Küvette.

Um ein möglichst ruhiges Brennen des Lichtbogens der Quecksilberlampe (HBO 100/2) zu erreichen, wurde in den Lampenstromkreis ein hochbelastbarer Widerstand von  $3 \Omega$  eingesetzt. Dadurch wurde erreicht, dass das Flackern kleiner als 1% und die Intensitätsdrift über mehrere Stunden ebenfalls kleiner als 1% war.

In das thermostatisierbare Küvettengehäuse können Rundküvetten bis zu 5 cm Schichtdicke eingesetzt werden. Die notwendige Durchmischung der Lösung erfolgt mit einem in die Küvetten gegebenen Miniaturmagnetührer.

Da der hier untersuchte Kohlenwasserstoff stark fluoresziert, musste zwischen Küvette und Photodiode ein Interferenzfilter plaziert werden, das das Fluoreszenzlicht abblockt. Dadurch wurde erreicht, dass auch bei stark absorbierenden Lösungen der durch Falschlicht verursachte Fehler in der Transmissionsbestimmung vernachlässigbar blieb.

Wegen der reflektierenden Oberfläche von Interferenzfilter und Photodiode, sowie wegen der Absorption des Interferenzfilters wurde die absorbierte Lichtmenge nach folgender Beziehung ermittelt:

$$I_{\text{Abs}}(t) = I_0(1 - R) \{1 - T(t)\} \{1 + K_{\text{ORR}} T(t)\}, \quad (\text{II})$$

mit

$$K_{\text{ORR}} = R + (1 - R)^2 \{R_{\text{IK}} + R_{\text{FO}} (T_1)^2\},$$

Hierin bedeuten:  $I_0$  die Intensität der monochromatischen Strahlung,  $T(t) = I_{\text{L}}(t)/I_{\text{LM}}$  die Transmission zur Zeit  $t$ ,  $R_{\text{IK}}$  der Reflexionsgrad des Interferenzfilters in Richtung Küvette,  $R_{\text{FO}}$  der Reflexionsgrad der Photodiode und  $T_1$  die Transmission des Interferenzfilters. ( $R_{\text{IK}}$  und  $R_{\text{FO}}$  wurden durch Vergleich mit dem bekannten Reflexionsgrad eines Spiegels ermittelt).

Die Fehler in der Volumen-, Transmissions- und Konzentrationsbestimmung liegen bei 1%; der Fehler in der Bestimmung von  $d \log I_{\text{L}}(t)/dt$  bei 5%, da keine lineare Abhängigkeit besteht. Daher dürften die relativen Quantenausbeuten um etwa 5% unsicher sein. Die absoluten Quantenausbeuten sind danach mit einem Fehler von  $\pm 6\%$  behaftet.

### 2.2.2. Messung mit dem Fluoreszenzspektrometer

Bei Substratkonzentrationen von  $c \approx 5 \times 10^{-6} M$  beträgt bei Einstrahlung ins Bandenmaximum mit  $\lambda_{exc} = 578 \text{ nm}$  und 5 cm Schichtdicke die Transmission der Probe schon über 25%. Selbst bei Bestrahlung bis zum vollständigen Umsatz kann also der Messwert  $I_L(t)$  höchstens auf das 4-fache zunehmen. Aus diesem Grund nimmt im Bereich kleiner Konzentrationen der Fehler von  $dc(t)/dt = -\{d\log(I_L(t)/I_{LM})/dt\} (1/\epsilon d)$  beträchtlich zu.

Der photochemische Umsatz  $dc/dt$  lässt sich in diesem Konzentrationsbereich wesentlich genauer an Hand der Änderung der Fluoreszenzintensität  $dI_{FL}(t)/dt$  mit der Zeit bestimmen. Da weder Konzentrationslöschung noch Reabsorption auftritt, gilt:  $I_{FL}(t) \sim c(t)$ . Für die absorbierte Lichtmenge  $I_{Abs}(t)$  gilt:  $I_{Abs}(t) = I_0(1 - R) \{1 - T(t)\} \{1 + T(t)R\}$ , wobei die Transmission nach  $T(t) = 10^{-\epsilon c(t) d}$  berechnet wird. Für die photochemische Quantenausbeute gilt dann wieder die Beziehung (I).

Die Fluoreszenzmessungen wurden mit dem im nachfolgenden Blockschema beschriebenen Fluoreszenzspektrometer aufgenommen.

In der Apparatur wird ein kleiner Teil der monochromatischen Strahlung mit einem Strahlenteiler auf eine Photodiode gelenkt und dient als Referenzsignal. Das übrige monochromatische Licht kann wahlweise so in die Probe fokussiert werden, dass die Lumineszenzemission in Bezug auf das Anregungslicht in durchgehender, rechtwinkliger oder spitzwinkliger Anordnung beobachtet werden kann. Die Lumineszenzemission wird mittels eines lichtstarken Cassegrains auf den 80 mm hohen Eingangsspalt eines 1 m Doppelgittermonochromators abgebildet, spektral zerlegt und auf einem Photomultiplier fokussiert. Lumineszenzsignal und Referenzsignal werden

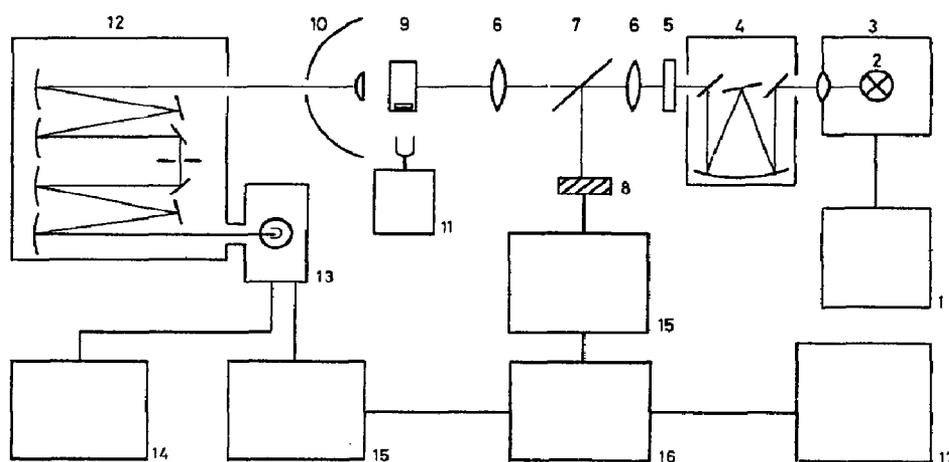


Abb. 2. Blockschema der Fluoreszenzapparatur. 1: Stromversorgungsgerät für Bestrahlungslampe, 2: HBO 100/2-Lampe, 3: Lampengehäuse mit Kondensator, 4: 0.25 m Gittermonochromator der Fa. Schoeffel, 5: Interferenzfilter, 6: Linse, 7: Strahlenteiler, 8: Photodiode, 9: Küvette mit Magnetkern, 10: Cassegrain-Optik, 11: Magnetrührer, 12: 1m Gitterdoppelmonochromator der Fa. RSV, 13: Photomultiplier R 446 der Fa. Hamamatsu mit Gehäuse, 14: Hochspannungsversorgung, 15: Gleichstromverstärker, 16: Dividierer, 17: Schreiber.

getrennt verstärkt und in einen Dividierer gegeben, wodurch Schwankungen der Intensität des Anregungslichtes eliminiert werden.

Die Fluoreszenzemission des HCD wurde im Maximum bei 620 nm registriert.

### 2.3. Messergebnisse

Die Messungen der Gesamtquantenausbeute  $Q_{SO_2}$  der selbstsensibilisierten Photooxidation des HCD erfolgte in luftgesättigten Benzol- und Schwefelkohlenstofflösungen bei 25 °C. Bei den Messungen mit der photochemischen Apparatur wurde mit Licht der Wellenlänge  $\lambda_{exc} = 546$  nm, bei den Fluoreszenzmessungen mit Licht der Wellenlänge  $\lambda_{exc} = 578$  nm bestrahlt. Die Messdaten sind in Abb. 3 und 4 wiedergegeben.

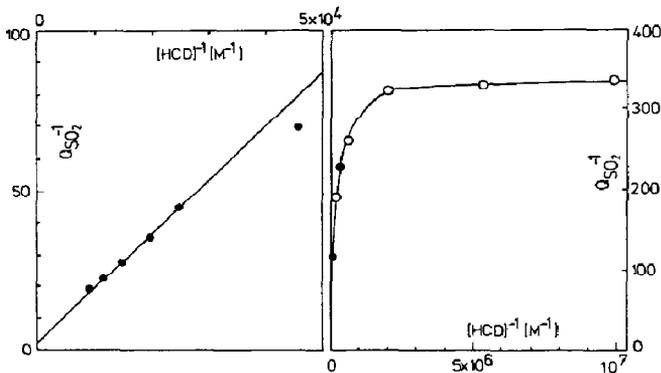


Abb. 3. Gesamtquantenausbeute der Photooxidation des HCD in Benzol bei  $T = 25$  °C.  $[O_2] = 1.6 \times 10^{-3}$  M; Punkte:  $\lambda_{exc} = 546$  nm, Kreise:  $\lambda_{exc} = 578$  nm.

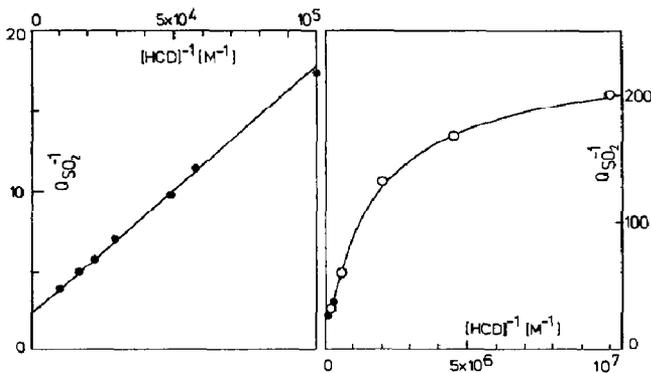


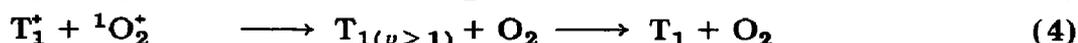
Abb. 4. Gesamtquantenausbeute der Photooxidation des HCD in Schwefelkohlenstoff bei  $T = 25$  °C.  $[O_2] = 1.4 \times 10^{-3}$  M; Punkte:  $\lambda_{exc} = 546$  nm, Kreise:  $\lambda_{exc} = 578$  nm.

### 2.4. Diskussion

In Übereinstimmung mit den Beobachtungen im Fall der Isobenzofurane [1] findet man auch beim HCD, dass die Auftragung der reziproken Gesamtquantenausbeute der Photooxidation gegen die reziproke Substratkonzentration im Bereich niedriger Konzentrationen nicht mehr linear verläuft. In

Benzol wird die Quantenausbeute ab einer [HCD] von etwa  $10^{-6}$  M praktisch konzentrationsunabhängig. In Schwefelkohlenstoff beträgt der entsprechende Grenzwert der [HCD] ca.  $10^{-7}$  M.

Ausgehend von den von Stevens *et al.* [2] entwickelten Vorstellungen sind zur Beschreibung der selbst-sensibilisierten Photooxidation der HCD folgende Reaktionsschritte in Betracht zu ziehen:



Reaktionsschema der selbst-sensibilisierten Photooxidation des HCD, wobei der Index \* die Moleküle bezeichnet, die an der Löschung des  $S_1$ -Zustandes durch  $O_2$  beteiligt waren. (Zur quantitativen Beschreibung der Löschung des  $S_1$ - bzw.  $T_1$ -Zustandes des HCD durch  $O_2$  ist die Annahme der intermediären Bildung eines Exciplexes mit definierten Eigenschaften nicht erforderlich. Es genügen hierzu die Eigenschaften elektronenangeregter Substratmoleküle und Sauerstoff im Grundzustand allein. Aus diesem Grund wurde auf die Formulierung von Exciplexen verzichtet.)

In dem Reaktionsschema wird auch die Möglichkeit berücksichtigt, dass sich die bei der Sauerstofflöschung des  $S_1$ -Zustandes erzeugten Moleküle  $T_1^*$  und  ${}^1O_2^*$  wieder begegnen und miteinander reagieren können. Es wird dabei angenommen, dass die Wiederbegegnung von  $T_1^*$  und  ${}^1O_2^*$  zur Desaktivierung des  ${}^1O_2^*$  führt. Das betreffende HCD-Triplettmolekül kann dabei nur in einen höheren Schwingungszustand angeregt werden, aus dem es anschließend unter Abgabe der Schwingungsenergie an das Lösungsmittel sehr schnell wieder in den Schwingungsgrundzustand gelangt. Die Rückreaktion  $T_1^* + {}^1O_2^* \longrightarrow S_1 + O_2$  ist aus energetischen Gründen nicht möglich [5].

Bezeichnen  $p'$  und  $p$  die Wahrscheinlichkeiten, dass  $T_1^*$  und  ${}^1O_2^*$  bzw.  $S_0^*$  und  ${}^1O_2^*$  nach ihrer Bildung miteinander reagieren, so ergibt sich für  $Q_{SO_2}$  die Beziehung (III):

$$Q_{SO_2} = (1 - p') \frac{[S_0]}{[S_0] + \beta} Q_{\Delta}^* + (1 - p) \frac{[S_0]}{[S_0] + \beta} Q_{\Delta}^* + p Q_{\Delta}^* \quad (III)$$

Hierin bedeuten

$$Q_{\Delta}^* = \frac{K[O_2]}{1 + K[O_2]}$$

und

$$Q_{\Delta}^* = \frac{Q_T + K[O_2]}{1 + K[O_2]}$$

TABELLE 1

Kinetische Daten der Desaktivierung des  $S_1$ -Zustandes des HCD und der Reaktion zwischen HCD ( $S_0$ ) und Singulett-Sauerstoff\*

Lösungsmittel	$Q_T$	$K$ ( $M^{-1}$ )	$\beta \times 10^4$ ( $M$ )	$k_6 \times 10^{-7}$ ( $M^{-1} s^{-1}$ )	$k_D \times 10^{-10}$ ( $M^{-1} s^{-1}$ )
$C_6H_6$	0.07	123	6.0	7.0**	1.24
$CS_2$	0.17	119	0.6		1.35

\*Die Werte der Tabelle stammen aus einer vorangegangenen Arbeit [5].

\*\*Berechneter Wert aus Messungen in fünf verschiedenen Lösungsmitteln [5].

die Quantenausbeuten der  $^1O_2$ -Bildung bei Löschung des  $S_1$ - bzw.  $T_1$ -Zustandes des HCD durch  $O_2$ . Die Grösse  $Q_T$  ist die Quantenausbeute der  $T_1$ -Bildung des HCD in Abwesenheit von  $O_2$  und  $K$  die Stern-Volmer-Konstante der Sauerstoffflöschung des  $S_1$ -Zustandes.  $\beta = k_7/k_6$  ist der Foote'sche Reaktionsparameter.

Mit Ausnahme der Wahrscheinlichkeiten  $p'$  und  $p$  sind alle in der Beziehung (III) vorkommenden Grössen bekannt (siehe Tabelle 1). Die Wahrscheinlichkeit  $p$  kann experimentell ermittelt werden. Beim Übergang zu niedrigen Konzentrationen verlieren die beiden konzentrationsabhängigen Terme in Gl. (III) an Gewicht und man erhält als Grenzwert für die Gesamtquantenausbeute

$$Q_{SO_2} \approx pQ_{\Delta}^*, \quad (IV)$$

mit  $[S_0] \ll \beta$ .

Da die Werte für  $Q_T$  und  $K$  bekannt sind, kann aus dem gefundenen Grenzwert für  $Q_{SO_2}$  bei gegebener  $[O_2]$  die Wahrscheinlichkeit  $p$  abgeschätzt werden. Mit  $Q_{\Delta}^* = 0.22$  und  $Q_{SO_2} ([S_0] \ll \beta) = (3 \pm 0.5) \cdot 10^{-3}$  für Benzol bzw. mit  $Q_{\Delta}^* = 0.29$  und  $Q_{SO_2} ([S_0] \ll \beta) = (5 \pm 0.8) \cdot 10^{-3}$  für Schwefelkohlenstoff ergeben sich unter alleiniger Berücksichtigung der Fehler in  $Q_{SO_2} ([S_0] \ll \beta)$  für  $p$  in beiden Lösungsmitteln gleich grosse Werte:

$$p(C_6H_6) = (1.4 \pm 0.2) \times 10^{-2}$$

und

$$p(CS_2) = (1.7 \pm 0.3) \times 10^{-2}$$

Nach Noyes [13] besteht zwischen der Wahrscheinlichkeit  $p$ , der Gesamtwahrscheinlichkeit  $p_0$  für die Wiederbegegnung von  $S_0^*$  und  $^1O_2^*$  (mit oder ohne Reaktion) und der Reaktionswahrscheinlichkeit  $p_R$  pro Begegnung die Gl. (V)

$$p = \frac{p_0 p_R}{(1 - p_0) + p_0 p_R} \approx \frac{p_0 p_R}{(1 - p_0)}, \quad p_0 p_R \ll 1. \quad (V)$$

Für  $p_R$  gilt

$$p_R \approx \frac{k_6}{k_D} \quad (VI)$$

mit  $k_6 \ll k_D$ , hierin bedeuten  $k_6$  die Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion zwischen HCD-Molekülen im Grundzustand und  $^1\text{O}_2$  und  $k_D$  die diffusionsbestimmte Geschwindigkeitskonstante im betreffenden Lösungsmittel. Unter Zugrundelegung der experimentellen Daten für  $p$ ,  $k_6$  und  $k_D$  (siehe Tabelle 1) berechnet sich nach Gl. (V) für  $p_0$  für beide Lösungsmittel innerhalb der Fehlergrenzen ein Wert von  $p_0 = 0.74$ . Dieser Wert ist zwar grösser als die meisten der theoretisch abgeschätzten Werte [2, 13], er stimmt jedoch sehr gut mit dem von Stevens *et al.* [2] unter Vernachlässigung des statistischen Bahnfaktors, der bei Annahme einer Exciplexbildung eingeführt werden muss, ermittelten Wert von  $p_0 = 0.76$  überein. Dass sich die  $p_0$ -Werte für die Wiederbegegnung von DPI-Molekülen im Grundzustand und  $^1\text{O}_2$  bzw. von HCD-Molekülen im Grundzustand und  $^1\text{O}_2$  praktisch nicht voneinander unterscheiden, lässt sich darauf zurückführen, dass der Begegnungs-Durchmesser  $\rho$  bei beiden Systemen annähernd gleich ist und die diffusionsbedingte Verschiebung  $\sigma$  in erster Linie durch das Diffusionsverhalten von  $^1\text{O}_2$  bestimmt wird [13]. Im Gegensatz dazu unterscheiden sich bei beiden Verbindungen erwartungsgemäss die Werte für  $p$ . Die Wahrscheinlichkeit  $p$  ist beim DPI etwa um den Faktor 5 grösser als beim HCD. Dies beruht auf der unterschiedlichen Reaktivität gegenüber  $^1\text{O}_2$ . DPI reagiert mit  $^1\text{O}_2$  deutlich schneller als HCD. Aus den ermittelten Werten für den Foote'schen Reaktivitätsparameter lässt sich abschätzen, dass  $k_6(\text{DPI}) \approx 10k_6(\text{HCD})$  und damit  $p_R(\text{DPI}) \approx 4p_R(\text{HCD})$ .

Die Wahrscheinlichkeit  $p'$  kann aus den experimentellen Daten nicht abgeschätzt werden. Es kann aber davon ausgegangen werden, dass  $p' \ll 1$ . Unter dieser Annahme wurde die Gesamtquantenausbeute nach Gl. (III) als Funktion der Substratkonzentration in dem untersuchten Konzentrationsbereich berechnet. Wie aus den Abb. 5 und 6 hervorgeht, beschreibt die berechnete Kurve A sehr gut die experimentellen Daten. Hieraus lässt sich der Schluss ziehen, dass der Prozess (4), wenn überhaupt, nur eine untergeordnete Rolle spielt. Für  $p'$  muss in Analogie zu  $p$  gelten:

$$p' \approx \frac{p'_0 p'_R}{(1 - p'_0)} \quad (\text{VII})$$

wobei davon ausgegangen werden kann, dass die Gesamtwahrscheinlichkeit  $p'_0$  für die Wiederbegegnung von  $\text{T}_1^+$  und  $^1\text{O}_2^+$  gleich der Gesamtwahrscheinlichkeit  $p_0$  für die Wiederbegegnung von  $\text{S}_0^*$  und  $^1\text{O}_2^*$  ist. Hiernach muss also  $p'_R = k_4/k_D \ll 1$  sein. Dies dürfte auch zweifellos der Fall sein; denn wie man aus den Messungen der Lebensdauer  $\tau_\Delta$  des  $^1\text{O}_2$  in verschiedenen Lösungsmitteln weiss, besteht für die Desaktivierung von  $^1\text{O}_2$ , bei der Elektronenanregungsenergie in Schwingungsenergie umgewandelt wird, nur eine geringe Wahrscheinlichkeit. Die pseudomonomolekulare Geschwindigkeitskonstante für die strahlungslose Desaktivierung von  $^1\text{O}_2$  durch das Lösungsmittel liegt in der Grössenordnung von etwa  $10^4 \text{ s}^{-1}$  [6, 7] und ist damit erheblich kleiner als die diffusionskontrollierte Geschwindigkeitskonstante.

In den Abb. 5 und 6 sind jeweils zwei weitere Kurven eingezeichnet. Die Kurve B wurde unter der Annahme berechnet, dass  $^1\text{O}_2$  nur durch Triplett-

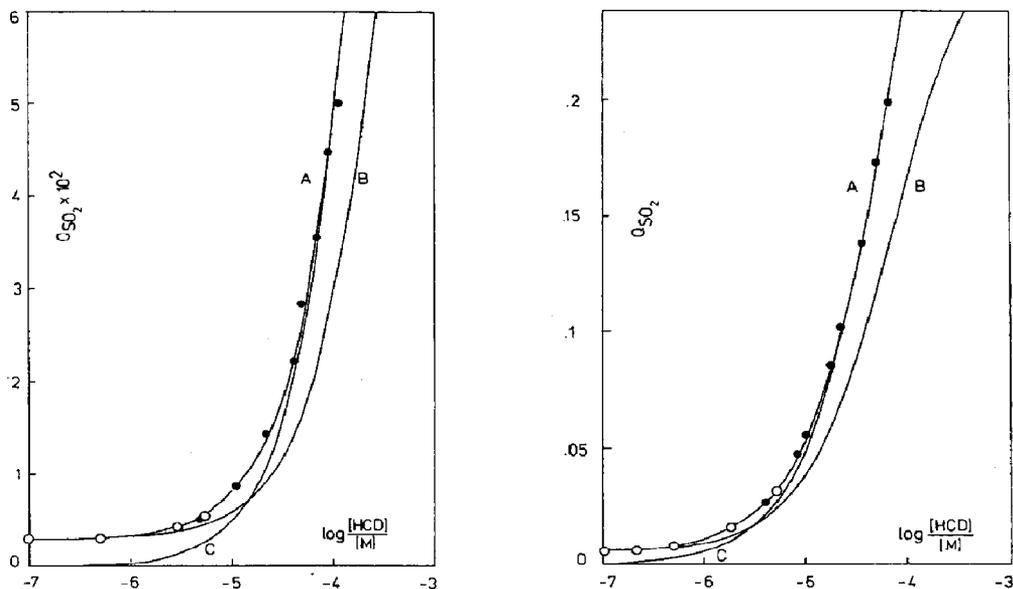


Abb. 5. Gesamtquantenausbeute der Photooxidation des HCD in Benzol. Kurve A: Berechnet nach Gl. (III) unter Verwendung der experimentellen Daten mit  $p' = 0$ ; Kurve B: Berechnet unter der Annahme, dass  $^1\text{O}_2$  ausschliesslich durch HCD-Moleküle im  $T_1$ -Zustand erzeugt wird; Kurve C: Berechnet nach Gl. (III) mit  $p' = p = 0$ . Punkte und Kreise: Experimentelle Daten.

Abb. 6. Gesamtquantenausbeute der Photooxidation des HCD in Schwefelkohlenstoff. Kurve A: Berechnet nach Gl. (III) unter Verwendung der experimentellen Daten mit  $p' = 0$ ; Kurve B: Berechnet unter der Annahme, dass  $^1\text{O}_2$  ausschliesslich durch HCD-Moleküle im  $T_1$ -Zustand erzeugt wird; Kurve C: Berechnet nach Gl. (III) mit  $p' = p = 0$ . Punkte und Kreise: Experimentelle Daten.

moleküle des HCD erzeugt wird und die Löschung des  $S_1$ -Zustandes in Form eines stossinduzierten Interkombinationsprozesses erfolgt. Die Kurve C wurde unter Vernachlässigung des Prozesses (6') abgeschätzt. Es zeigt sich dabei, dass die Kurve B im Bereich höherer Konzentrationen zu kleine Werte für  $Q_{\text{SO}_2}$  liefert. Die Differenz zwischen den Kurven A und B entspricht dem Beitrag zur Peroxidbildung, der von  $^1\text{O}_2^+$  geleistet wird. Im Bereich niedriger Konzentrationen werden dagegen die experimentellen Daten von der Kurve B richtig wiedergegeben. Dies besagt, dass in diesem Bereich der bei der Löschung des  $S_1$ -Zustandes des HCD gebildete  $^1\text{O}_2^+$  während seiner Lebensdauer keine Substratmoleküle im Grundzustand mehr antrifft und demzufolge nicht zur Peroxidbildung beiträgt. Der Vergleich der Kurven A und B macht deutlich, dass man bei einer gegebenen Verbindung in hochverdünnten Lösungen nicht mehr entscheiden kann, ob die Löschung des  $S_1$ -Zustandes zur Bildung von  $^1\text{O}_2$  führt.

Die Kurve C weicht im Bereich niedriger Konzentrationen deutlich von den gemessenen Werten für  $Q_{\text{SO}_2}$  ab. Bei höheren Konzentrationen stimmt der Verlauf mit den experimentellen Daten überein, wobei in Schwefelkohlenstoff bei ca.  $10^{-5} M$ , in Benzol dagegen erst bei ca.  $10^{-4} M$  eine Deckung

der Kurven A und C erreicht wird. Dieser Unterschied lässt sich durch die unterschiedlichen Lebensdauern  $\tau_{\Delta}$  des  $^1\text{O}_2$  in den beiden Lösungsmitteln erklären. Die Lebensdauer von  $^1\text{O}_2$  in Schwefelkohlenstoff ist etwa um den Faktor 10 grösser als in Benzol [6, 7]. In Schwefelkohlenstoff sollte also der durch Löschung des  $\text{S}_1$ -bzw.  $\text{T}_1$ -Zustandes gebildete Singulett-Sauerstoff bei noch niedrigeren Substratkonzentrationen als in Benzol mit Substratmolekülen im Grundzustand, die nicht bei der Löschung des  $\text{T}_1$ -Zustandes erzeugt werden, reagieren können.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass der Re-encounter-Prozess an der Photooxidation des HCD in Benzol bei  $[\text{S}_0] \approx 10^{-6} \text{ M}$  mit mehr als 95%, bei  $[\text{S}_0] \approx 10^{-5} \text{ M}$  mit etwa 50% und bei  $[\text{S}_0] \approx 10^{-4} \text{ M}$  mit etwa 0% beteiligt ist. In Schwefelkohlenstoff werden die gleichen Anteile bei um eine Zehnerpotenz kleineren Konzentrationen erreicht. Diese Abstufung ist umgekehrt proportional der Lebensdauer  $\tau_{\Delta}$  von  $^1\text{O}_2$  in beiden Lösungsmitteln. Wie sich aus der Beziehung (III) ableiten lässt, gilt für die Konzentration  $[\text{S}_0]_{1/2}$ , bei der der Re-encounter-Prozess (6') zu 50% zur Peroxidbildung beiträgt die Beziehung (VIII)

$$\frac{1}{\tau_{\Delta}} = [\text{S}_0]_{1/2} k_6 \frac{Q_{\Delta}^*/Q_{\Delta}^* + (1 - 2p)}{p} = [\text{S}_0]_{1/2} k_6 A \quad (\text{VIII})$$

Für Lösungsmittel ähnlicher Viskosität und ähnlicher Fluoreszenzquantenausbeute ändert sich  $A$  nicht sehr stark.  $A$  beträgt in Benzol 123 und in Schwefelkohlenstoff 87. Mit  $k_6 = 7 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  und den Halbwertskonzentrationen von  $6.3 \times 10^{-6} \text{ M}$  in Benzol und  $7.9 \times 10^{-7} \text{ M}$  in Schwefelkohlenstoff berechnet sich für  $\tau_{\Delta}$  in Benzol ein Wert von  $19 \mu\text{s}$  und in Schwefelkohlenstoff ein Wert von  $210 \mu\text{s}$ . Diese Werte stimmen ausgezeichnet mit den von Merkel und Kearns [6] bestimmten Lebensdauern  $\tau_{\Delta}$  in diesen Lösungsmitteln überein.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

## Literaturverzeichnis

- 1 J. Olmsted III und T. Akashah, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 6211.
- 2 B. Stevens, J. A. Ors und M. L. Pinsky, *Chem. Phys. Lett.*, 27 (1974) 157.
- 3 D. R. Kearns, *J. Am. Chem. Soc.*, 91 (1969) 6554.
- 4 B. Stevens, S. R. Perez und J. A. Ors, *J. Am. Chem. Soc.*, 96 (1974) 6846.
- 5 H. Wagener und H.-D. Brauer, *Mol. Photochem.*, 7 (4) (1976) 441.
- 6 P. B. Merkel und D. R. Kearns, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 7244.
- 7 R. H. Young, D. Brewer und R. A. Keller, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 375.
- 8 R. Scholl, H. K. Meyer und W. Winkler, *Liebigs Ann. Chem.*, 494 (1932) 201.
- 9 E. Clar und H. Frömmel, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 82 (1949) 46.
- 10 F. Wasgestian und H. L. Schläfer, *Z. Phys. Chem. Frankfurt am Main*, 51 (1966) 208.
- 11 G. Reske und H. Bauer, *Z. Naturforsch.*, 28c (1973) 390.
- 12 H. Albrecht und A. Sieber, *GIT Fachz. Lab.*, 6 (1976) 670.
- 13 R. M. Noyes, *J. Am. Chem. Soc.*, 78 (1956) 5486.