

wegen der sicher noch bestehenden Unterschiede im molekularen Mechanismus der beiden Reaktionen auch nicht zu erwarten. Außerdem ist zu berücksichtigen, daß das Ammoniumpyren nach erfolgter Anregung, also im Ausgangszustand der protolytischen Reaktion – wegen des Franck-Condon-Prinzips – in seiner Umgebung noch die Orientierungspolarisation des Grundzustandes besitzt, die von der im thermischen Gleich-

gewicht des Anregungszustandes abweicht. Dieser Franck-Condon-Zustand liegt daher energetisch über dem entsprechenden Gleichgewichtszustand. Es ist daher verständlich, daß für die protolytische Reaktion der angeregten Ammoniumpyrene geringere Aktivierungsenergien gefunden werden, als sie für die dielektrische Relaxation erforderlich sind.

E 455

Elektronenübertragungsreaktionen des angeregten Perylens

Von HORST LEONHARDT und ALBERT WELLER¹⁾

Aus dem Laboratorium für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart

(Vorgetragen von A. Weller auf der 62. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie e.V. in Mainz am 24. Mai 1963)

Eine einfache Energiebetrachtung zeigt, daß elektronenangeregte Moleküle ein geringeres Ionisierungspotential und eine höhere Elektronenaffinität besitzen als Moleküle im Grundzustand. Dadurch sind Elektronenübertragungsreaktionen zwischen angeregten Molekülen und geeigneten Elektronendonatoren bzw. -akzeptoren möglich, die im Grundzustand nicht stattfinden. Dies wird durch blitzlichtspektroskopische Untersuchungen an Perylenlösungen (+ Amin bzw. Pyridinium) bestätigt.

Die mit Hilfe von Fluoreszenzmessungen an den gleichen Systemen durchgeführte kinetische Untersuchung zeigt, daß der Elektronenübergang in unpolaren Medien zu einem angeregten Elektronenüberföhrungskomplex führt, während er in polaren Lösungsmitteln offenbar auch ohne direkten Kontakt zwischen den Reaktionspartnern möglich ist.

Simple energy considerations show that electronically excited molecules have a lower ionization potential and a higher electron affinity than molecules in the ground state. It is therefore possible for electron transfer reactions to occur between excited molecules and suitable electron donors or acceptors which do not take place in the ground state. This is confirmed by flash-spectroscopic investigations of perylene solutions (+ amine or pyridinium).

A kinetic investigation, carried out on the same systems with the aid of fluorescence measurements, shows that the electron transfer in non-polar media produces an excited charge-transfer complex, whereas in polar media electron transfer may evidently occur without direct contact between reaction partners.

Einleitung

Angeregte Moleküle unterscheiden sich von den gleichen Molekülen im Elektronengrundzustand sowohl hinsichtlich des Energieinhalts als auch bezüglich der Elektronenstruktur. Die Veränderung der Elektronenstruktur ist der Grund für die Änderung einer Reihe von physikalisch-chemischen Eigenschaften, wie Dipolmoment²⁾, Assoziationsfähigkeit³⁾, Säure- und Basenstärke⁴⁾ der Moleküle in angeregten Elektronenzuständen. Infolge der Änderung des Energieinhalts unterscheiden sich angeregte und nicht angeregte Moleküle hinsichtlich Ionisierungsenergie und Elektronenaffinität. Welche Änderungen hier zu erwarten sind, ist in Abb. 1 schematisch dargestellt. Die für den Übergang eines Donatormoleküls in den D^+ -Zustand erforderliche

Ionisierungsenergie ist bei angeregten Molekülen um die Anregungsenergie $E_{0,0}$ geringer, während die Elektronenaffinität eines Akzeptormoleküls, der Energie-

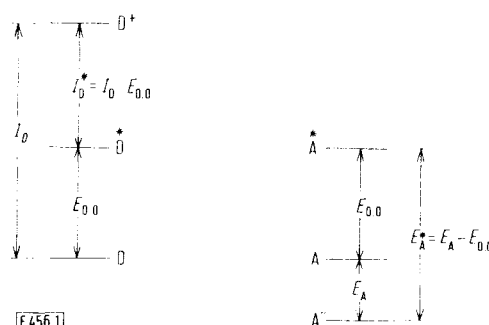


Abb. 1

Ionisierungsenergie und Elektronenaffinität angeregter Moleküle

¹⁾ Jetzt: Scheikundig Laboratorium der Vrije Universiteit Amsterdam.

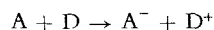
²⁾ E. Lippert, Z. Naturforsch. 10a, 541 (1955); Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 61, 962 (1957).

³⁾ Th. Förster und K. Kasper, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 59, 976 (1955); E. Döller und Th. Förster, Z. physik. Chem. NF 34, 132 (1962).

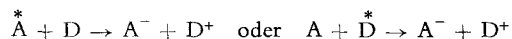
⁴⁾ Th. Förster, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 54, 42, 531 (1950); A. Weller, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 61, 956 (1957).

gewinn beim Übergang nach A^- , um die Anregungsenergie erhöht wird. $E_{0,0}$ bezeichnet dabei die Energiedifferenz zwischen den niedrigsten Schwingungsniveaus des angeregten Elektronenzustands und des Grundzustands und liegt für aromatische Verbindungen zwischen 2 und 5 eV. Da für nicht angeregte aromatische

Moleküle die Ionisierungsenergie im allgemeinen zwischen 7 und 10 eV liegt und die Elektronenaffinität 1, höchstens 2 eV beträgt, sind Elektronenübertragungsreaktionen im Grundzustand:



in der Regel beträchtlich endotherm. Dagegen kann die entsprechende Reaktion mit angeregten Molekülen:



insbesondere in polaren Medien, wo die Bildung der Radikationen durch Solvatation begünstigt wird, spontan verlaufen. Da bei der Rekombination der Radikationen in exothermer Reaktion A und D im Grundzustand entstehen, wird bei einer solchen Gesamtreaktion Anregungsenergie in Wärme umgesetzt, d.h. die Fluoreszenz wird durch das löschende Molekül D bzw. A gelöscht.

Kennt man die mittlere Lebensdauer der angeregten Moleküle, so kann man auf einfache Weise, nämlich durch Messung der Fluoreszenzintensität als Funktion der Löschstoffkonzentration die Geschwindigkeit der Elektronenübertragungsreaktion zwischen angeregten und löschenden Molekülen messen.

Ob das angeregte Molekül dabei als Elektronendonator oder -akzeptor wirkt, hängt von den Donator-Akzeptor-Eigenschaften des löschenden Moleküls ab und kann durch derartige Fluoreszenzmessungen nicht entschieden werden. Durch Anwendung hoher Lichtintensitäten, also mit Hilfe der Blitzlichtspektroskopie ist es jedoch möglich, die kurzlebigen Zwischenprodukte A^- und D^+ so stark anzureichern, daß man sie auf Grund ihrer charakteristischen Absorptionsspektren nachweisen kann⁵⁾. Diese Methode wurde vor einiger Zeit auf die Löschung der Perylenfluoreszenz durch die Löschstoffe: Diäthylanilin, Dimethylanilin, Anilin, Triäthylamin, Natriumjodid angewandt⁶⁾. Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Tab. 1 mit enthalten.



Perylen (P) wurde gewählt, weil hier die Absorptionsspektren sowohl des Radikalanions⁷⁾ (P^-) als auch des

⁵⁾ Mit Hilfe der Blitzlichtkonduktometrie nach H. Ruppel und H. T. Witt, Z. physik. Chem. NF 15, 321 (1958), kann zwar die Existenz, nicht aber die Art der Ionen nachgewiesen werden.

⁶⁾ H. Leonhardt und A. Weller, Z. physik. Chem. NF 29, 277 (1961); Luminescence of Organic and Inorganic Materials (ed. Kallman and Spruch) John Wiley & Sons Ltd, Inc., New York 1962, p. 74–82.

⁷⁾ P. Balk, G. J. Hoijsink und J. W. H. Schreurs, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 76, 813 (1957).

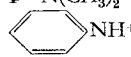
Radikalkations⁸⁾ (P^+) gut bekannt sind. Diese Spektren besitzen bei 17,2 kK bzw. bei 18,4 kK starke und relativ schmale Absorptionsbanden. Sie sind damit deutlich verschieden vom Triplett-Triplett-Absorptionsspektrum⁹⁾ des Perylens im Triplettzustand (3P), das zwei sich überlappende Banden mit Maximum bei 20,4 kK aufweist.

Diese Untersuchungen⁶⁾ hatten gezeigt, daß Anilin und aliphatische Amine bei der Löschung als Elektronendonatoren wirken, während die Löschwirksamkeit des Jodidions offenbar darauf beruht, daß infolge seiner hohen Kernladung die Spin-Bahn-Kopplung im angeregten Perylen (1P) erhöht und dadurch der Übergang in den Triplettzustand erleichtert wird.

Inzwischen wurde auch die Löschung der Perylenfluoreszenz durch Pyridiniumperchlorat in saurer methanolischer Lösung¹⁰⁾ untersucht¹¹⁾, wobei im Bereich der 18,4 kK-Bande des Perylenradikalkations eine Intermediärabsorption gefunden wurde (vgl. Tab. 1). Das Pyridiniumkation wirkt also als Elektronakzeptor.

Tabelle 1

Relative Menge (in %) an Intermediärprodukten bei der Löschung der Perylenfluoreszenz (bezogen auf gelöstes Perylen)

Lösungsmittel	Löschstoff	P^-	3P a)	P^+
Acetonitril	$\Phi \cdot N(C_2H_5)_2$	40	49	0
	$\Phi \cdot N(CH_3)_2$	24	42	0
	$\Phi \cdot NH_2$	15	17	0
Dimethylformamid	$\Phi \cdot N(C_2H_5)_2$	37	44	0
	$\Phi \cdot N(CH_3)_2$	24	40	0
Benzol	$\Phi \cdot N(C_2H_5)_2$	0	68	0
	$\Phi \cdot N(CH_3)_2$	0	67	0
Methylcyclohexan	$\Phi \cdot N(CH_3)_2$	0	62	0
Methanol		0	0	6

a) Berechnet mit $\epsilon(20,4 \text{ kK}) = 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Nachdem durch diese Ergebnisse der Blitzlichtspektroskopie die Interpretation der Fluoreszenzlöschung als Elektronenübertragungsreaktion gesichert war, lag es nahe, mit Hilfe von Fluoreszenzmessungen an den gleichen Systemen die Kinetik dieser Prozesse näher zu untersuchen. Über die Ergebnisse dieser Untersuchung wird im folgenden berichtet.

Experimentelles

Das Perylen wurde durch Umlaufchromatographie nach Sangster und Irvine¹²⁾ unter Stickstoff gereinigt. Als Lösungsmittel diente Benzol. Fp. 265 °C.

⁸⁾ G. Dallinga, E. L. Mackor und A. A. Verrijn Stuart, Molecular Physics 1, 123 (1958); W. I. Aalbersberg, G. J. Hoijsink, E. L. Mackor und W. P. Weijland, J. chem. Soc. [London] 1959, 3049, 3055.

⁹⁾ G. Porter und M. W. Windsor, Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A 245, 238 (1958).

¹⁰⁾ Die Anregung dazu verdanken wir Herrn Dr. E. L. Mackor, Amsterdam.

¹¹⁾ H. Leonhardt, Dissertation Stuttgart 1962.

¹²⁾ R. C. Sangster und J. W. Irvine, J. chem. Physics 24, 698 (1956).

Acetonitril: Das Ausgangsprodukt wurde über CaCl_2 vortrocknet, einige Stunden über P_2O_5 am Rückfluß gekocht und anschließend abdestilliert¹³⁾. Durch sorgfältiges Fraktionieren über eine Kolonne mit Braunschweiger Wendeln ließ sich ein Acetonitril gewinnen, das bis 230 m μ optisch völlig durchlässig war. Kp. 81,5 °C.

Dimethylformamid: Auf 11 Ausgangsprodukt wurden 50 ml Wasser und 150 ml Benzol zugegeben. Unter Normaldruck wurde zunächst das Benzol-Wasser-Gemisch über eine Kolonne abdestilliert. Anschließend wurde das Dimethylformamid im Vakuum abdestilliert^{14a)}.

Formamid: Das Ausgangsprodukt wurde über geglühtem Natriumsulfat vortrocknet und anschließend im Vakuum destilliert^{14b)}.

Methanol (absolut) wurde durch Destillation über eine Kolonne gereinigt.

Benzol (p. a.) wurde über Natriumdraht einige Stunden am Rückfluß gekocht und anschließend abdestilliert.

Methylcyclohexan: Die Reinigung erfolgte chromatographisch (Kieselgel + Aluminiumoxyd).

Anilin und seine N-Dialkylderivate wurden im Vakuum destilliert. Die farblosen Flüssigkeiten wurden anschließend noch unter Vakuum eingefroren und bei tiefer Temperatur, soweit möglich im festen Zustand, aufbewahrt.

Zur Darstellung von Pyridiniumperchlorat wurde Pyridin mit Aceton verdünnt. Bei langsamer Zugabe der annähernd äquivalenten Menge an 70%iger Perchlorsäure fiel das Salz aus. Nach dem Abkühlen der Lösung wurde es abgesaugt und aus Acetonmethanol umkristallisiert.

Die Fluoreszenz wurde mit der Liniengruppe Hg-365 m μ angeregt. Zur Messung der Fluoreszenzintensität als Funktion der Löschstoffkonzentration wurde das modifizierte und schon früher¹⁵⁾ beschriebene lichtelektrische Photometer Eppendorf (Netheler und Hinz GmbH, Hamburg) verwendet. Um Störungen infolge Löschung durch Luftsauerstoff zu vermeiden, befand sich die Meßlösung in einer evakuierbaren Spezialküvette¹⁶⁾, die es gestattete, Lösungen verschiedener Löschstoffkonzentration unter Luftausschluß herzustellen.

Zur Aufnahme der Fluoreszenzspektren diente ein registrierendes Spektralphotometer mit Oszillographenanzeige¹⁷⁾.

Ergebnisse und Auswertung

In den Abb. 2 und 3 sind einige der gemessenen „Löschkurven“ wiedergegeben. Da die Messungen unter konstanten Bedingungen durchgeführt wurden, ist es zulässig, das hier angegebene Verhältnis der Fluoreszenzausbeuten, φ/φ_0 , dem entsprechenden Verhältnis der gemessenen Fluoreszenzintensitäten I/I_0 gleichzusetzen. (Der Index 0 bezeichnet den Wert bei ungelöschter Fluoreszenz.)

Bei den polaren Lösungsmitteln findet man, daß das Verhältnis der Halbwertskonzentrationen (c_h) ungefähr gleich dem der Lösungsmittelviskositäten ist. Daraus geht bereits hervor, daß die Löschreaktion zwischen angeregtem Perylen und Löschstoff diffusionsbestimmt

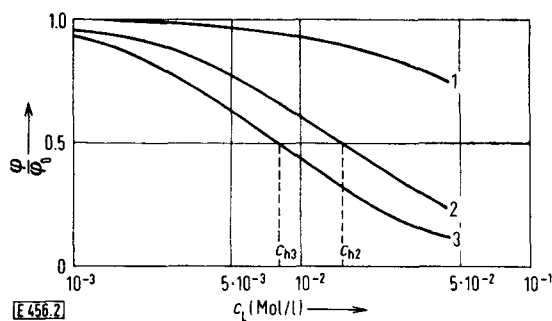


Abb. 2

Relative Intensität der Perylenfluoreszenz als Funktion der Diäthylanilinkonzentration, in Benzol (1), Dimethylformamid (2) und Acetonitril (3) (20 °C, sauerstofffrei)

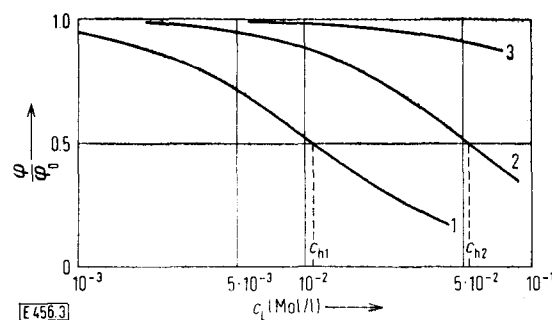


Abb. 3

Relative Intensität der Perylenfluoreszenz als Funktion der Dimethylanilinkonzentration, in Methanol (1), Formamid (2) und Methylcyclohexan (3) (20 °C, sauerstofffrei)

verläuft. Für die unpolaren Lösungsmittel, Benzol und Methylcyclohexan, trifft dies nicht zu.

Zur Auswertung der Messungen wurde die bereits früher¹⁸⁾ abgeleitete exponentiell-hyperbolische Löschformel:

$$\frac{\varphi}{\varphi_0} = \frac{\exp\left(-V_D \sqrt{\frac{\varphi}{\varphi_0} c_L}\right)}{1 + k_L c_L \tau_0} \quad (1)$$

verwendet; hier ist c_L die Löschstoffkonzentration in Mol/l und τ_0 die mittlere Lebensdauer der angeregten Perylenmoleküle bei ungelöschter Fluoreszenz. Sie wurde in sauerstofffreiem Benzol und Acetonitril zu $6,1 \pm 0,3 \cdot 10^{-9}$ sec bestimmt¹⁹⁾. Das molare Diffusionsvolumen V_D und die stationäre Geschwindigkeitskonstante k_L sind durch folgende Ausdrücke gegeben:

$$V_D = 4\pi(\gamma a)^2 \sqrt{D \tau_0} N', \quad (2)$$

$$k_L = 4\pi\gamma a D N', \quad (3)$$

wobei γa der effektive Begegnungsabstand und N' die Zahl der Moleküle je Millimol ist. Für den relativen Diffusionskoeffizienten $D = D_p + D_L$ wurden die in Tab. 2 angegebenen Werte verwendet, die mit Hilfe eines von Othmer und Thakar²⁰⁾ berechneten Nomo-

¹³⁾ L. Lewis und C. P. Smyth, J. chem. Physics 7, 1085 (1939).

¹⁴⁾ a) Houben-Weyl, Meth. d. org. Chemie, Allgem. Lab.-Praxis, Teil 2, 831; b) ibid., 830.

¹⁵⁾ A. Weller, Z. physik. Chem. NF 3, 238 (1955); 17, 224 (1958).

¹⁶⁾ K. H. Grellmann, Dissertation, Stuttgart 1960.

¹⁷⁾ Th. Förster und J. Schoen, unveröffentlicht. Siehe auch Th. Förster und K. Kasper, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 59, 976 (1955).

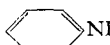
¹⁸⁾ A. Weller, Z. physik. Chem. NF 13, 335 (1957).

¹⁹⁾ M. Hauser, unveröffentlicht.

²⁰⁾ D. F. Othmer und M. S. Thakar, Ind. Engng. Chem. 45, 589 (1953).

gramms ermittelt wurden. Durch sukzessive Approximation konnten mit den Gleichungen (1) bis (3) die in Tab. 2 angegebenen Geschwindigkeitskonstanten k_L und die dazugehörigen γa -Werte bestimmt werden.

Tabelle 2
Zur Kinetik der Fluoreszenzlöschung

Lösungs- mittel	Löschstoff	$D_p + D_L$ ($10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$)	$k_L \cdot 10^{-9}$ ($\text{M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$)	γa (Å)
Acetonitril	$\Phi \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	3,1	16,7	7,1
	$\Phi \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$	3,4	17,8	7,2
	$\Phi \cdot \text{NH}_2$	3,6	7,6	2,8
Dimethyl- formamid	$\Phi \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	1,3	7,9	8,0
	$\Phi \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$	1,4	8,0 ₅	7,6
Formamid	$\Phi \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$	0,35	1,9 ₃	7,5
Methanol	$\Phi \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$	2,1	12,2	7,7
Benzol	$\Phi \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	1,8	1,2 ₃	0,9
	$\Phi \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$	1,9	1,4 ₆	0,95
	$\Phi \cdot \text{NH}_2$	2,1	0,01 ₆	0,01
Methyl- cyclohexan	$\Phi \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$	1,7	0,33	0,25
Methanol	 NH^+	2,3	12,8	7,4

Um festzustellen, ob nicht bereits im Grundzustand ein (möglicherweise Elektron-Donator-Akzeptor-)Komplex zwischen Perylen und Löschstoff gebildet wird, wurde die Absorption von Perylenlösungen zwischen 16 und 30 kK bei hohen Löschstoffkonzentrationen gemessen. Wie in Abb. 4a war auch in allen anderen untersuchten Fällen das Absorptionsspektrum des Perylens von der Löschstoffkonzentration unabhängig. Selbst der Übergang zum reinen Löschstoff als Lösungsmittel (vgl. Abb. 4b) ergab nur eine geringfügige Rotverschiebung

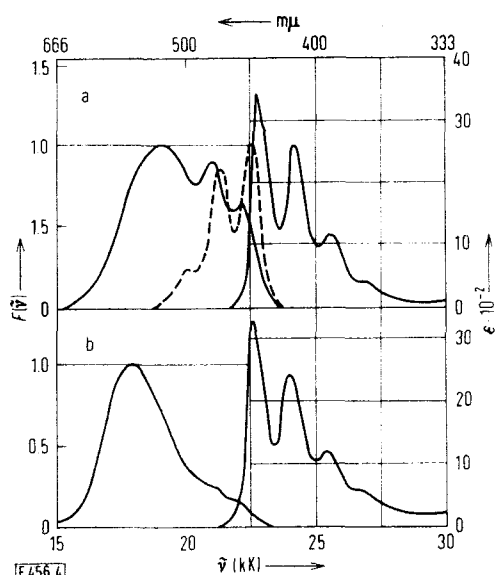


Abb. 4

Absorptions- und Fluoreszenzspektren von Perylen ($7 \cdot 10^{-5} \text{ M}$)

a) - - - - - in Benzol

— in Benzol + 1,0 M Dimethylanilin

(die Absorptionsspektren sind innerhalb der Meßgenauigkeit identisch)

b) in Dimethylanilin

des Spektrums, die auf den höheren Brechungsindex zurückgeführt werden kann.

Im Gegensatz dazu wurden bei der Fluoreszenz des Perylens bei hohen Diäthyl- und Dimethylanilinkonzentrationen spektrale Veränderungen gefunden, an denen deutlich das Auftreten einer längerwelligen Emission im gelben Spektralbereich zu erkennen ist. Wie Abb. 4 zeigt, ist diese neue Emission nicht strukturiert. Die am kurzwelligen Abfall auftretenden Banden sind offenbar Reste der nicht vollständig gelöschten Perylenfluoreszenz. Diese langwellige Emission, die auch in Methylcyclohexan mit Dimethylanilin (vgl. Abb. 5) auftritt,

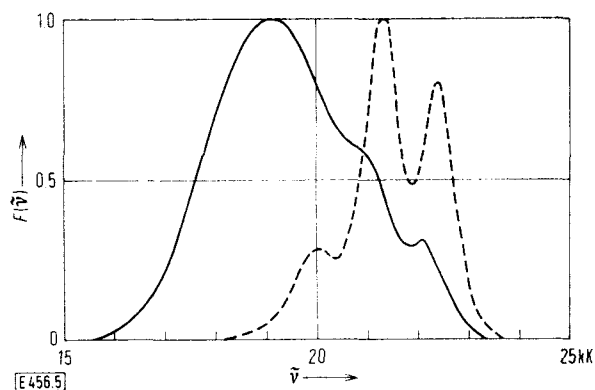


Abb. 5

Fluoreszenzspektren von Perylen ($7 \cdot 10^{-5} \text{ M}$) in Methylcyclohexan

- - - - - = ohne, — = mit 2,0 M Dimethylanilin

wurde in polaren Lösungsmitteln auch bei hohen Löschstoffkonzentrationen nicht beobachtet. Auch in den unpolaren Lösungsmitteln ist sie relativ schwach. Durch Intensitätsvergleich mit der ungelöschten Perylenfluoreszenz, deren Quantenausbeute in Benzol nach Melhuish²¹⁾ 89% beträgt, konnte für die langwellige Emission eine Quantenausbeute zwischen 0,5 und 1% abgeschätzt werden. Durch Luftsauerstoff wird sie kaum beeinflusst. Das verwendete Diäthyl- und Dimethylanilin ohne Perylenzusatz zeigte bei Anregung mit Hg-365 mμ keine Emission.

Diskussion

Wie Tab. 1 zeigt, tritt bei der Löschung der Perylenfluoreszenz durch Aniline nicht nur das Perylenradikalanion, sondern auch Perylen im Triplettzustand als Zwischenprodukt auf²²⁾.

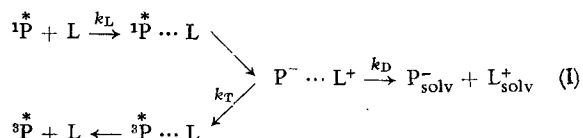
Dies wurde schon früher⁶⁾ durch die Annahme gedeutet, daß bei Rückkehr des Elektrons (noch vor dem Auseinanderdiffundieren des gebildeten Ionenpaars, P-L^+ , neben Perylen im Grundzustand vorzugsweise

²¹⁾ W. H. Melhuish, J. phys. Chem. 65, 229 (1961).

²²⁾ Eine dem entsprechenden Anilinradikalkation zuzuordnende Intermediärabsorption wurde nicht beobachtet. Vermutlich wird diese durch die starke Absorption des noch vorhandenen unveränderten Perylens verdeckt.

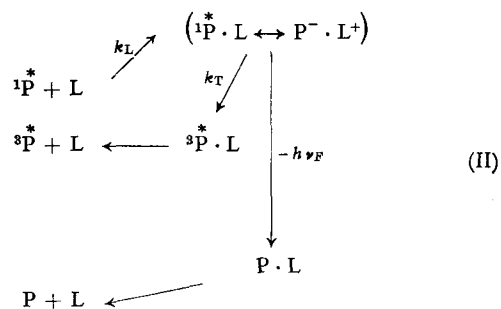
Perylen im Triplettzustand entsteht. Die Häufigkeit, k_T , dieser Reaktion im Verhältnis zur Geschwindigkeitskonstante, k_D , für die Dissoziation des Ionenpaares bestimmt dann das Verhältnis $^3P:P^-$, während die mittlere Lebensdauer des Ionenpaares durch die reziproke Summe $(k_T + k_D)^{-1}$ gegeben ist. Diese ist sicher kleiner als $1 \mu\text{sec}$, so daß das Ionenpaar mit der von uns verwendeten Blitzapparatur nicht nachgewiesen werden konnte. Da die Dissoziation des Ionenpaares nur in polaren Medien mit genügender Geschwindigkeit erfolgen kann, ist es verständlich, daß nur in diesen Lösungsmitteln P^- beobachtet wird und in den unpolaren Lösungsmitteln dafür mehr 3P gebildet wird.

Offenbar besteht nun aber nicht nur bei den Reaktionen des Ionenpaares ein Unterschied zwischen polaren und unpolaren Lösungsmitteln, sondern auch, wie aus Tab. 2 hervorgeht hinsichtlich seiner Bildung. Die Werte für den effektiven Begegnungsabstand γa liegen in polaren Lösungsmitteln zwischen 7 und 8 Å. Da die Wahrscheinlichkeit γ für die Weiterreaktion des aus angeregtem Perylen und Löschmolekül bestehenden Begegnungskomplexes nicht größer als 1 sein kann, muß der Begegnungsabstand $a \geq 7 \text{ Å}$ sein, also mindestens doppelt so groß wie der Schwerpunktabstand der Moleküle in den Elektron-Donator-Akzeptor-Komplexen²³⁾. Der Elektronenübergang kann also in polaren Lösungsmitteln bereits erfolgen, ohne daß sich ein solcher Komplex gebildet hat. Für die Elektronenübertragungsreaktion in polaren Medien kann daher folgendes Reaktionsschema aufgestellt werden:



²³⁾ G. Briegleb, Elektron-Donator-Akzeptor-Komplexe. Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1961.

In den unpolaren Lösungsmitteln, Benzol und Methylcyclohexan, wurden sehr viel kleinere γa -Werte gefunden. Offenbar ist in diesen Lösungsmitteln der Elektronenübergang in geringem Maße endotherm, da sozusagen die Mithilfe des Lösungsmittels wegfällt. Außerdem kann er wegen der geringen Dielektrizitätskonstante nicht über große Abstände erfolgen, so daß anzunehmen ist, daß sich in diesem Fall, wie in Reaktionsschema (II) angedeutet, ein angeregter Ladungsübergangszustand ausbildet. Damit kann dann auch die beobachtete langwellige Emission $h\nu_F$ als dynamische Ladungsübergangsfluoreszenz gedeutet werden. Derartige Ladungsübergangsfluoreszenzen sind bisher nur



bei direkter Anregung der im Grundzustand gebildeten Elektron-Donator-Akzeptor-Komplexe beobachtet worden²³⁾. Ebenso wie die hier gefundene Fluoreszenz besitzen sie eine geringe Quantenausbeute und ein nicht strukturiertes Spektrum.

Aus den beiden Fluoreszenzspektren ergibt sich für die Komplexbildung im Grundzustand eine positive Bildungsenthalpie von mindestens 6 kcal/mol. Dies bedeutet eine beträchtliche Instabilität dieser Komplexe und erklärt die Erfolglosigkeit der Versuche sie absorptionsspektroskopisch nachzuweisen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie danken wir für die Ermöglichung dieser Arbeit durch Gewährung von Personal- und Sachmitteln.

E 456

Photoionisation an aromatischen Aminen

Von U. KROG, H. RÜPPEL und H. T. WITT

Aus dem Max-Volmer-Institut für Physikalische Chemie der Technischen Universität Berlin

(Vorgetragen von U. Krog anlässlich der 62. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie e.V. in Mainz am 24. Mai 1963)

Aromatische Amine können bei Bestrahlung mit ultraviolett Licht Elektronen abspalten. Dieser Vorgang wird am Tetramethylbenzidin in verschiedenen Lösungsmitteln mit mehreren Verfahren untersucht, die Ergebnisse werden kurz diskutiert.

On irradiation with ultraviolet light it is possible for aromatic amines to lose electrons. The process has been examined in the case of tetramethylbenzidine in various solvents by means of several methods. The results are briefly discussed.

Aromatische Amine spalten bereits bei Lichtabsorption in der langwelligsten Absorptionsbande (etwa 300 mμ bzw. etwa 4 eV) Elektronen ab. Diese Eigen-

schaft wurde an Diphenylamin, Methyldiphenylamin, Triphenylamin und Tetramethylbenzidin beobachtet. Als Lösungsmittel wurden insbesondere *n*-Hexan und