

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:

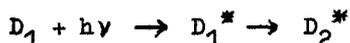
1) Die Kinetik der Photoreaktion weicht deutlich von dem für eine $\text{trans} \rightarrow \text{cis}$ Isomerisierung zu erwartenden Reaktionsverlauf 1. Ordnung ab; vielmehr folgt der Abbau der ursprünglichen Bande über einen weiten Bereich eher einer Gesetzmäßigkeit 2. Ordnung, wenn auch hier Abweichungen 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°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⁺ (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⁺⁺) 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 langwelligen Banden bei 500 nm und 530 nm werden T \rightarrow S₀ Übergängen von D_1 bzw. D_2 zugeschrieben.

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



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⁺⁺⁺⁺) 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