

DIE LÖSCHUNG DER INDIREKTEN CHEMILUMINESZENZ VON VERSCHIEDENEN TETRAMETHYL-1,2-DIOXETAN-AKZEPTOR-PAAREN DURCH 2,4-HEXADIEN

R. SCHMIDT, H. KELM 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 4. Dezember 1978)

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird über die Löschung der indirekten Chemilumineszenz von verschiedenen Dioxetan-Anthracen-Systemen in Toluol durch einen Triplettlöcher berichtet. Es wird ein Modell entwickelt, das die Messergebnisse beschreibt und einen Einblick in die verschiedenen, zum Teil konkurrierenden Energietransferprozesse gewährt. So kann zum Beispiel für 9-Methylanthracen als Akzeptor die Konkurrenz von drei verschiedenen Energietransferprozessen wahrscheinlich gemacht werden.

Darüberhinaus wird auch über die Löschung der Fluoreszenz von 9,10-Dibromanthracen (DBA) durch den Triplettlöcher berichtet. Es kann gezeigt werden, dass die Abweichung von der normalen linearen Stern-Volmer-Beschreibung auf einer Löschung des T_2 -Zustandes von DBA durch Hexadien beruht. Da der T_2 -Zustand mit dem S_1 -Zustand in einem photostationären Gleichgewicht steht, vermindert die Löschung des T_2 -Zustandes die Fluoreszenz von DBA.

Summary

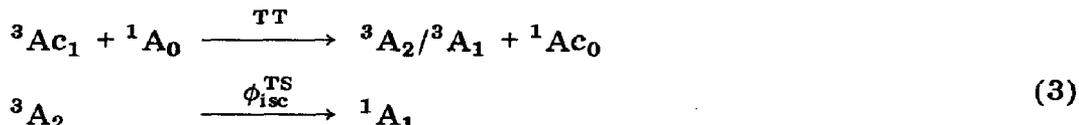
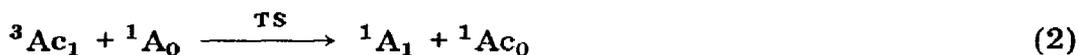
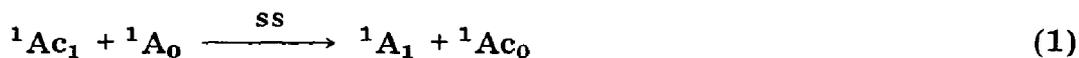
In the present study we report the quenching of the indirect chemiluminescence of different dioxetane-anthracene systems by a triplet quencher. A model describing the experimental results is developed which gives insight into the different partially competing energy transfer processes. For example, for 9-methylantracene as acceptor, this approach allows us to distinguish between three probable energy transfer processes.

Furthermore we report the quenching of the fluorescence of 9,10-dibromoanthracene (DBA) by the triplet quencher. It can be shown that deviation from the usual linear Stern-Volmer description results from quenching of the T_2 state of DBA by hexadiene. As a photostationary equilibrium exists between the T_2 and S_1 states, quenching of the T_2 state reduces the fluorescence of DBA.

1. Einleitung

Bei der Thermolyse von Tetramethyl-1,2-dioxetan (TMD) entsteht Aceton als alleiniges Zerfallsprodukt. Interessanterweise wird dabei ein grosser Teil des entstehenden Acetons in elektronisch angeregten Zuständen gebildet, mehrheitlich im Triplett-Zustand (T_1) aber auch im angeregten Singulettzustand (S_1). Von verschiedenen Arbeitsgruppen wurden die Ausbeuten an angeregtem S_1 -Aceton ϕ^S und T_1 -Aceton ϕ^T pro Mol umgesetztes TMD bestimmt [1 - 3]. Für ϕ^T wurden Wert von 0,5 und 0,3, für ϕ^S Werte im Bereich von 0,002 bis 0,0005 angegeben.

Die bei der Thermolyse von TMD zu beobachtende Chemilumineszenz lässt sich durch Zugabe von geeigneten Akzeptoren erheblich verstärken. Zu diesen Akzeptoren zählen auch 9,10-Diphenylanthracen (DPA), 9,10-Dibromanthracen (DBA), 9-Bromanthracen (BA), 9,10-Dichloranthracen (DCA) und 9-Methylanthracen (MA), die in der vorliegenden Arbeit als Akzeptoren Verwendung fanden. Anstelle des Acetons luminesziert dann der Akzeptor (A), auf den Energie sowohl von S_1 -Aceton (1Ac_1) als auch von T_1 -Aceton (3Ac_1) übertragen werden kann



Der SS-Energietransfer nach Gl. (1) erfolgt nach dem Resonanzmechanismus und führt auf direktem, spinerlaubtem Weg zur Bildung von Akzeptormolekülen im angeregten Singulettzustand (1A_1). Dagegen handelt es sich bei den Energieübertragungen nach Gln. (2) and (3) um insgesamt spinverbotene Prozesse. Während nach Gl. (2) die Energie direkt und spinverboten unter Bildung von 1A_1 übertragen wird (TS-Energieübertragung), handelt es sich bei dem Energietransfer nach Gl. (3) um einen zweistufigen Prozess. Zunächst wird in spinerlaubter TT-Energieübertragung der Akzeptor in den ersten oder zweiten Triplettzustand (3A_1 oder 3A_2) angeregt. Mit der Ausbeute ϕ_{isc}^{TS} kann dann von T_2 aus durch intersystem crossing (isc) der fluoreszenzfähige S_1 -Zustand erreicht werden.

Welche der drei möglichen Energieübertragungsprozesse bei der indirekten Chemilumineszenz von TMD mit verschiedenen Akzeptoren (DPA, DBA, BA, DCA und MA) von Bedeutung sind, soll in dieser Arbeit untersucht werden.

Eine effiziente Energieübertragung nach dem Försterschen Resonanzmechanismus erfordert für Gl. (1) eine starke Überlappung von Donoremission und Akzeptorabsorption [4]. Diese ist für S_1 -Aceton als Donor und die untersuchten Anthracenderivate als Akzeptor gegeben.

Eine spinverbotene Energieübertragung nach Gl. (2) kann ebenfalls nach dem Resonanzmechanismus erfolgen [4, 5]. Dabei scheint jedoch neben der vorhandenen Überlappung von Acetonphosphoreszenz und Akzeptorabsorption auch der innere Schweratomeffekt von Bedeutung zu sein. So wird die Energieübertragung nach Gl. (2) für DBA wesentlich effektiver gefunden als für DPA [5], und für DCA muss sie erheblich schwächer sein als für DBA [6].

Energieübertragung nach Gl. (3) konnte bereits für DBA, BA und DCA als Akzeptoren nachgewiesen werden [6, 7]. Sie erfordert einen T_2 -Zustand des Akzeptors der energetisch niedriger liegt als der T_1 -Zustand des Donors aber höher als der S_1 -Zustand des Akzeptors. Der innere Schweratomeffekt beeinflusst dabei ϕ_{isc}^{TS} erheblich. MA erfüllt die obige energetische Bedingung. Der T_2 -Zustand dieser Verbindung liegt 700 cm^{-1} über dem S_1 -Zustand und 700 cm^{-1} unterhalb des T_1 -Zustandes von Aceton [8, 9]. Somit kann Energietransfer nach Gl. (3) für MA auch von Bedeutung sein. Ob dies für DPA zutrifft, ist offen, da die Lage des T_2 -Zustandes nicht bekannt ist.

2,4-Hexadien ist dafür bekannt, dass es T_1 -Aceton diffusionskontrolliert, S_1 -Aceton dagegen nicht oder nur schwach löscht [3, 10]. TMD-Akzeptor-Paare, bei denen Energieübertragung von S_1 -Aceton und T_1 -Aceton konkurrieren können, sollten daher ein ganz besonderes Löschverhalten zeigen. Zunächst wird schon bei geringen Dienkonzentrationen eine Löschung des Triplettanteils der Chemilumineszenz I^T erwartet. Bei weiterer Dienzugabe sollte der verbleibende Singulettanteil I^S nicht oder nur noch wenig gelöscht werden. An Hand experimentell ermittelter Löschkurven sollte es daher möglich sein, durch Extrapolation die gesamte Chemilumineszenzintensität I^G in I^T und I^S aufzuteilen. Auf diese Weise könnten Informationen über die Art des Energietransfers auf den Akzeptor bei der indirekten Chemilumineszenz gewonnen werden.

2. Experimentelles

Die Darstellung und Reinigung von TMD erfolgte wie in der Literatur angegeben [10]. Eine Isomerenmischung von 2,4-Hexadien, DBA, BA und MA wurden von Aldrich-Europe, DCA von Ferak und DPA von Merck bezogen. Die Anthracenderivate wurden mehrmals aus Äthanol unkristallisiert, Hexadien dagegen ohne weitere Reinigung benutzt. Als Lösungsmittel diente Toluol für die Spektroskopie aus der Uvasol-Serie von Merck. Für alle Messungen wurden luftgesättigte Lösungen verwendet.

Fluoreszenzmessungen wurden an einer bereits früher beschriebenen Apparatur ausgeführt [11]. Die Bestimmung der Chemilumineszenzintensitäten erfolgte in einem thermostatisierbaren Küvettengehäuse, das ohne zwischengeschalteten Monochromator direkt an einen Photomultiplier gekoppelt war.

Die Fluoreszenzspektren der verwendeten Akzeptoren besitzen gleiche Form und liegen alle mit Unterschieden von nur wenigen nm in demselben

Spektralbereich. Daher können auch ohne spektrale Zerlegung der Emissionen Chemilumineszenzintensitätsmessungen mit verschiedenen Akzeptoren verglichen werden. Alle Lumineszenzmessungen wurden bei $313,2 \pm 0,1$ K vorgenommen, soweit nicht ausdrücklich anders vermerkt.

Die Löschung der indirekten Chemilumineszenz wurde wie folgt ermittelt. Die Lumineszenzintensität von 2,5 ml einer Lösung von TMD und Akzeptor in Toluol wurde bei 313,2 K registriert. Dabei wurde die Verweildauer bei der erhöhten Temperatur gestoppt. Anschliessend wurde bei Rotlicht zur abgekühlten Lösung 100 μ l einer konzentrierten Dienlösung hinzugefügt und wiederum die Intensität gemessen. Nachfolgend wurde erneut 100 μ l Dienlösung oder reines Dien zugegeben und gemessen. Die Chemilumineszenzintensitäten einer auf diese Weise erhaltenen Dien-Konzentrationsreihe wurde dann für die Verdünnung in der TMD- und Akzeptorkonzentration korrigiert. Die langsame Abreaktion des TMD bei 313,2 K mit der Halbwertszeit von 25 h wurde bei der Korrektur ebenfalls berücksichtigt [12].

3. Ergebnisse

Der Löscher 2,4-Hexadien kann die indirekte Chemilumineszenz von TMD-Akzeptor-Paaren auf verschiedene Weise beeinflussen. Zum einen deaktiviert das Dien den Donor T_1 - oder S_1 -Aceton zusätzlich und reduziert damit die Energieübertragung auf den Akzeptor. Dieses Phänomen soll in der vorliegenden Arbeit untersucht werden. Darüberhinaus kann Hexadien auch nach erfolgter Energieübertragung die Lumineszenzintensität durch Löschung der Akzeptorfluoreszenz vermindern. Um diesen Effekt abtrennen zu können, wurde zunächst der Einfluss von Hexadien auf die Fluoreszenz der Akzeptoren untersucht. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 1 aufgeführt.

TABELLE 1

Stern-Volmer-Konstanten K_S der Fluoreszenzlöschung durch 2,4-Hexadien; Fehler in $K_S \pm 0,03$

Akzeptor	DPA	MA	DCA	BA	DBA
K_S (M^{-1})	0,03	0,03	0,06	0,26	0,35

Die Stern-Volmer-Konstanten für DPA und MA liegen innerhalb der Fehlergrenzen der Messung. Für DCA, BA und DBA kann dagegen mit steigendem inneren Schweratomeffekt eine zunehmend stärkere Löschung beobachtet werden. Daher ist es nur bei diesen drei Akzeptoren erforderlich, bei der Ermittlung des Einflusses des Löschers auf die Energieübertragung die Fluoreszenzlöschung durch das Dien zu berücksichtigen.

Bei der Untersuchung der Fluoreszenzlöschung von DBA durch 2,4-Hexadien konnten Abweichungen vom linearen Stern-Volmer-Verhalten gefunden werden. Löschversuche, die daraufhin mit möglichst grosser Genauigkeit bei 293,2 K durchgeführt wurden, bestätigten diesen Befund.

Wie in der Diskussion noch gezeigt werden wird, kann dieses Verhalten durch eine Überlagerung einer Löschung des S_1 -Zustandes von DBA mit einer Löschung des T_2 -Zustandes von DBA gedeutet werden, wobei T_2 - und S_1 -Zustand im photostationären Gleichgewicht stehen [7].

Die Intensität der indirekten Chemilumineszenz I^G eines TMD-Akzeptor-Paares setzt sich additiv aus den Anteilen zusammen, die durch Energieübertragung von S_1 - und T_1 -Aceton hervorgerufen werden, nämlich I^S und I^T . Dies gilt für

$$I^G = I^S + I^T \quad (4)$$

Lösungen mit und ohne Quencher. Die Indices Q und 0 bezeichnen im folgenden Intensitäten mit und ohne zugesetztem Dien. Für I_0^S und I_0^T gilt

$$I_0^S = \frac{B\phi^S \phi_F^A k_{ET}^{SS} [A]}{k_{ET}^{SS} [A] + k_{Des}^{SA}} \quad (5)$$

$$I_0^T = \frac{B\phi^T \phi_F^A (k_{ET}^{TS} + 0,5 k_{Dif}^A \phi_{isc}^{TS}) [A]}{(k_{ET}^{TS} + k_{Dif}^A) [A] + k_{Des}^{TA}} \quad (6)$$

mit $B = ak[\text{TMD}]$. Hierin bedeuten a die Apparatekonstante, ϕ_F^A die Fluoreszenzquantenausbeute des Akzeptors, ϕ_{isc}^{TS} die Ausbeute des isc von T_2 nach S_1 des Akzeptors und k , k_{ET}^{SS} , k_{ET}^{TS} und k_{Dif}^A die Geschwindigkeitskonstanten der Thermolyse von TMD, des SS-Energietransfers nach Gl. (1), des TS-Energietransfers nach Gl. (2) und der diffusionskontrollierten Löschung des T_1 -Acetons durch den Akzeptor, der dabei mit gleicher Wahrscheinlichkeit in den T_2 - oder T_1 -Zustand angeregt werden soll. k_{Des}^{SA} und k_{Des}^{TA} sind die Geschwindigkeitskonstanten der Desaktivierung von S_1 - bzw. T_1 -Aceton ohne zugesetzten Akzeptor oder Löscher.

k_{Des}^{TA} wurde bereits in einer früheren Arbeit für luftgesättigtes Toluol bei 313,2 K zu $k_{Des}^{TA} = 5 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bestimmt [6].

Zur Ermittlung von k_{Des}^{SA} wurde die Fluoreszenzquantenausbeute von Aceton in luftgesättigtem Toluol bei 313,2 K gemessen. Als Standard diente DBA, das unter gleichen Bedingungen mit einer Ausbeute von 0,11₆ fluoresziert [6]. Bei der Bestrahlungswellenlänge von 313 nm ergab sich $\phi = 8,9 \times 10^{-4}$ im Vergleich zu dem Wert von $9,3 \times 10^{-4}$, der von Ware und Halpern in Cyclohexan gemessen wurde [13]. Beide Autoren berechneten die Geschwindigkeitskonstante der Fluoreszenz von Aceton aus der Oszillatorenstärke zu $k_F = 5,6 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$. Damit berechnet sich $k_{Des}^{SA} = 6,3 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$.

Die Fluoreszenzquantenausbeuten von DPA und MA ergaben sich unter den gleichen Bedingungen zu $\phi_F^{DPA} = 0,63$ und $\phi_F^{MA} = 0,33$.

Wird zu einer Lösung von TMD und Akzeptor ein Löscher der Konzentration [Q] hinzugefügt, dann beschreiben die Beziehungen (7) und (8) I_Q^S und I_Q^T

$$I_Q^S = \frac{B\phi^S \phi_F^A k_{ET}^{SS} [A]}{k_{ET}^{SS} [A] + k_{Des}^{SA} + k_Q^S [Q]} \quad (7)$$

$$I_Q^T = \frac{B\phi^T \phi_F^A (k_{ET}^{TS} + 0,5k_{Dif}^A \phi_{isc}^{TS})[A]}{(k_{ET}^{TS} + k_{Dif}^A)[A] + k_{Des}^{TA} + k_Q^T [Q]} \quad (8)$$

k_Q^S und k_Q^T sind die Geschwindigkeitskonstanten der Löschung des S_1 - bzw. T_1 -Acetons durch Hexadien. k_Q^T wurde in einer früheren Arbeit zu $k_Q^T = 1,4 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ angegeben [6].

Wird die Fluoreszenzquantenausbeute des Akzeptors für eine eventuelle Löschung durch Hexadien korrigiert (siehe Tabelle 1) und erfolgen die Messungen bei konstanter Temperatur, TMD- und Akzeptorkonzentration, dann gelten die Beziehungen (9) und (10)

$$\frac{I_0^S}{I_Q^S} = 1 + \frac{k_Q^S [Q]}{k_{ET}^{SS} [A] + k_{Des}^{SA}} = 1 + K_S^S [Q] \quad (9)$$

$$\frac{I_0^T}{I_Q^T} = 1 + \frac{k_Q^T [Q]}{(k_{ET}^{TS} + k_{Dif}^A)[A] + k_{Des}^{TA}} = 1 + K_S^T [Q] \quad (10)$$

K_S^S und K_S^T sind die Stern-Volmer-Konstanten der Löschung des S_1 - bzw. T_1 -Acetons bei der indirekten Chemilumineszenz. Beide Konstanten sind eine Funktion der Akzeptorkonzentration. Die Gesamtintensität der Chemilumineszenz ergibt sich dann zu

$$I_Q^G = \frac{I_0^S}{1 + K_S^S [Q]} + \frac{I_0^T}{1 + K_S^T [Q]} \quad (11)$$

Für Gl. (11) lässt sich folgende Grenzbetrachtung anstellen.

(1) Für Akzeptoren, bei denen die Lumineszenz fast ausschliesslich durch Energietransfer von T_1 -Aceton verursacht wird, also $I_0^S \ll I_0^T$, gilt näherungsweise

$$\frac{1}{I_Q^G} \approx \frac{1 + K_S^T [Q]}{I_0^T} \quad (12)$$

In diesem Fall sollte eine Auftragung $1/I_Q^G$ gegen $[Q]$ linear sein und das Verhältnis von Steigung zu Ordinate $ST/0 = K_S^T$ ergeben.

(2) Wie bereits erwähnt, gilt $K_S^T \gg K_S^S$. Liegt nun ein Akzeptor vor, für den $I_0^S \gg I_0^T$, so wird der geringe Triplettanteil bereits bei Dienkonzentrationen von 0,1 M völlig gelöscht sein. Dann gilt näherungsweise

$$\frac{1}{I_Q^G} \approx \frac{1 + K_S^S [Q]}{I_0^S} \quad (13)$$

und man erhält für $[Q] > 0,1 \text{ M}$ wiederum eine Geradendarstellung für $1/I_Q^G$ gegen $[Q]$. Deren Ordinatenabschnitt ergibt $1/I_0^S$ und $ST/0$ ist K_S^S .

(3) Für Akzeptoren, bei denen I_0^T und I_0^S in gleicher Grössenordnung liegen, kann für hohe Dienkonzentrationen Verhalten nach Gl. (13) mit einer geringen Stern-Volmer-Konstante erwartet werden. Für niedrige Dienkonzentrationen ist dann $K_S^S [Q] \ll 1$ und nach (11) gilt näherungsweise

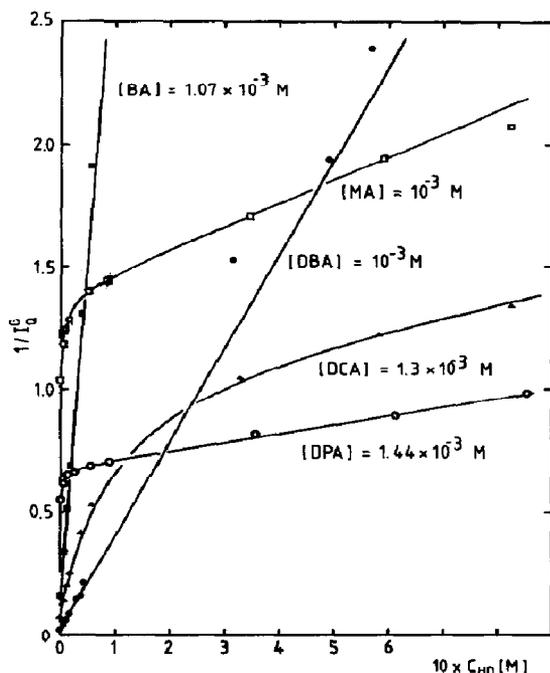


Abb. 1. Reziproke Chemilumineszenzintensität als Funktion der Konzentration an 2,4-Hexadien, Akzeptorkonzentrationen sind angegeben, $[TMD] = 3,3 \times 10^{-3} \text{ M}$, 313,2 K.

$$\frac{I_0^T}{I_Q^G - I_0^S} \approx 1 + K_S^T [Q] \quad (14)$$

Für solche Akzeptoren lässt sich nach Gl. (13) K_S^S und I_0^S sowie über Gl. (4) mit I_0^G I_0^T abschätzen. Über Gl. (14) kann man dann K_S^T ermitteln. Eine genauere Berechnung von I_0^T , I_0^S , K_S^T und K_S^S ist dann durch eine Anpassung der berechneten Kurve nach Gl. (11) an die Messwerte möglich.

In der Abb. 1 sind die reziproken Chemilumineszenzintensitäten $1/I_Q^G$ für verschiedene Akzeptoren gegen die Hexadienkonzentration aufgetragen. Die eingezeichneten Geraden bzw. Kurven wurden nach Gl. (11) berechnet. Wie man der Abbildung entnehmen kann, werden Löschkfunktionen $1/I_Q^G$ gegen $[Q]$ verschiedenen Typs beobachtet. Dabei werden die Messwerte durch die Anpassung gut beschrieben.

Typ 1

Lineare Abhängigkeit wird für DBA und BA gefunden, wobei für BA oberhalb von $[Q] = 0,1 \text{ M}$ eine leichte Krümmung zu beobachten ist. Aus der linearen Abhängigkeit, die für DBA für den gesamten untersuchten Bereich bis $[Q] = 1 \text{ M}$ gilt, folgt, dass experimentell nur Energieübertragung von T_1 -Aceton nachgewiesen werden kann. In Verbindung mit der resultierenden Konstanten $K_S^T = 200 \text{ M}^{-1}$ ergibt sich für DBA ein Verhältnis von $I_0^T/I_0^S > 200$.

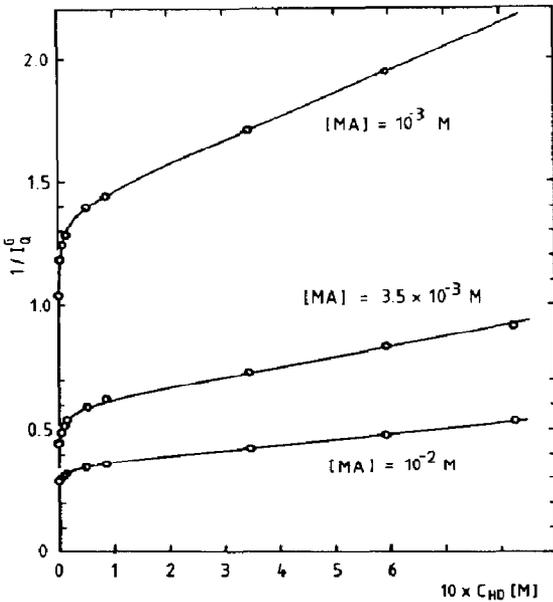


Abb. 2. Reziproke Chemilumineszenzintensität als Funktion der Konzentration am 2,4-Hexadien, Akzeptor MA, $[TMD] = 3,3 \times 10^{-3} M$, 313,2 K.

Beziehung (11) beschreibt die mit BA als Akzeptor erhaltenen Messwerte mit dem linearen Anstieg in Abb. 2, wenn man für die Konstanten folgende Werte einsetzt:

$$I_0^T = 6,12 \quad K_S^T = 189 M^{-1} \quad I_0^S = 0,06 \quad K_S^S = 0,4 M^{-1}$$

I_0^T und K_S^T sind aufgrund der vielen Messpunkte im linearen Bereich erheblich genauer (Fehler $\pm 5\%$) als I_0^S und K_S^S , die nur Abschätzungen darstellen. Danach erhält man für BA ein Verhältnis von $I_0^T/I_0^S \approx 100$.

Typ 2

Mit DCA als Akzeptor wird lineare Abhängigkeit im Bereich $[Q] < 0,02 M$ mit grosser Steigung und im Bereich $[Q] > 0,5 M$ mit kleiner Steigung gefunden. Dazwischen liegt ein breiter Bereich mit ausgeprägter Krümmung. Die Anpassung nach Gl. (11) ergibt:

$$I_0^T = 13,4 \quad K_S^T = 176 M^{-1} \quad I_0^S = 0,83 \quad K_S^S = 0,35 M^{-1}$$

Auch für DCA ist der Triplettanteil an der Energieübertragung erheblich grösser als der Singulettanteil, jedoch schon in einer ähnlichen Grössenordnung. Das Verhältnis beträgt $I_0^T/I_0^S = 16$, d.h. 94% der indirekten Chemilumineszenz werden durch Energietransfer von T_1 -Aceton auf DCA verursacht.

Typ 3

Für DPA, das als typischer Singulettakzeptor gilt [14, 15], wird ebenso wie für MA eine starke Krümmung der Löschkurve bei niedrigen Dienkonzentrationen beobachtet.

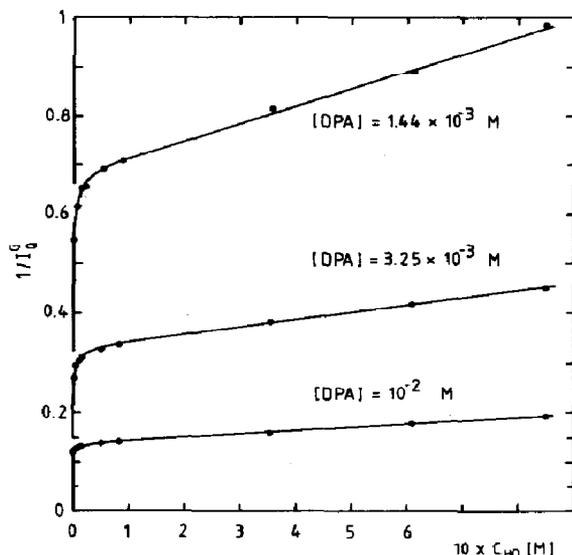


Abb. 3. Reziproke Chemilumineszenzintensität als Funktion der Konzentration am 2,4-Hexadien, Akzeptor DPA, $[TMD] = 3,3 \times 10^{-3} \text{ M}$, 313,2 K.

trationen gefunden, die bereits ab $[Q] > 0,05 \text{ M}$ in einen linearen Anstieg übergeht. Die bei sehr niedrigen Dienkonzentrationen zu beobachtende starke Löschung deutet auf einen nicht vernachlässigbaren Triplettanteil der Energieübertragung hin.

Die Löschung der indirekten Chemilumineszenz mit DPA und MA als Akzeptoren wurde unter gleichen Bedingungen zusätzlich bei jeweils zwei weiteren Akzeptorkonzentrationen untersucht. Die Ergebnisse sind für MA in Abb. 2 und für DPA in Abb. 3 zusammengefasst. Für beide Verbindungen wird gefunden, dass bei hohen Akzeptorkonzentrationen der Krümmungsbereich zu niedrigeren Dienkonzentrationen verschoben wird und der relative Triplettanteil der Energieübertragung abnimmt. Dies wird durch die Konstanten bestätigt, die sich aus der Anpassung nach Gl. (11) ergeben. Die Konstanten als Funktion der Akzeptorkonzentration sind in der Tabelle 2 aufgeführt.

TABELLE 2

Konstanten der Anpassung nach Gl. (11) für MA und DPA

Akzeptor	$[A]$ (M)	I_0^T	K_S^T (M^{-1})	I_0^S	K_S^S (M^{-1})
MA	10^{-2}	0,68	54	2,78	0,59
	$3,50 \times 10^{-3}$	0,59	114	1,67	0,66
	10^{-3}	0,24 ₅	200	0,72	0,68
DPA	10^{-2}	1,00	85	7,20	0,45
	$3,25 \times 10^{-3}$	0,67	160	3,03	0,44
	$1,44 \times 10^{-3}$	0,37	213	1,46	0,50 ₅

4. Diskussion

4.1. Löschung der indirekten Chemilumineszenz durch Hexadien

Aus Abb. 1 und den ermittelten Konstanten geht hervor, dass für die Akzeptoren DBA, BA und DCA der Triplettanteil der Chemilumineszenzintensität den Singulettanteil erheblich übertrifft. Messungen der Druckabhängigkeit der Chemilumineszenz zeigen, dass die Energieübertragung von T_1 -Aceton auf diese Akzeptoren in fluiden Lösungen nach dem TT-Mechanismus (3) erfolgt [6, 7]. Mit $k_{ET}^{TS} \ll k_{Dif}^A$ vereinfacht sich die Beziehung (10) für K_S^T zu:

$$K_S^T = \frac{k_Q^T}{k_{Dif}^A [A] + k_{Des}^{TA}} \quad (15)$$

Mit den angegebenen Werten für k_{Des}^{TA} und k_Q^T und $[A]$ ergeben sich die folgenden Geschwindigkeitskonstanten der Energieübertragung von T_1 -Aceton auf diese Akzeptoren:

$$k_{Dif}^{DBA} = 2,6 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{Dif}^{BA} = 2,3 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{Dif}^{DCA} = 2,6 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Die spinnerlaubte exotherme TT-Energieübertragung, bei der der Akzeptor in den T_1 - oder T_2 -Zustand angeregt werden kann, liegt damit erwartungsgemäss in dem Bereich diffusionskontrollierter Reaktionen.

I_0^S , I_0^T , K_S^S und K_S^T sind Funktionen der Akzeptorkonzentration. Wird nur $[A]$ verändert und bleiben alle übrigen Grössen in Gl. (5) und (6) konstant, dann sollten Auftragungen von $1/I_0^S$ bzw. $1/I_0^T$ gegen $1/[A]$ linear sein, da

$$\frac{1}{I_0^S} = \frac{k_{ET}^{SS} + k_{Des}^{SA}/[A]}{B\phi^S \phi_F^A k_{ET}^{SS}} \quad (16)$$

$$\frac{1}{I_0^T} = \frac{k_{ET}^{TS} + k_{Dif}^A + k_{Des}^{TA}/[A]}{B\phi^T \phi_F^A (k_{ET}^{TS} + 0,5 k_{Dif}^A \phi_{isc}^{TS})} \quad (17)$$

Das Verhältnis von Steigung zu Ordinate ist dabei im ersten Fall k_{Des}^{SA}/k_{ET}^{SS} und im zweiten Fall $k_{Des}^{TA}/(k_{ET}^{TS} + k_{Dif}^A)$.

Auftragungen von $1/K_S^S$ bzw. $1/K_S^T$ gegen $[A]$ sollten ebenfalls Geraden ergeben, da

$$\frac{1}{K_S^S} = \frac{k_{Des}^{SA} + k_{ET}^{SS}[A]}{k_Q^S} \quad (18)$$

$$\frac{1}{K_S^T} = \frac{k_{Des}^{TA} + (k_{ET}^{TS} + k_{Dif}^A)[A]}{k_Q^T} \quad (19)$$

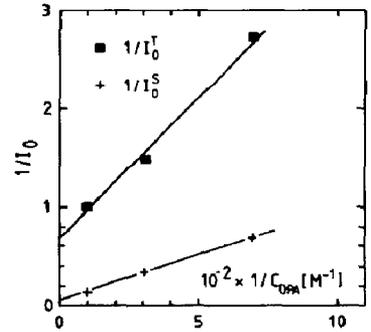
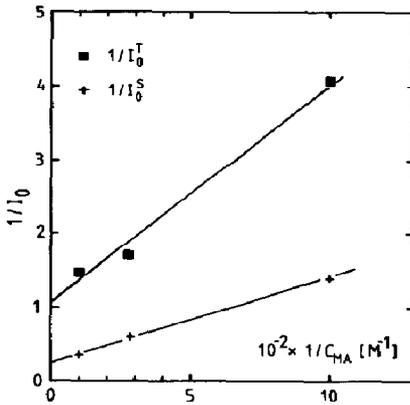


Abb. 4. Reziproker Singulett- bzw. Triplettanteil der Chemilumineszenzintensität als Funktion der MA-Konzentration.

Abb. 5. Reziproker Singulett- bzw. Triplettanteil der Chemilumineszenzintensität als Funktion der DPA-Konzentration.

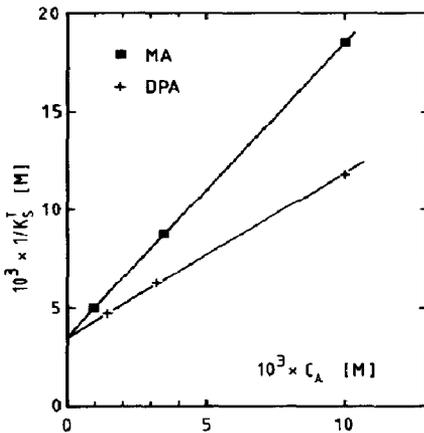


Abb. 6. Reziproke Stern-Volmer-Konstanten der Löschung des T_1 -Zustandes von Aceton bei der indirekten Chemilumineszenz als Funktion der Akzeptorkonzentration.

Nun sollte das Verhältnis von Steigung zu Ordinate im ersten Fall $k_{ET}^{SS} / k_{Des}^{SA}$ und im zweiten Fall $(k_{ET}^{TS} + k_{Dif}^A) / k_{Des}^{TA}$ sein. Das zweite Verfahren bietet also die Möglichkeit, die Ergebnisse des ersten zu überprüfen.

Für DBA, BA und DCA konnten I_0^S und K_S^S nicht oder nur mit nicht ausreichender Genauigkeit ermittelt werden, da bei diesen Akzeptoren der Singulettanteil der Chemilumineszenz im Vergleich zum Triplettanteil zu klein war. Aus diesem Grund wurde nur für MA und DPA die Löschung der indirekten Chemilumineszenz durch Hexadien bei jeweils drei Akzeptorkonzentrationen gemessen. Auftragungen von $1/I_0^T$ bzw. $1/I_0^S$ gegen $1/[A]$ und $1/K_S^T$ gegen $[A]$ werden in Abb. 4, 5 und 6 gezeigt.

Für die nach Beziehungen (16), (17) und (19) geforderten Geradendarstellungen stehen jeweils nur drei Punkte zur Verfügung, die das Ergebnis je einer ganzen Messreihe sind (siehe Abb. 2 und 3). Deshalb sollten die Gera-

TABELLE 3

Aus Steigung und Ordinatenabschnitt der Geraden in Abb. 4 und 5 ermittelten Kenngrössen

Akzeptor	$I_0^{S\infty}$	$I_0^{T\infty}$	k_{ET}^{SS} ($M^{-1} s^{-1}$)	$k_{ET}^{TS} + k_{Dif}^A$ ($M^{-1} s^{-1}$)
MA	3,85	0,93	$1,4 \times 10^{11}$	$1,8 \times 10^{10}$
DPA	17,9	1,45	$3,9 \times 10^{10}$	$1,2 \times 10^{10}$

dendarstellungen zurückhaltend interpretiert werden. Unter Berücksichtigung dieses Vorbehalts lassen sich dennoch einige Aussagen machen.

Die ermittelten I_0^T -Werte sind für DPA und MA immer erheblich kleiner als die I_0^S -Werte. Daher sind die relativen Fehler in I_0^T entsprechend grösser. Damit erklärt sich die grössere Streuung bei der Darstellung von $1/I_0^T$ gegen $1/[A]$ im Vergleich zu $1/I_0^S$ gegen $1/[A]$. Dennoch ist auch für $1/I_0^S$ gegen $1/[A]$ eine Geradendarstellung vertretbar wie für $1/I_0^S$ gegen $1/[A]$ und $1/K_S^T$ gegen $[A]$.

Interessanterweise ergibt Abb. 6 gleiche Ordinatenabschnitte für MA wie DPA. Wie Gl. (19) zeigt, ist dies auch zu erwarten. Der Ordinatenabschnitt einer solchen Auftragung stellt das Verhältnis k_{Des}^{TA}/k_Q^T dar, das vom Akzeptor unabhängig ist. Es berechnet sich mit den angegebenen Konstanten zu $5 \times 10^7 / 1,45 \times 10^{10} M = 3,4 \times 10^{-3} M$ im Vergleich zum Ordinatenabschnitt von $3,5 \times 10^{-3} M$.

Aus den Verhältnissen von Steigung zu Ordinate berechnet sich mit dem bekannten Wert für k_{Des}^{TA} für die Summe der Geschwindigkeitskonstanten der Energieübertragung von T_1 -Aceton nach Gln. (2) und (3) für MA: $k_{ET}^{TS} + k_{Dif}^{MA} = 2,1 \times 10^{10} M^{-1} s^{-1}$ und für DPA: $k_{ET}^{TS} + k_{Dif}^{DPA} = 1,2 \times 10^{10} M^{-1} s^{-1}$.

Die reziproken Ordinatenabschnitte in Abb. 4 und 5 stellen die auf unendlich hohe Akzeptorkonzentration extrapolierten Singulett- und Tripletanteile $I_0^{S\infty}$ und $I_0^{T\infty}$ der indirekten Chemilumineszenz dar. Sie sind in der Tabelle 3 ebenso wie die nach Gl. (16) und (17) aus den Verhältnissen von Steigung zu Ordinate ermittelten Werte für k_{ET}^{SS} und $k_{ET}^{TS} + k_{Dif}^A$ angegeben.

Wie man Tabelle 3 entnehmen kann, stimmen die aus einer Auftragung von $1/K_S^T$ gegen $[A]$ ermittelten Werte für $k_{ET}^{TS} + k_{Dif}^A$ gut überein mit den Werten, die aus der Auftragung $1/I_0^T$ gegen $1/[A]$ berechnet wurden. Diese Übereinstimmung ist konsistent mit der guten Beschreibung der Messwerte durch die Gl. (11) mit den angegebenen Konstanten (siehe Abb. 1, 2 und 3). Sie bestätigt die hier angewandte Analyse der Messergebnisse.

Die Geschwindigkeitskonstanten k_{ET}^{SS} des SS-Energietransfers nach (1) werden für MA und DPA grösser als diffusionskontrolliert gefunden. Dies entspricht den Erwartungen, nach denen der SS-Energietransfer für beide Akzeptoren nach dem Försterschen Resonanzmechanismus verlaufen sollte. Warum k_{ET}^{SS} für MA soviel grösser ist als für DPA, bleibt unklar.

Ähnlich wie in Abb. 6 für $1/K_S^T$ demonstriert, wird auch für $1/K_S^S$ als Funktion von $[A]$ ein linearer Zusammenhang erwartet, wobei für MA und DPA der Ordinatenabschnitt wiederum gleich sein sollte. Dies wird jedoch nicht gefunden. Wie Tabelle 2 zeigt, ist K_S^S im Gegensatz zu den anderen Konstanten keine Funktion der Akzeptorkonzentration. Innerhalb der Fehlergrenzen wird K_S^S für alle Lösungsversuche, also auch mit BA und DCA, in der Größenordnung von $K_S^S \approx 0,4 - 0,6 \text{ M}^{-1}$ gefunden.

Diese scheinbare Inkonsistenz wird vermutlich durch Schwermetallverunreinigungen des als Löscher verwendeten Diens verursacht. Solche Verunreinigungen führen schon in geringen Spuren zu einer konkurrierenden katalytischen, nicht lumineszierenden Thermolyse des TMD [3, 16]. Eine solche durch keine Korrektur erfasste zusätzliche Abnahme der TMD-Konzentration und damit der Chemilumineszenzintensität führt dann zu einer überlagerten scheinbaren Löschung der Chemilumineszenzintensität I_Q^G . Für diese Annahme spricht auch die Beobachtung, dass die Fluoreszenz von Aceton in Toluol auch durch 0,5 molaren Hexadienzusatz nicht messbar gelöscht wird. Da die Lebensdauer von S_1 -Aceton $1/k_{Des}^{S_1} = 1,6 \times 10^{-9}$ ist, folgt $k_Q^S < 5 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Mit diesem Wert berechnet sich nach (9) für 10^{-3} M MA-Lösung $K_S^S < 0,06$. Innerhalb der Fehlergrenzen der Messung sollte also der Singulettanteil der Chemilumineszenz nicht gelöscht werden.

Eine solcherart überlagerte scheinbare Löschung durch katalytische Effekte von Verunreinigungen ergibt verfälschte K_S^S -Werte, hat aber keinen Einfluss auf die Extrapolation auf die Ordinate in Abb. 1, 2 und 3 und damit auf I_0^S und I_0^T . Da die K_S^T -Werte mit 50 bis 200 M^{-1} (siehe Tabelle 2) um zwei Größenordnungen höher liegen als die scheinbare Löschung durch katalytisch wirksame Verunreinigungen mit *ca.* 0,4 bis $0,6 \text{ M}^{-1}$, bleiben auch diese Werte unbeeinflusst.

Die Geschwindigkeitskonstante k_{ET}^{TS} der direkten spinverbotenen TS-Energieübertragung wurde von Turro und Steinmetzer für DBA zu $10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ abgeschätzt [5]. Da k_{ET}^{TS} offenbar auch eine Funktion des inneren Schweratomeffektes ist [5, 6], gilt für MA und DPA $k_{ET}^{TS} \ll 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und damit: $k_{ET}^{TS} + k_{Dif}^A \approx k_{Dif}^A$. Für MA ergibt sich als Mittelwert $k_{Dif}^{MA} = 2,0 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und für DPA $k_{Dif}^{DPA} = 1,2 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Die Geschwindigkeitskonstante der Löschung von T_1 -Aceton durch MA stimmt damit innerhalb der Fehlergrenzen mit den Konstanten überein, die für DBA, BA und DCA ermittelt wurden. Für DPA als Akzeptor erfolgt die Löschung von T_1 -Aceton mit einer etwas kleineren Geschwindigkeitskonstante. Solche Unterschiede in der Geschwindigkeitskonstante für ein und denselben Prozess und unterschiedliche Akzeptoren liegen innerhalb der Bandbreite diffusionskontrollierter Reaktionen.

Die Lage des T_2 -Zustandes von DPA ist nicht genau bekannt. Aus der Grösse der Fluoreszenzquantenausbeute ($\phi_F^{DPA} = 0,82 - 0,96$ je nach Lösungsmittel [17]), der Temperaturunabhängigkeit von ϕ_F^{DPA} [18] und der nicht vorhandenen Löschung von ϕ_F^{DPA} durch Schweratomverbindungen[†]

[†]Selbst molarer Zusatz an Jodpropan löscht innerhalb der Messgenauigkeit nicht die Fluoreszenz von DPA in Toluol.

kann jedoch abgeleitet werden, dass sich in der Nähe des S_1 -Zustandes ($24\ 800\text{ cm}^{-1}$ in Toluol) kein T-Zustand befindet.

Wenn der T_2 -Zustand von DPA noch oberhalb des T_1 -Zustandes von Aceton ($27\ 300\text{ cm}^{-1}$) liegt, dann sollte eine TT-Energieübertragung nach Gl. (3) auf DPA immer nur zur Anregung des T_1 -Zustandes führen und daher nicht zur indirekten Chemilumineszenz beitragen. Neben der SS-Energieübertragung sollte nur noch TS-Energieübertragung nach Gl. (2) und nicht wie für MA zusätzliche TT-Energieübertragung nach Gl. (3) einen Beitrag zur Chemilumineszenz liefern. Dies ist offensichtlich auch der Fall, wie ein Vergleich von Singulett- und Triplettanteil der Lumineszenz mit MA bzw. DPA zeigt. Denn 19% der auf unendliche Akzeptorkonzentration extrapolierten Chemilumineszenzintensität für MA aber nur 7% für DPA werden durch Energietransfer von T_1 -Aceton auf den Akzeptor verursacht.

Durch Vergleich der Triplettanteile der Energieübertragung auf DPA und MA ist es unter vereinfachenden Annahmen möglich, die Ausbeute des isc von T_2 nach S_1 für MA abzuschätzen. Für unendlich hohe Akzeptorkonzentrationen vereinfachen sich die Beziehungen (5) und (6) zu

$$I_0^{S\infty} = B\phi^S\phi_F^A \quad (20)$$

$$I_0^{T\infty} = \frac{B\phi^T\phi_F^A(k_{ET}^{TS} + 0,5k_{Dif}^A\phi_{isc}^{TS})}{k_{ET}^{TS} + k_{Dif}^A} \quad (21)$$

Setzt man die in Tabelle 3 angegebenen Werte für $I_0^{T\infty}$ und $I_0^{S\infty}$ sowie den Mittelwert für $k_{ET}^{TS} + k_{Dif}^{MA}$ ein, so gilt für MA

$$\frac{I_0^{T\infty}}{I_0^{S\infty}} = \frac{\phi^T\{k_{ET}^{TS} + 0,5k_{Dif}^{MA}\phi_{isc}^{TS}(MA)\}}{2\phi^S \times 10^{10}} = 0,242$$

$$k_{ET}^{TS} + 0,5k_{Dif}^{MA}\phi_{isc}^{TS}(MA) = 4,8 \times 10^9 \phi^S / \phi^T \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (22)$$

Für DPA ergibt sich unter Nichtberücksichtigung des Energietransfers nach Gl. (3)

$$\frac{I_0^{T\infty}}{I_0^{S\infty}} = \frac{\phi^T k_{ET}^{TS}}{1,2\phi^S \times 10^{10}} = 0,081$$

$$k_{ET}^{TS} = 9,7 \times 10^8 \phi^S / \phi^T \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (23)$$

Nimmt man einmal an, dass wegen des gleichermassen für MA wie für DPA nicht vorhandenen Schweratomeffekts k_{ET}^{TS} für DPA ebenso gross ist wie für MA, dann lässt sich folgender Wert für die Ausbeute des isc von T_2 nach S_1 für MA abschätzen

$$\phi_{isc}^{TS}(MA) = \frac{(4,8 - 1) \times 10^9 \phi^S}{0,5 \times 2,0 \times 10^{10} \phi^T} = 0,38 \phi^S / \phi^T \quad (24)$$

Die Absolutbestimmung von ϕ^T und ϕ^S ist aufwendig und offensichtlich mit grossen Fehlern behaftet. Nimmt man die Mittelwerte der von verschiedenen Autoren publizierten Einzelwerte [1 - 3], dann ergeben sich $\phi^T = 0,4$ und $\phi^S = 0,0013$ und damit $\phi^S/\phi^T = 3,3 \times 10^{-3}$.

Aber auch aus unseren Messergebnissen lässt sich ϕ^S/ϕ^T abschätzen. Es konnte gezeigt werden, dass für DBA als Akzeptor die Energieübertragung nach Gl. (3) dominiert. Für DBA gilt dann [6]:

$$I_0^{T\infty} = B\phi^T \phi_F^{DBA} \times 0,5 \phi_{isc}^{TS}(DBA)$$

Mit den Literaturwerten $\phi_F^{DBA} = 0,116$, $\phi_{isc}^{TS}(DBA) = 0,4$ $I_0^{T\infty} = 150$ [6] und $\phi_F^{MA} = 0,33$ gilt dann

$$\frac{I_0^{T\infty}(MA)}{I_0^{T\infty}(DBA)} = \frac{0,93}{150} = \frac{0,33 \{k_{ET}^{TS} + 0,5k_{Dif}^{MA} \phi_{isc}^{TS}(MA)\}}{0,116 \times 0,5 \times 0,4 \times 2,0 \times 10^{10}} \quad (25)$$

Man erhält

$$k_{ET}^{TS} + 0,5k_{Dif}^{MA} \phi_{isc}^{TS}(MA) = 8,7 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (26)$$

Der Vergleich mit Gl. (22) ergibt: $\phi^S/\phi^T = 1,8 \times 10^{-3}$.

Die hier vorgenommene Abschätzung für ϕ^S/ϕ^T fällt in den Rahmen, der durch die Messungen der anderen Autoren abgesteckt ist. Dieses Resultat bestätigt das hier verwendete Modell und rechtfertigt die angegebenen Vereinfachungen. Mit dem von uns ermittelten Wert von ϕ^S/ϕ^T ergeben sich für DPA und MA

$$k_{ET}^{TS} = 1,8 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

und für MA

$$\phi_{isc}^{TS}(MA) = 6,9 \times 10^{-4}$$

Vergleicht man den hier abgeschätzten Wert für k_{ET}^{TS} von $2 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ für MA bzw. DPA mit dem von Turro für DBA ermittelten Wert von $10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, so muss festgestellt werden, dass die Geschwindigkeitskonstante der spinverbotenen TS-Energieübertragung in starkem Mass vom inneren Schweratomeffekt abhängig ist.

Ein ebenso grosser Schweratomeffekt wird in der Ausbeute des isc von T_2 nach S_1 beobachtet. ϕ_{isc}^{TS} wurde für DBA, BA und DCA in einer früheren Arbeit zu 0,4, 0,21 und 0,025 ermittelt [6]. Ebenfalls durch Messungen der indirekten Chemilumineszenz wurde für MA nun 0,0007 erhalten. Diese Werte stimmen überraschend gut mit Werten überein, die von Kobayashi *et al.* in zwei kürzlich erschienenen Arbeiten publiziert wurden [19, 20]. Diese Autoren konnten mittels einer Doppelanregungsmethode folgende Werte für ϕ_{isc}^{TS} ermitteln: DBA 0,27, DCA 0,015 und MA 0,00036 bzw. 0,00045. Unsere Werte liegen etwa 50% höher als die von Kobayashi. Dies könnte daran liegen, dass beim Energietransfer nach Gl. (3) der Akzeptor nicht mit gleicher Wahrscheinlichkeit in T_1 - und T_2 -Zustand angeregt wird, sondern bevorzugt in den T_2 -Zustand. Würde der T_2 -Zustand

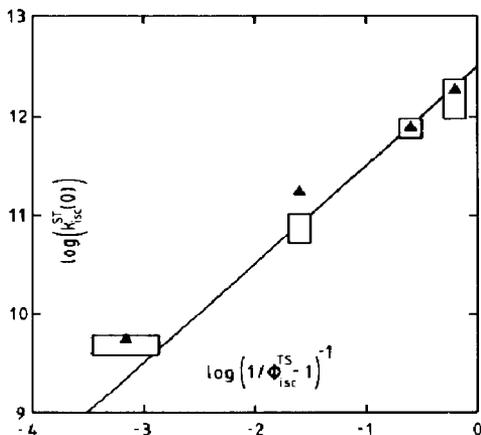


Abb. 7. Korrelation zwischen $(1/\phi_{isc}^{TS} - 1)^{-1}$ und $k_{isc}^{ST}(0)$. ϕ_{isc}^{TS} für DBA 0,4; BA 0,21; DCA 0,025 und MA 0,007. $k_{isc}^{ST} = k_{isc}^{ST}(0) \exp(-\Delta E/RT)$. Werte für $k_{isc}^{ST}(0)$ [8] ▲ und [21] ◻. Höhe der Rechtecke ◻ geben den Fehler in $\log k_{isc}^{ST}(0)$, Breite der Rechtecke in $\log(1/\phi_{isc}^{TS} - 1)^{-1}$ an.

mit 75% Wahrscheinlichkeit angeregt, dann berechneten sich aus unseren Ergebnissen die Werte für ϕ_{isc}^{TS} für DBA 0,27, BA 0,14, DCA 0,017 und MA 0,00046. Die Übereinstimmung dieser Werte, die mit völlig verschiedenen Messmethoden bestimmt wurden, verstärkt die Vermutung, dass der höhere Tripletzustand bei der TT-Energieübertragung nach Gl. (3) bevorzugt angeregt wird. Dies erscheint plausibel, wenn man berücksichtigt, dass bei einer Anregung des T_1 -Zustandes des Akzeptors ein wesentlich grösserer Betrag an Elektronenenergie in Schwingungsenergie umgewandelt werden muss.

Nach Kobayashi ist die Geschwindigkeitskonstante k_{ic} des internal conversion von T_2 nach T_1 bei den untersuchten Anthracenderivaten gleich gross [20]. Nimmt man an, dass das isc von T_2 nach S_1 nicht mit einer Aktivierungsenergie verbunden ist, dann sollte Proportionalität bestehen zwischen $k_{isc}^{TS} = k_{ic}/(1/\phi_{isc}^{TS} - 1)$ und $k_{isc}^{ST}(0)$, der Geschwindigkeitskonstanten des isoenergetischen isc von S_1 nach T_2 , wenn beide Prozesse den gleichen Schweratomeffekt zeigen. In der Abb. 7 wird an Hand einer doppellogarithmischen Auftragung versucht, die Korrelation zwischen $(1/\phi_{isc}^{TS} - 1)^{-1}$ und $k_{isc}^{ST}(0)$ zu demonstrieren. Die eingezeichnete Gerade besitzt die Steigung + 1, d.h. auf ihr besteht direkte Proportionalität.

Die Lage der Punkte auf oder in der Nähe der Geraden zeigt, dass das isc von T_2 nach S_1 in gleicher Weise durch den inneren Schweratomeffekt beschleunigt wird wie das isc von S_1 nach T_2 .

4.2. Löschung der Fluoreszenz von DBA durch 2,4-Hexadien

Die Fluoreszenzquantenausbeute von DBA in luftgesättigtem Toluol bei 293,2 K beträgt $\phi_F = 0,19_6$. Der grösste Teil der strahlungslosen Desaktivierung erfolgt durch isc in den T_2 -Zustand. Unter den angegebenen Bedingungen wird der S_1 -Zustand auch durch Fluoreszenzlöschung durch Sauerstoff strahlungslos desaktiviert. Die Geschwindigkeitskonstante sei k_L .

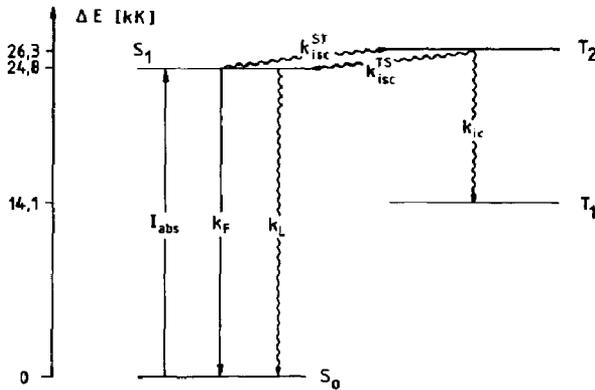


Abb. 8. Schematische Darstellung des photostationären Gleichgewichts zwischen S_1 und T_2 für DBA.

Die grosse Ausbeute des isc von T_2 nach S_1 , die bei den Untersuchungen der indirekten Chemilumineszenz gefunden werden konnte, hat zur Folge, dass die Geschwindigkeitskonstante des isc von T_2 nach S_1 , k_{isc}^{TS} , im gleichen Grössenbereich liegen muss, wie die des internal conversion von T_2 nach T_1 , k_{ic} . Nach erfolgter Anregung durch Lichtabsorption kann also DBA vom S_1 -Zustand in den angeregten T_2 -Zustand und von dort wiederum zurück in den S_1 -Zustand wechseln. Es besteht ein photostationäres Gleichgewicht zwischen S_1 - und T_2 -Zustand, wobei der S_1 -Zustand durch Fluoreszenz mit k_F und Fluoreszenzlöschung durch Sauerstoff mit k_L und der T_2 -Zustand durch internal conversion desaktiviert werden können. In der Abb. 8 ist diese Situation schematisch dargestellt. Für die Fluoreszenzquantenausbeute leitet sich somit Gl. (27) ab

$$\phi_F^0 = \frac{k_F}{k_F + k_L + k_{isc}^{ST} \{1 - k_{isc}^{TS} / (k_{isc}^{TS} + k_{ic})\}} \quad (27)$$

Wird zu einer luftgesättigten Lösung von DBA ein Tripletquencher wie Hexadien hinzugegeben, der spinerlaubt mit k_Q^T den T_2 -Zustand aber auch mit k_Q^S den S_1 -Zustand von DBA desaktivieren kann, dann nimmt die Fluoreszenzquantenausbeute auf den Wert

$$\phi_F^Q = \frac{k_F}{k_F + k_L + k_Q^S [Q] + k_{isc}^{ST} \{1 - k_{isc}^{TS} / (k_{isc}^{TS} + k_{ic} + k_Q^T [Q])\}} \quad (28)$$

ab. Für das Verhältnis ϕ_F^0 / ϕ_F^Q gilt

$$\frac{\phi_F^0}{\phi_F^Q} = \frac{k_F + k_L + k_Q^S [Q] + k_{isc}^{ST} \{1 - k_{isc}^{TS} / (k_{isc}^{TS} + k_{ic} + k_Q^T [Q])\}}{k_F + k_L + k_{isc}^{ST} (1 - \phi_{isc}^{TS})} \quad (29)$$

Für die Gl. (29) lässt sich folgende Grenzbetrachtung anstellen.

(1) Wenn $k_Q^S = 0$, also keine Löschung des S_1 -Zustandes von DBA durch Hexadien erfolgt, dann wird mit steigendem $[Q]$ ϕ_F^0 / ϕ_F^Q asymptotisch grösser bis der Grenzwert erreicht wird

TABELLE 4

Löschung der DBA-Fluoreszenz durch 2,4-Hexadien; experimentelle Werte: $[DBA] = 10^{-3}$ M, luftgesättigtes Toluol, 293,2 K, $\lambda_{exc} = 365$ nm, Mittelwerte von jeweils 5 Einzelmessungen gegen eine Vergleichslösung, Fehler der Mittelwerte $\pm 0,018$; berechnete Werte nach Gl. (30) und nach $\phi_F^0/\phi_F^Q = 1 + 0,425[Q]$

$[Q][M]$	ϕ_F^0/ϕ_F^Q exp	ϕ_F^0/ϕ_F^Q ber (30)	Δ (30)	ϕ_F^0/ϕ_F^Q (lin)	Δ (lin)
0	1,000	1,000		1,000	
0,106	1,050	1,052	+0,002	1,045	-0,005
0,197	1,089	1,095	+0,006	1,084	-0,005
0,277	1,128	1,132	+0,004	1,118	-0,010
0,326	1,171	1,155	-0,016	1,139	-0,032
0,625	1,280	1,286	+0,006	1,266	-0,014
0,798	1,345	1,359	+0,014	1,339	-0,006
0,917	1,418	1,408	-0,010	1,390	-0,028
1,184	1,519	1,515	-0,004	1,503	-0,016
1,440	1,625	1,614	-0,011	1,612	-0,013
1,465	1,613	1,623	+0,010	1,623	+0,010
1,679	1,714	1,704	-0,010	1,714	$\pm 0,000$
1,903	1,811	1,787	-0,024	1,809	-0,002
2,027	1,824	1,832	+0,008	1,861	+0,037

$$\frac{\phi_F^0}{\phi_F^Q} = \frac{k_F + k_L + k_{isc}^{ST}}{k_F + k_L + k_{isc}^{ST}(1 - \phi_{isc}^{TS})}$$

(2) Ist $\phi_{isc}^{TS} \ll 1$ und erfolgt Löschung des S_1 -Zustands durch Hexadien, dann steigt ϕ_F^0/ϕ_F^Q mit $[Q]$ linear an und man erhält Stern-Volmer-Abhängigkeit.

(3) Ist $0 \ll \phi_{isc}^{TS} \leq 1$ und erfolgt Löschung des S_1 - und T_2 -Zustands von DBA, dann ist dem linearen Anstieg in ϕ_F^0/ϕ_F^Q ein asymptotischer überlagert und man erhält eine Löschkurve. Dieses Verhalten wird offensichtlich für DBA gefunden (siehe Tabelle 4).

Die Fluoreszenzquantenausbeute einer toluolischen entgasten DBA-Lösung beträgt 0,216, die einer luftgesättigten 0,196. Aus der Oszillatorenstärke berechnet sich $k_F = 9,0 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ [8]. Mit $\phi_{isc}^{TS} = 0,4$ ergibt sich dann $k_{isc}^{ST} = 5,5 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ und $k_L = 4 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$. Da $\phi_{isc}^{TS} = k_{isc}^{TS}/(k_{isc}^{TS} + k_{ic})$, gilt $k_{ic} = 1,5 k_{isc}^{TS}$. Setzt man $k_{isc}^{TS} = b k_Q^T$, dann ergibt sich Gl. (30)

$$\frac{\phi_F^0}{\phi_F^Q} = 0,28 + \frac{k_Q^S [Q]}{4,6 \times 10^8} + 1,20 \left(1 - \frac{b}{b + 1,5b + [Q]} \right) \quad (30)$$

In dieser Beziehung sind nur noch b und k_Q^S unbekannt. Gleichung (30) beschreibt die experimentellen Ergebnisse, wenn $b = 1 \text{ M}$ und $k_Q^S = 1,4 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ eingesetzt werden. In der Tabelle 4 werden die damit berechneten Werte mit den Ergebnissen numerisch verglichen; zusätzlich sind ϕ_F^0/ϕ_F^Q -

Werte in der Tabelle aufgeführt, die nach der besten linearen Anpassung berechnet wurden.

Die nach der linearen Anpassung berechneten Werte beschreiben die Messergebnisse schlecht. Sie liegen fast im gesamten Bereich zu niedrig. Die Summe der Fehlerquadrate ist $\Sigma(\Delta X)^2 = 4,1 \times 10^{-3}$. Die nach Gl. (30) berechneten Werte streuen dagegen statistisch um die Messwerte mit $\Sigma(\Delta X)^2 = 1,6 \times 10^{-3}$. Die Übereinstimmung von berechneten und experimentellen Werten kann als gut bezeichnet werden. Sie erlaubt die Berechnung der Werte für die übrigen Geschwindigkeitskonstanten.

Legt man für die Geschwindigkeitskonstante der exothermen spinerlaubten Löschung des T_2 -Zustandes von DBA durch Energietransfer auf den T_1 -Zustand von Hexadien den nach der Debyeschen Beziehung [22] berechneten Wert von $1,2 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ zugrunde, d.h. $k_Q^T = 1,2 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, dann ergeben sich $k_{isc}^{TS} = 1,2 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ und $k_{ic} = 1,8 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$. Damit ergibt sich die Lebensdauer τ des T_2 -Zustandes von DBA zu $\tau = (1,2 + 1,8)^{-1} \times 10^{-10} = 3,3 \times 10^{-11} \text{ s}$. Dieses Ergebnis kann man vergleichen mit dem Wert von $\tau = 2 \times 10^{-10} \text{ s}$, der von Liu und Campbell mit Hilfe von T_2 -sensibilisierten Photoreaktionen bestimmt wurde [23] sowie mit dem um eine Grössenordnung kleineren Wert von $\tau \approx 10^{-11} \text{ s}$, der von Gillespie und Lim aus der Quantenausbeute der T_2 - T_1 -Fluoreszenz und der Oszillatorenstärke der T_2 - T_1 -Absorption berechnet wurde [24]. Offensichtlich bestätigt unser Wert eher die von Gillespie und Lim berechnete Lebensdauer. Die Geschwindigkeitskonstante der Löschung des S_1 -DBA durch Hexadien ist trotz vorhandenem Schweratomeffekts mit $1,4 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ deutlich kleiner als diffusionskontrolliert. Sie ist aber ähnlich gross wie die von 5×10^8 und $1,5 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, die für Naphthalin bzw. Fluoren als Löscher gefunden wurden [25].

Ebenso wie für DBA sollte auch für BA eine Löschkurve für die Fluoreszenzlöschung durch Hexadien gefunden werden. Jedoch ist wegen des nur halb so grossen ϕ_{isc}^{TS} eine noch geringere Krümmung zu erwarten.

DBA ist nach unserem Wissen die erste Verbindung, für die im photostationären Zustand ein Gleichgewicht zwischen S_1 und T_2 nachgewiesen werden konnte [7]. Erstmals kann nun mit Hilfe der Geschwindigkeitskonstanten die Lage des Gleichgewichts angegeben werden

$$K = \frac{[T_2]}{[S_1]} = \frac{k_{isc}^{ST}}{k_{ic} + k_{isc}^{TS} + k_Q^T [Q]}$$

Ohne Hexadien ist $K = 1,8 \times 10^{-2}$, d.h. nur etwa 2% der in S_1 oder T_2 angeregten Moleküle liegen im photostationären Zustand im T_2 - und etwa 98% im S_1 -Zustand vor.

Die Grösse der Gleichgewichtskonstanten von $1,8 \times 10^{-2}$ reflektiert die erheblich kürzere Lebensdauer des T_2 -Zustandes von $\tau = 3,3 \times 10^{-11} \text{ s}$ im Vergleich zur Lebensdauer des S_1 -Zustandes von $\tau = 2 \times 10^{-9} \text{ s}$. Zugabe von Hexadien löscht den S_1 - und den T_2 -Zustand. Die erhöhte Desaktivierung des T_2 -Zustandes bewirkt zweierlei:

(1) Die Gleichgewichtseinstellung wird behindert. Das Gleichgewicht verschiebt sich zugunsten von $[S_1]$.

(2) Gleichzeitig verringert sich die Ausbeute des isc von T_2 nach S_1 . Damit nimmt nicht nur $[T_2]$ sondern auch $[S_1]$ und damit die Fluoreszenz ab.

Dank

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

Literaturverzeichnis

- 1 N. J. Turro und P. Lechtken, *J. Am. Chem. Soc.*, **94** (1972) 2886.
- 2 W. Adam, N. Duran und G. A. Simpson, *J. Am. Chem. Soc.*, **97** (1975) 5464.
- 3 T. Wilson, D. E. Golan, M. S. Harris und A. L. Baumstark, *J. Am. Chem. Soc.*, **98** (1976) 1086.
- 4 Th. Förster, *Discuss. Faraday Soc.*, **27** (1959) 7.
- 5 N. J. Turro und H.-C. Steinmetzer, *J. Am. Chem. Soc.*, **96** (1974) 4677.
- 6 R. Schmidt, H.-D. Brauer und H. Kelm, *J. Photochem.*, **8** (1978) 217.
- 7 R. Schmidt, H. Kelm und H.-D. Brauer, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **81** (1977) 402.
- 8 S. Schoof, *Dissertation*, Universität Karlsruhe, KFK 1837 (1973).
- 9 N. J. Turro, P. Lechtken, N. E. Schore, G. Schuster, H.-C. Steinmetzer und A. Yekta, *Acc. Chem. Res.*, **7** (1974) 97.
- 10 H.-C. Steinmetzer, P. Lechtken und N. J. Turro, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **1973** (1973) 1984.
- 11 W. Drews, R. Schmidt und H.-D. Brauer, *J. Photochem.*, **6** (1977) 391.
- 12 R. Schmidt, H.-C. Steinmetzer, H.-D. Brauer und H. Kelm, *J. Am. Chem. Soc.*, **98** (1976) 8181.
- 13 A. M. Halpern und W. R. Ware, *J. Chem. Phys.*, **54** (1971) 1271.
- 14 E. J. H. Bechara, A. L. Baumstark und T. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.*, **98** (1976) 4648.
- 15 N. J. Turro, P. Lechtken, G. Schuster, J. Orell und H.-C. Steinmetzer, *J. Am. Chem. Soc.*, **96** (1974) 1627.
- 16 T. Wilson, M. E. Landis, A. L. Baumstark und P. D. Bartlett, *J. Am. Chem. Soc.*, **95** (1973) 4765.
- 17 J. V. Morris, M. A. Mahaney und J. R. Huber, *J. Phys. Chem.*, **80** (1976) 969.
- 18 R. J. Huber, M. A. Mahaney und W. W. Mantulin, *J. Photochem.*, **2** (1973) 67.
- 19 S. Kobayashi, K. Kikuchi und H. Kokubun, *Chem. Phys. Lett.*, **42** (1976) 494.
- 20 S. Kobayashi, K. Kikuchi und H. Kokubun, *Chem. Phys.*, **27** (1978) 399.
- 21 A. Kearvell und F. Wilkinson, *J. Chim. Phys.*, **1970** (1970) 125.
- 22 P. J. Debye, *Trans. Electrochem. Soc.*, **82** (1942) 265.
- 23 R. O. Campbell und R. S. H. Liu, *J. Am. Chem. Soc.*, **95** (1973) 6560.
- 24 G. D. Gillespie und E. C. Lim, *J. Chem. Phys.*, **65** (1976) 2022.
- 25 V. L. Ermolaev und E. B. Sveshnikova, *Opt. Spectrosk.*, **28** (1970) 324.