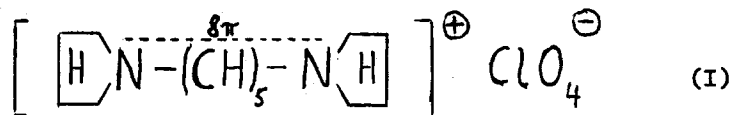


ZUR DEUTUNG DER PHOTOTROPIE EINFACHER  
PENTAMETHIN-CYANINFARBSTOFFE

Dieter Leupold, Herbert Kobischke und Ulrich Geske  
Institut für Optik und Spektroskopie  
der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin

(Received 27 May 1967)

Unbelichtet abgekühlte alkoholische Lösungen<sup>+</sup>) von 1,5 N-N'  
Dipyrrolidylpentamethinperchlorat<sup>++</sup>) (I)



zeigen im sichtbaren Spektralbereich eine intensive Absorptionsbande mit einem Maximum bei 422 nm. Lichteinstrahlung ( $\lambda \leq 422$  nm) in diese Lösung führt zum Abbau der Bande und Aufbau einer neuen mit Maximum bei 450 nm (1. phototrope Form). Diese Erscheinung wurde von G. Scheibe und Mitarb. gefunden und als trans  $\rightarrow$  cis Umlagerung gedeutet (1, 2, 3); d.h. die 422 nm-Bande wird der all-trans-Form der Monomere zugeordnet, die 1. phototrope Form einer mono-cis-Konfiguration der Monomere. Die Umlagerung ist auch in Fluoreszenz zu verfolgen, hier liegen die Maxima bei 440 nm bzw. 470 nm (1. phototrope Form).

<sup>+</sup>) Die folgenden Angaben beziehen sich auf das Lösungsmittelgemisch 70 % Methanol/Äthanol; analoges gilt z.B. für 96 % Äthanol/Wasser.

<sup>++</sup>) Alles Folgende gilt in entsprechender Weise auch für andere einfache Pentamethin-Cyaninfarbstoffe, z.B. das Dipiperidylpentamethin-perchlorat.

Untersuchungen über die weiteren phototropen Formen einfacher Pentamethin-Cyaninfarbstoffe (4), bei denen es sich um Assoziationen verschiedenen Grades handelt, haben die Überprüfung der obigen Interpretation nahegelegt. Dabei wurden folgende Resultate erhalten:

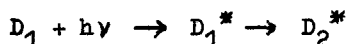
1) Die Kinetik der Photoreaktion weicht deutlich von dem für eine  $\text{trans} \rightarrow \text{cis}$  Isomerisierung zu erwartenden Reaktionsverlauf 1. Ordnung ab; vielmehr folgt der Abbau der ursprünglichen Bande über einen weiten Bereich eher einer Gesetzmäßigkeit 2. Ordnung, wenn auch hier Abweichungen am Beginn und Ende der Reaktion festzustellen sind. Untersucht wurde die Kinetik bei verschiedenen Tieftemperaturen und Einstrahlungswellenlängen im Konzentrationsbereich  $10^{-4}$  bis  $10^{-6}$  Mol/l.

2) Die Spektren der verzögerten Fluoreszenz bzw. Phosphoreszenz von unbelichtet abgekühlten Lösungen von (I) bei  $80^{\circ}\text{K}$  zeigen - im Vergleich zu den entsprechenden Spektren der direkten Fluoreszenz - an, daß mit zunehmender Konzentration eine Zusammenlagerung der Moleküle bereits im Grundzustand erfolgt (die sich erst ab einer gewissen Größe auch im Absorptionsspektrum bemerkbar macht).

Im Konzentrationsbereich  $10^{-6}$  Mol/l bis herab zur kleinsten gemessenen Konzentration von  $10^{-8}$  Mol/l liegen gemäß Anzeige des direkten Fluoreszenzspektrums in guter Näherung nur die ursprüngliche Molekülform und die 1. phototrope Form (Meßbeleuchtung!) vor. Das entsprechende Spektrum der verzögerten Fluoreszenz bzw. Phosphoreszenz liefert vier bisher unbekannte Banden, von denen - besonders bemerkenswert - zwei kurzwelliger liegen als die 440- bzw. 470 nm-Bande. Es handelt sich um Lumineszenzen bei 395 nm und 410 nm. Die beiden anderen neuen Banden liegen bei 500 nm und 530 nm. Es erscheint fraglich, ob die beiden kurzwelligen Lumineszenzen aus dem Termschema von Isomerformen erklärt werden können. Eine andere Möglichkeit ist die Interpretation sowohl der ursprünglichen Molekülform als auch der 1. phototropen Form als Dimere, d.h.

es liegen überhaupt keine Monomere vor, sondern bereits im Grundzustand Dimere ( $D_1$ ), die auf dem Wege über den Anregungszustand in andere Dimere<sup>+</sup> ( $D_2$ ) = 1. phototrope Form) überführbar sind, selbst noch in glasartig erstarrten Lösungsmitteln. In diesem Sinne entsprechen die Lumineszenzbanden (bzw. Absorptionsbanden) bei 440 (422) nm und 395 (380<sup>++</sup>) nm Übergängen zwischen dem unteren bzw. oberen Niveau des aufgespaltenen 1. Singulett-Anregungszustandes und dem Grundzustand von  $D_1$ . Die entsprechenden Lumineszenzbanden des Photodimeren  $D_2$ : 470 nm und 410 nm. Die beiden langwelligeren Banden bei 500 nm und 530 nm werden T  $\rightarrow$  S<sub>0</sub> Übergängen von  $D_1$  bzw.  $D_2$  zugeschrieben.

Gemäß diesen Zuordnungen ist für die - bislang als Isomerisierung gedeutete - Photoreaktion also der Dimer-Umlagerungsprozess<sup>+++</sup>)



anzunehmen. Hierbei handelt es sich jedoch nur um einen der möglichen Prozesse, die den Abbau der ursprünglichen Absorptions- bzw. Fluoreszenzbande bewirken. Hinweise auf andere Prozesse liefern die Spektren der verzögerten Fluoreszenz bei Konzentrationen  $> 10^{-6}$  Mol/l. Hier führen Triplet-Triplett-Wechselwirkungen<sup>++++</sup>) zum Aufbau von größeren Assoziaten. Diese T-T-Wechselwirkungen werden begünstigt durch die relativ geringe Wahrscheinlichkeit anderer Triplet-Desaktivierungsprozesse (4). Sie dürften einen wesentlichen Anteil an der besprochenen Photoumlagerung auch bei etwas höheren Temperaturen haben und damit für die Abweichungen der Reaktionsordnung von 1 in den kinetischen Untersuchungen verantwortlich sein.

- 
- + ) Möglicherweise mit anderer gegenseitiger Orientierung der Einzelmoleküle und etwas veränderten Übergangswahrscheinlichkeiten gegenüber  $D_1$ .
  - ++ ) Inflexion in der Hauptbande.
  - +++ ) Hinsichtlich damit konkurrierender Prozesse, wie  $D_1$ -Fluoreszenz und Übergang zum Triplet-Niveau, vgl.(4).
  - ++++ ) Nachweis durch Untersuchung der Intensitätsabhängigkeit der verzögerten Fluoreszenz.

Literaturverzeichnis

- (1) F.Baumgärtner, E.Günther u. G.Scheibe, Z.Elektrochem.  
Ber.Bunsenges.physik.Chem. 60, 570 (1965)
- (2) G.Dobmaier, Diss. T.H. München (1957)
- (3) G.Scheibe, J.HeiB u. K.Feldmann, Ber.Bunsenges.physik.  
Chem. 70, 52 (1966)
- (4) D.Leupold, U.Geske, H.Kobischke u. S.Dähne in Vorbe-  
reitung