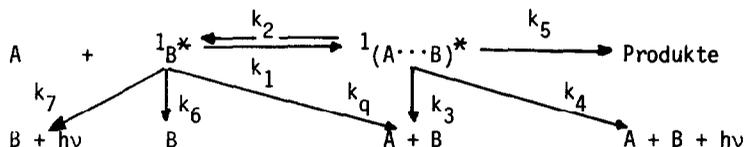


ZUR EXCIPLEXBILDUNG VON BENZOL IN GEGENWART VON ENDIOLETERN
 UND TRIETHYLAMIN

H. Leismann und J. Mattay

Institut für Organische Chemie, Lehrstuhl II, der RWTH Aachen, D-5100 Aachen, Prof.-Pirletstr. 1

Die Bildung eines Komplexes im elektronisch angeregten Zustand wurde als Primärschritt bei der Photoaddition von singulettangeregtem Benzol an Olefine¹⁾ und Amine²⁾ formuliert (s. Schema 1), ohne daß Exciplex-Fluoreszenz beobachtet wurde.



Schema 1 "Exciplex-Mechanismus" für B = Benzol, A = Reaktionspartner

Im Falle der Systeme Benzol/A mit A = 1 - 5 (s. Tab. 1) wurde neben den Photoreaktionen^{3,4)} erstmals auch Exciplex-Fluoreszenz in Acetonitril beobachtet; ebenso ließ sich eine Exciplex-Fluoreszenz mit Triethylamin in Cyclohexan nachweisen (Abb. 1).

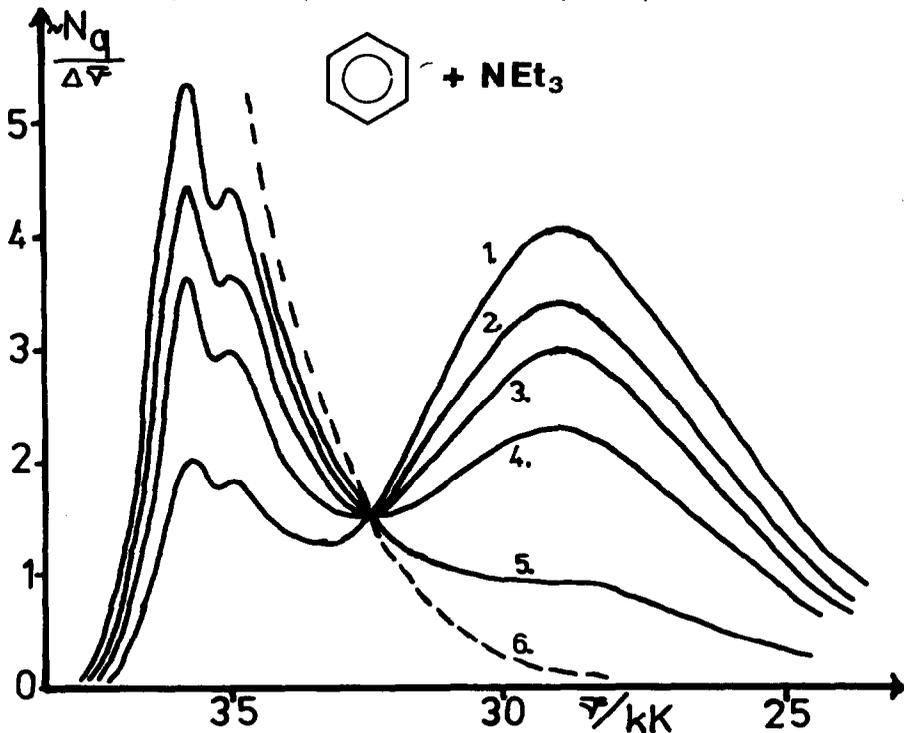


Abbildung 1

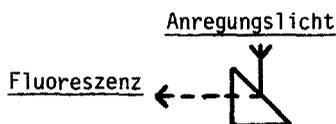
Fluoreszenz im System Benzol/Triethylamin.

[B] = 0,56 M

[6] = 0,1 M (1.)
 0,05 M (2.)
 0,04 M (3.)
 0,03 M (4.)
 0,007M (5.)
 0,0 M (6.)

Lösungsmittel:
 Cyclohexan

Ordinate-Zahl der
 Quanten pro Wellen-
 zahlintervall

**Abbildung 2**

Meßgeometrie der Dreiecks-Fluoreszenzküvette

Die Fluoreszenzmessungen wurden aus Intensitätsgründen bei Totalabsorption durchgeführt ($[B] = 0,56 \text{ M}$, hier spielt die Excimerenbildung des Benzols noch keine Rolle⁵⁾). Hierzu wurde eine Dreiecksküvette⁶⁾ benützt (Abb. 2). Die Anregungsspektren für Benzol- und Exciplex-Fluoreszenz sind identisch ($\lambda_{\text{max}} = 270 \text{ nm}$). Mit $A \ll 0,15 \text{ M}$ wurde in einem Konzentrationsbereich gemessen, in dem "Triplex"-Emission unwahrscheinlich ist¹⁰⁾.

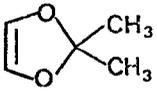
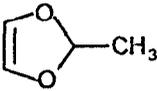
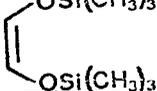
Verbindungen A	$k_{\text{SV}}/\text{M}^{-1}$	I_{p}/eV	Fluoreszenz- maximum cm^{-1}	$\phi_{\text{F}}^{\text{E}}(\text{max}) \cdot 10^4$	$\frac{k_1(\text{min}) \cdot 10^{-10}}{\text{M}^{-1} \text{ s}^{-1}}$
 <u>1</u>	125 ± 3	7,92	24 400 ± 100	74,9 $\pm 0,4$	2,12 $\pm 0,6$
 <u>2</u>	132 ± 7	8,36	24 100 ± 100	18,5 $\pm 0,4$	1,5 $\pm 0,7$
 <u>3</u>	59,3 ± 2	8,54	25 200 ± 100	64,1 $\pm 0,5$	0,95 $\pm 0,33$
 <u>4</u>	116 ± 2	8,56	24 200 ± 100	9,3 $\pm 0,3$	1,13 $\pm 0,5$
 <u>5</u>	51,6 ± 3	9,7	24 000 ± 50	68,5 $\pm 0,4$	0,95 $\pm 0,5$
NEt_3 <u>6</u>	25,8 ± 1	7,5	$\frac{28\ 950 \pm 50}{23\ 000 \text{ in Acetonitril}}$	1 390 ± 10	0,25 $\pm 0,095$

Tabelle 1 Kinetische Daten zur Exciplex-Fluoreszenz von 1 - 6 bei 20 °C.

1 - 5 in Acetonitril, 6 in Cyclohexan

Bezeichnung der Konstanten s. Text.

Ergebnisse und Diskussion

1. Lösungsmiteleinfluß: Während beim Triethylamin die Exciplex-Fluoreszenz in Acetonitril geringste und in Cyclohexan höchste Intensität zeigt, ist der Intensitätsverlauf für die Exciplexe mit 1 - 5 umgekehrt: in Acetonitril wird die stärkste, in Cyclohexan keine Exciplex-Emission erhalten. Komplexe dieser Art mit geringem CT-Anteil zeigen als sogenannte "schwache Exciplexe"⁷⁾ nur geringe Abhängigkeit des Fluoreszenzmaximums und der Stern-Volmer-Konstanten K_{SV} vom Ionisationspotential des Partners A (s. Tab. 1).

2. Konzentrationsabhängigkeit:

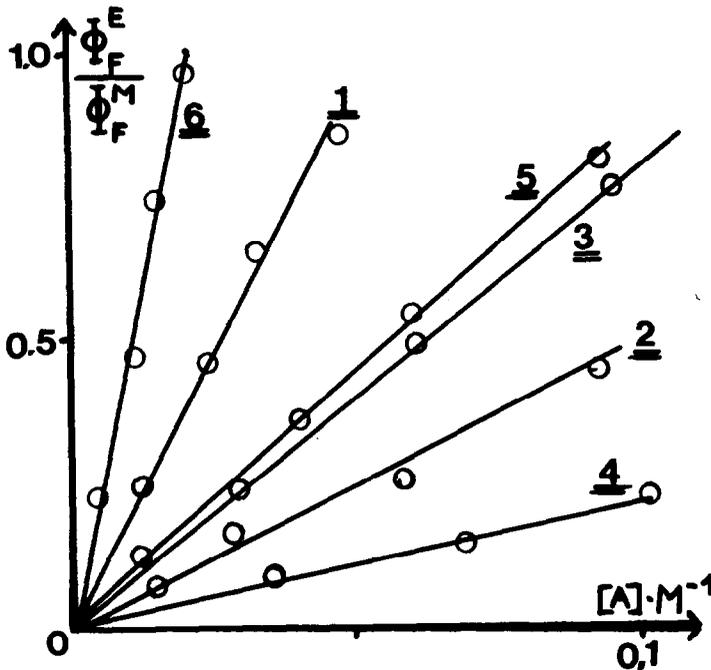


Abbildung 3

Verhältnis der Fluoreszenzquantenausbeuten von Exciplex (ϕ_F^E) und Monomer (ϕ_F^M) in Abhängigkeit von der Konzentration von A.

Entsprechend dem kinetischen Schema 1 gelten für Exciplex- und Monomer-Fluoreszenz die folgenden Beziehungen:

(a) Stern-Volmer-Konstante für die Löschung der Benzol-Fluoreszenz durch A:

$$k_{sv} = \frac{k_1}{k_6+k_7} \cdot \frac{\sum_3^5 k_i}{\sum_2^5 k_i} \quad (1)^8)$$

(b) Abhängigkeit des Verhältnisses der Exciplex/Monomer-Fluoreszenzquantenausbeuten von [A]: (Abb. 3)

$$\phi_F^E / \phi_F^M = K_{EM} \cdot [A]$$

mit $K_{EM} = \frac{k_4}{k_7} \cdot k_1 / \sum_2^5 k_i$ (2)

(c) Abhängigkeit der Exciplex-Fluoreszenzausbeute von der Konzentration von A:

$$\frac{1}{\phi_F^E} = \frac{1 + k_q/k_1 - \psi_2}{\psi_4} + \frac{[A]^{-1}}{k_1 \cdot \psi_4 \cdot \tau_B} \quad (3)$$

mit $\psi_2 = k_2 / \sum_2^5 k_i$ = Wahrscheinlichkeit der Rückspaltung des Exciplexes

$\psi_4 = k_4 / \sum_2^5 k_i$ = Wahrscheinlichkeit der Fluoreszenz des Exciplexes

$\tau_B = (k_6+k_7)^{-1}$ = Lebensdauer von S_1 -Benzol⁹⁾

Aus der Steigung von Gl. 3 folgt für die Geschwindigkeitskonstante der Exciplexbildung

$$k_1 = (\text{Steigung} \cdot \psi_4 \cdot \tau_B)^{-1}.$$

Mit dem Quotienten aus Gleichungen 1 und 2 ergibt sich

$$\psi_7^{11}) \cdot k_{EM}/k_{sv} = k_4 / \sum_3^5 k_i \geq \psi_4 \quad (4)$$

und daraus ergibt sich mit $k_1(\min) = (\text{Steigung} \cdot \frac{k_{EM}}{k_{sv}} \cdot \psi_7 \cdot \tau_B) \ll k_1$ (5)

ein Minimalwert für die Geschwindigkeitskonstante der Exciplexbildung.

Daß dieser Wert in allen Fällen im Bereich der Diffusionskontrolle liegt (s. Tab. 1), entspricht den Befunden von Lewis und Ware¹²⁾ für Exciplexe mit kleiner Bindungsenergie.

Aus dem Achsenabschnitt von Gl. 3 läßt sich die maximal erreichbare Fluoreszenz-Quantenausbeute des Exciplexes ableiten:

$$\phi_F^E(\max) = \text{Achsenabschnitt}^{-1}.$$

Die so errechneten Maximalwerte (Tab. 1) sind für 1 - 5 sehr klein, für 6 ungewöhnlich groß und stehen in umgekehrtem Verhältnis zu den erreichbaren Produktquantenausbeuten: für 1 und 5 ist die maximale Quantenausbeute der Bildung von 1,2- und 1,3-Addukten = 0,5¹³⁾, während für das 1,4-Addukt von 6 ein Wert von 0,005²⁾ publiziert wurde.

Die Autoren danken dem Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes NRW für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur:

- 1) J. Cornelisse, V.Y. Merritt, R. Srinivasan, J. Am. Chem. Soc. 95, 6197 (1973).
- 2) M. Bellas, D. Bryce-Smith, M.T. Clarke, A. Gilbert, G. Klunkin, St. Kristonosich, C. Manning, St. Wilson, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 1977, 2571.
- 3) H.-D. Scharf, J. Mattay, Tetrahedron Lett. 39, 3509 (1976).
- 4) J. Mattay, H. Leismann, H.-D. Scharf, Chem. Ber. 1978, im Druck.
- 5) J.B. Birks, C.L. Braga, M.D. Lumb, Proc. R. Soc. London, Ser. A 283, 83 (1965).
- 6) Sonderanfertigung der Fa. Hellma, D - 7840 Müllheim.
- 7) M.V. Hershberger, R.W. Lumry, Photochem. Photobiol. 23, 991 (1976).
- 8) M.-H. Hui, W.R. Ware, J. Am. Chem. Soc. 98, 4718 (1976).
- 9) gemessen mit der "Photonenzählmethode" in der Dreiecksküvette mit B = 0,56 M bei 20 °C
 $\tau_B = 7,9 \pm 0,4$ ns in Acetonitril, $\tau_B = 11,8 \pm 0,3$ ns in Cyclohexan.
- 10) J. Saltiel, D.E. Townsend, B.D. Watson, P. Shannon, J. Am. Chem. Soc. 97, 5688 (1975).
- 11) C.A. Parker, Photoluminescence of Solutions, Elsevier, Amsterdam 1968.
 $\psi_7 = k_7 / (k_6 + k_7)$ = Fluoreszenzquantenausbeute des Benzols
= 0.07 in Cyclohexan/0.05 in Acetonitril aus Relativmessung.
- 12) C. Lewis, W.R. Ware, Mol. Photochem. 5, 261 (1973).
- 13) J. Mattay, H. Leismann, H.-D. Scharf, Mol. Photochem. (1978), im Druck.

(Received in Germany 24 July 1978)