

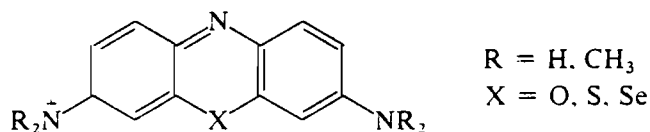
---

## Photochemische Untersuchungen an Oxazin-, Thiazin- und Selenazinfarbstoffen

Von *H. E. A. KRAMER, E. VOGELMANN, U. STEINER*

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Stuttgart  
und *HARTMUT SCHMIDT*

Aus dem Institut für Physikalische Biochemie der Universität  
Frankfurt/M.



Mit Hilfe der Blitzlichtphotolyse wurden die Geschwindigkeitskonstanten der Elektronenübertragungsreaktion zwischen einem Elektronendonator (Allylthioharnstoff, ATH) und den Triplettzuständen der oben genannten Farbstoffe in methanolischen Lösungen verschiedener Acidität gemessen. Da die Oxoninfarbstoffe (X = O) nur sehr geringe Triplettbildungsquantenausbeuten aufweisen, wurde deren Triplett durch Triplett-Triplett-Energieübertragung mit Dibromanthrazen als Sensibilisator erzeugt.

In saurer Lösung werden die Farbstoffmoleküle in ihren Triplettzuständen am Ringstickstoffatom protoniert.

Die protonierten Triplettformen der aufgeführten Farbstoffe (X = O, S, Se) werden erheblich schneller mit ATH reduziert als die jeweils entsprechenden nicht protonierten Triplettformen.

Die Nullfeldaufspaltungsparameter der ESR-Spektren der unprotonierten und protonierten Triplets (für X = O, S, Se) werden bei tiefer Temperatur in fester Matrix gemessen.

Ausgehend von diesen Befunden wird der Charakter der sauren und basischen Triplettform diskutiert und die Differenz der Redoxpotentiale von saurer und basischer Triplettform berechnet. Der größeren Reaktivität der sauren Triplettform entspricht ein größeres Redoxpotential.