

Excimere

Von Th. Förster^[*]

Herrn Professor H. Bredereck zum 65. Geburtstag gewidmet

Unter Excimeren versteht man Molekül-Assoziate, die nur in angeregten Elektronenzuständen existieren. Sie sind deshalb unmittelbar nur an Emissionsspektren, vor allem Fluoreszenzspektren, zu erkennen. Trotz ihrer kurzebigen Existenz sind sie für viele photo-physikalische und photochemische Effekte verantwortlich.

1. Einleitung

Die Konzentrationslöschung der Fluoreszenz ist eine seit langem bekannte Erscheinung. Erst verhältnismäßig spät hat man hingegen gefunden, daß bei vielen fluoreszenzfähigen organischen Verbindungen statt der Löschung ein „Umschlag“ des Fluoreszenzspektrums stattfindet: mit zunehmender Konzentration tritt in einem solchen Spektrum eine neue Komponente auf. Da im Absorptionsspektrum kein analoger Umschlag zu beobachten ist, muß die neue Fluoreszenzkomponente einem Assoziat zugeschrieben werden, das sich erst nach erfolgter Lichtabsorption im elektronenangeregten Zustand bildet^[1]. Für derartige Assoziate hat sich die Bezeichnung „Excimere“ durchgesetzt^[2].

Auch die Fluoreszenzeigenschaften von Kristallen zahlreicher organischer Verbindungen und von makromolekularen Stoffen sind durch Excimere bedingt, ebenso die Eigenschaften einiger flüssiger Szintillatorsysteme. Weiterhin sind Excimere bei einer Reihe photochemischer Reaktionen als Zwischenstufen nachgewiesen worden, und man darf annehmen, daß sie auch bei analogen radiochemischen Prozessen eine Rolle spielen. Im folgenden soll versucht werden, einen kurzen Überblick über den Forschungsstand auf diesem Gebiet zu geben^[3].

2. Konzentrationsumschlag der Fluoreszenz des Pyrens

Die Assoziation angeregter Moleküle als Ursache für einen Konzentrationsumschlag der Fluoreszenz wurde von uns zuerst an Pyren und einigen seiner Derivate

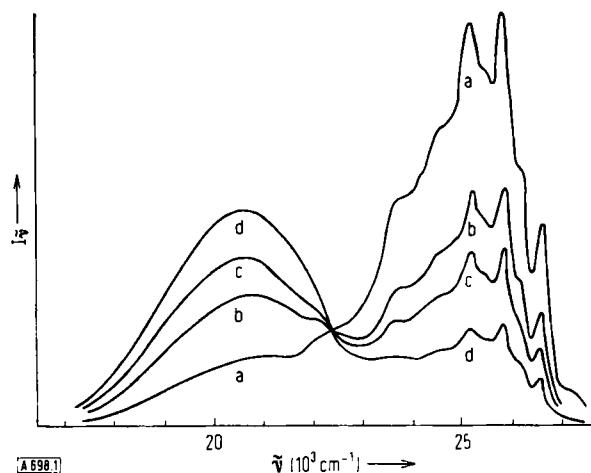


Abb. 1. Fluoreszenzspektren von Pyren in n-Heptan. $t = 20^\circ\text{C}$; c (mol/l): $5 \cdot 10^{-5}$ (a), $1.8 \cdot 10^{-4}$ (b), $3.1 \cdot 10^{-4}$ (c), $7.0 \cdot 10^{-4}$ (d).

erkannt^[4]. Am Pyren ist auch heute noch die Bildung von Excimeren am leichtesten zu demonstrieren.

Einige Spektren verschieden konzentrierter (sauerstofffreier) Lösungen dieser Verbindung in n-Heptan bei Raumtemperatur sind in Abbildung 1 wiedergegeben. Das bei $5 \cdot 10^{-5}$ M und verdünnteren Lösungen auftretende strukturierte Spektrum ist das Fluoreszenzspektrum des monomeren Pyrens, das sich vom UV bis in den violetten Bereich des sichtbaren Spektrums erstreckt. Bei Konzentrationserhöhung erscheint im blauen Bereich, also bei längeren Wellen, zusätzlich eine unstrukturierte Komponente, die schließlich allein übrig bleibt. Wenn die Spektren wie im Beispiel bei gleicher Absorption des Erregungslichts aufgenommen sind, schneiden sich sämtliche Kurven in einem Punkt. Ein solcher „isosbestischer“ Punkt^[5] eines Emissionsspektrums tritt auf, wenn dieses sich aus den Anteilen von nur zwei Komponenten zusammensetzt. Er entspricht dem isosbestischen Punkt eines Absorptionsspektrums, das jedoch im vorliegenden Fall im ganzen Bereich des Konzentrationsumschlags unverändert bleibt. Diese Gültigkeit des Beerschen Absorptionsgesetzes und andere Befunde haben dazu geführt, die langwellige Fluoreszenzkomponente einem nur im angeregten Elektronenzustand existierenden Assoziat, also einem Excimeren, zuzuordnen. Die Absorptions- und Fluoreszenzspektren sauerstofffreier Pyrenlösungen bleiben bei längerer Bestrahlung unverändert; es ist kein stabiles Photoprodukt nachweisbar.

Die Bildungsweise des Excimeren folgt aus dem quantitativen Verlauf des Konzentrationsumschlags. In

[*] Prof. Dr. Th. Förster
Institut für physikalische Chemie der Universität
7 Stuttgart 1, Wiederholdstraße 15

[1] Th. Förster u. K. Kasper, Z. physik. Chem. N.F. 1, 275 (1954).

[2] B. Stevens u. E. Hutton, Nature (London) 186, 1045 (1960). Unter Excimeren sollte man allgemein elektronenangeregte Moleküle verstehen, deren physikalische und chemische Eigenschaften von denjenigen der gleichen Moleküle im Grundzustand wesentlich verschieden sind. Die Bezeichnung wurde aber für angeregte Molekülassoziate – speziell für Dimere – üblich.

[3] Vgl. R. M. Hochstrasser, Annu. Rev. phys. Chem. 17, 466 (1966).

[4] Th. Förster u. K. Kasper, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 59, 976 (1955).

[5] Nach στλλβετ: leuchten, strahlen. — Ich danke Herrn Dr. H. E. A. Kramer, Stuttgart, für diesen Vorschlag.

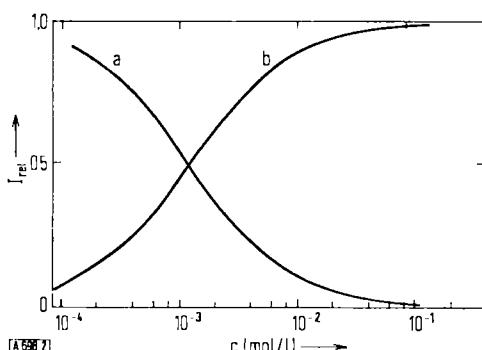
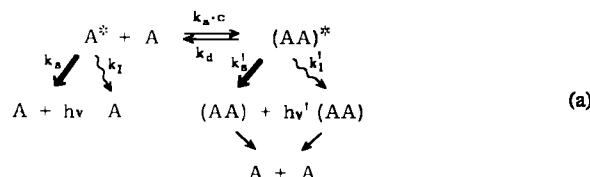


Abb. 2. Relative Intensitäten der Monomerenkomponente (a) und der Excimerenkomponente (b) der Fluoreszenz von Pyren in Benzol. $t = 20^\circ\text{C}$. Halbwertskonzentration $c_h = 1.2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$.

Abbildung 2 sind – für Pyren in Benzol – die auf gleiche Absorption umgerechneten relativen Intensitäten beider Fluoreszenzkomponenten in Abhängigkeit von der Konzentration aufgetragen. Der Verlauf der Kurven entspricht einem bimolekularen Mechanismus für die Bildung des Excimers durch Vereinigung eines elektronenangeregten Moleküls A^* (im niedrigsten angeregten Singulett-Zustand) mit einem nicht-angeregten Molekül A (im Singulett-Grundzustand). Zusammen mit den Prozessen der Fluoreszenzemission, der strahlunglosen Desaktivierung des angeregten Monomeren und des Excimers sowie dessen später zu behandelnder Dissoziation, entspricht dies dem folgenden Reaktionsschema [4,6]:



→ : Normale („adiabatische“) Reaktionsprozesse ohne Veränderung einer vorhandenen Anregung.
→ : Strahlungsprozesse.
~~~ : Strahlunglose („diabatische“) Desaktivierungsprozesse.

Das Reaktionsschema (a) ergibt für die Fluoreszenzquantenausbeuten  $\eta$  und  $\eta'$  der monomeren bzw. der excimeren Komponente die Konzentrationsabhängigkeiten

$$\eta = \eta_{\max} \left( 1 + \frac{c}{c_h} \right) \quad (1) \quad \eta' = \eta'_{\max} \left( 1 + \frac{c_h}{c} \right) \quad (1')$$

also eine Stern-Volmer-Gleichung (1) für die monomere und eine entsprechende inverse Beziehung (1') für die Excimeren-Komponente.  $\eta_{\max}$  und  $\eta'_{\max}$  sind die maximalen Quantenausbeuten der beiden Komponenten für sehr geringe bzw. sehr hohe Konzentration,  $c_h$  ist die beiden Abhängigkeiten gemeinsame Halbwertskonzentration.

Die relativen Quantenausbeuten sind mit den relativen Intensitäten der Abbildung 2 identisch. Deren Konzentrationsabhängigkeiten stimmen mit den Gleichungen (1), (1') überein, wobei die Halbwertskonzentration  $c_h = 1.2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  ist. Für das Verhältnis der Quantenausbeuten ergibt sich

[6] E. Döller u. Th. Förster, Z. physik. Chem. N.F. 34, 132 (1962).

$$\frac{\eta'}{\eta} = \frac{\eta'_{\max}}{\eta_{\max} \cdot c_h} \cdot c \quad (2)$$

also eine der Konzentration proportionale Zunahme. Für die in den Gleichungen (1) bis (2) auftretenden Größen folgt, solange die Dissoziation des Excimers vernachlässigt werden kann ( $k_d = 0$ ):

$$\eta_{\max} = \frac{k_s}{k_s + k_1} \quad (3)$$

$$\eta'_{\max} = \frac{k'_s}{k'_s + k'_1} \quad (3')$$

$$c_h = \frac{k_s + k_1}{k_s} \quad (4)$$

Der dem Reaktionsschema (a) entsprechende Zeitverlauf der Emission des Monomeren ist für  $k_d = 0$  rein exponentiell mit einer mittleren Abklingdauer  $\tau = 1/(k_s + k_1 + k_e c)$ . Dagegen resultiert für die Emission des Excimers ein komplizierterer bi-exponentieller Verlauf über ein Maximum, wie er auch im formal analogen Fall bei Folgeprodukten radioaktiver Zerfallsreihen vorliegt.

Die erste Bestätigung eines derartigen Zeitverlaufs erhielten wir bereits aus der für beide Komponenten verschiedenen und konzentrationsabhängigen Lösung der Fluoreszenz durch Sauerstoff [4,7]. Später ist es Birks, Dyson und Munro gelungen, die Emission beider Komponenten nach kurzzeitiger Erregung direkt zu verfolgen [8]. Die in Abbildung 3 wiedergegebenen Kurven für Pyren in Cyclohexan mit einer Konzentration etwas oberhalb des Halbwerts bestätigen den erwarteten Verlauf.

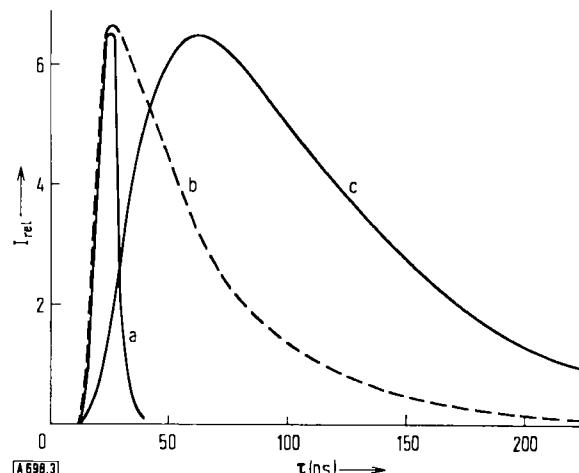


Abb. 3. Zeitverlauf von Anregung (a), Monomerenkomponente (b) und Excimerenkomponente (c) von Pyren in Cyclohexan.  $c = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  (nach [8]).

Die Assoziationsreaktion, die während der kurzdauernden Anregung des Monomeren abläuft, muß sehr rasch und damit diffusionsbestimmt sein. Daher sollten sowohl  $k_s$  als auch  $c_h$  von der Viscosität des Lösungsmittels abhängen. In der Tat wachsen die in verschiedenen inerten Lösungsmitteln (aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, Alkohole) gemessenen Halbwertskonzentrationen mit zunehmender Viscosität, ohne daß aber die nach Gleichung (4) zu erwartende strenge Proportionalität besteht. Die

[7] K. Kasper, Z. physik. Chem. N.F. 12, 52 (1957).

[8] J. B. Birks, D. J. Dyson u. I. H. Munro, Proc. Roy. Soc. (London) A 275, 575 (1963).

Ursache hierfür ist die bisher nicht berücksichtigte thermische Dissoziation des Excimeren.

Diese ist deutlich an den Temperaturabhängigkeiten beider Fluoreszenzkomponenten zu erkennen, die in Abbildung 4 für Pyren in Paraffinöl bei einer mittleren Konzentration dargestellt sind [6]. Die gegenläufige Intensität der beiden Fluoreszenzkomponenten oberhalb und unterhalb 80 °C beruht darauf, daß bei tiefer Temperatur die Bildung des Excimeren, bei hoher aber dessen Dissoziation unter Rückbildung des angeregten Monomeren überwiegt. Im Reaktionsschema (a) ist dieser Prozeß mit der Geschwindigkeitskonstanten  $k_d$  angedeutet. Seine Berücksichtigung läßt die Gleichungen (1) bis (3') unverändert, ergibt aber für die Halbwertskonzentration anstelle von Gleichung (4) den allgemeineren Ausdruck

$$c_h = \frac{k_s + k_l}{k_a} \left( 1 + \frac{k_d}{k'_s + k'_l} \right) \quad (4')$$

Bei überwiegender Dissoziation ( $k_d \gg k'_s + k'_l$ ) hängt die Halbwertskonzentration nicht mehr von  $k_a$  selbst, sondern vom Quotienten  $k_d/k_a$  ab; sie wird dann durch das Dissoziationsgleichgewicht des Excimeren bestimmt und ist unabhängig von der Viscosität des Lösungsmittels.

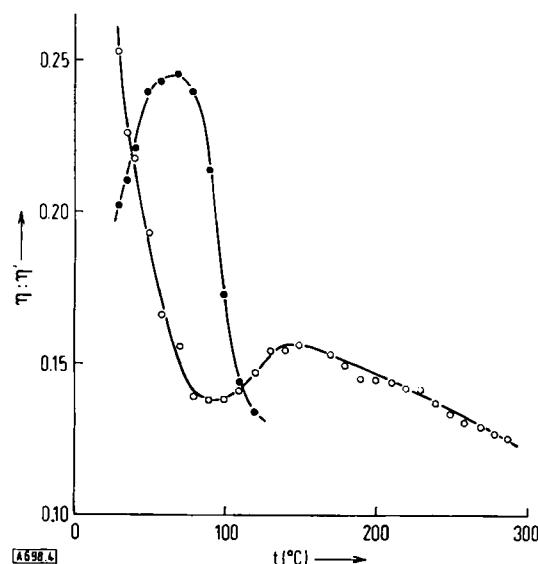


Abb. 4. Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenz von Pyren in Paraffinöl.  $c = 5 \cdot 10^{-3}$  mol/l (nach [6]).

○: Quantenausbeute der Monomeren-, ●: der Excimerenkomponente.

Bei merklicher Dissoziation durchläuft ein Teil der angeregten Monomeren die Stufe des Excimeren, so daß auch die monomere Komponente nicht mehr rein exponentiell abklingt. Bei zunehmender Einstellung des Dissoziationsgleichgewichts verschwindet schließlich der Unterschied im Zeitverlauf bei beiden Komponenten [8a].

Abbildung 5 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Halbwertskonzentrationen von Pyren in mehreren inerten Lösungsmitteln [9]. Im Hochtemperaturbereich (links) wächst  $c_h$  mit

[8a] R. Speed u. B. Selinger, Austral. J. Chem. 22, 9 (1969).

[9] Th. Förster u. H. P. Seidel, Z. physik. Chem. N.F. 45, 58 (1965).

der Temperatur und ist von der Art des Lösungsmittels kaum abhängig; in diesem Bereich ist das Dissoziationsgleichgewicht des Excimeren eingestellt. Bei tiefer Temperatur wird  $c_h$  diffusionsbestimmt und nimmt entsprechend der Viscosität des Lösungsmittels zu.

Aus den Temperaturfunktionen lassen sich die kinetischen und thermodynamischen Parameter der Excimerenbildung berechnen. Die interessanteste Größe ist die Dissoziationsenthalpie des Excimeren, für die

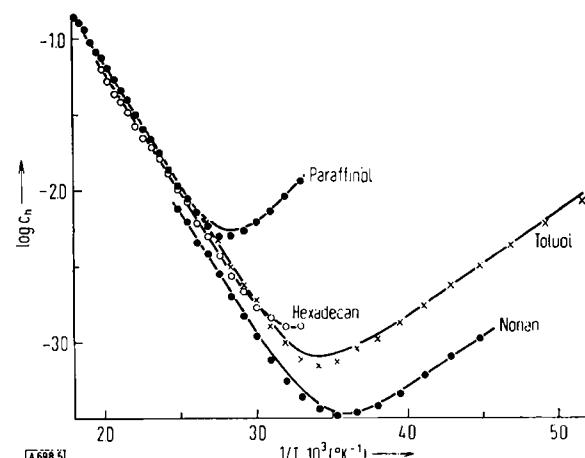


Abb. 5. Temperaturabhängigkeit der Halbwertskonzentration beim Konzentrationumschlag der Fluoreszenz von Pyren (nach [9]).

in verschiedenen Lösungsmitteln Werte zwischen 10 und 11 kcal/mol bestimmt wurden [6, 10]. Unter Hinzunahme der Fluoreszenzabklingdauer erhält man die (auf Einheitskonzentrationen bezogene) Dissoziationsentropie des Excimeren zu etwa 20 cal/grad·mol. Diese Werte lassen auf feste Bindung und starre Konfiguration des Pyren-Excimeren schließen.

### 3. Konzentrationumschlag der Fluoreszenz bei anderen Aromaten

Nach der Entdeckung des Konzentrationumschlags an Pyren (1954) schien es, als ob die Fähigkeit zur Bildung von Excimeren auf diesen Kohlenwasserstoff und einige seiner Derivate wie 3-Chlorpyren und das verwandte 3,4-Benzo[b]-pyren beschränkt sei, an dem bereits früher Bandow [11] den Umschlag beobachtet, aber – wie später auch andere Autoren [12] – auf eine normale Assoziation zurückgeführt hatte. Eine schwache Excimerenkomponente wurde auch an einigen 9-Alkylanthracenen gefunden [13], aber nicht an Anthracen selbst. Ein weiterer Umschlag wurde von Berlman bei 2,5-Diphenyloxazol wahrgenommen und auf Excimere zurückgeführt [14].

Von 1962 an wurden – allerdings nur bei tieferer Temperatur oder beträchtlich höheren Konzentrationen als im Falle von Pyren – Konzentrationumschläge der Fluoreszenz bei vielen Aromaten festgestellt: bei

[10] J. B. Birks, M. D. Lumb u. I. H. Munro, Proc. Roy. Soc. (London) A 280, 289 (1964).

[11] F. Bandow, Z. physik. Chem. 196, 329 (1951).

[12] N. O. Berg u. G. Nordén, Acta pathol. microbiol. scand. 36, 193 (1955).

[13] G. A. Tischenko, B. Ya. Sveshnikov u. A. S. Cherkasov, Optika i Spektroskopija 4, 631 (1958).

[14] I. B. Berlman, J. chem. Physics 34, 1083 (1961).

Benzol<sup>[15]</sup>, Naphthalin<sup>[16, 17]</sup>, Benz[a]anthracen<sup>[18, 19]</sup>, Perylen<sup>[19]</sup>, Anthanthren<sup>[19]</sup> und bei einer großen Zahl von Derivaten<sup>[20–26]</sup> einschließlich substituierter Anthracene<sup>[26a, b]</sup>. Anthracen selbst zeigt keinen Umschlag, sondern Konzentrationslöschung, die ebenfalls auf der Bildung des Excimeren beruht, das aber nicht emittiert, sondern sich in das stabile Dianthracen umwandelt (vgl. Abschnitt 11.). Birks und Christo-

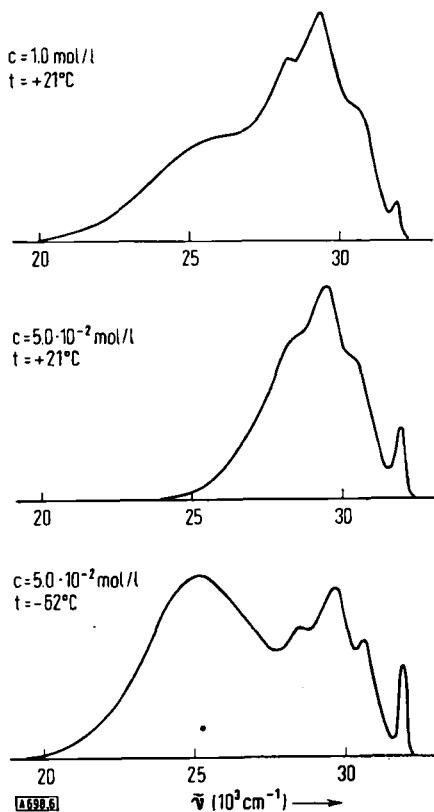


Abb. 6. Fluoreszenzspektren von Naphthalin in Toluol bei verschiedenen Temperaturen und Konzentrationen (nach [16]).

- [15] T. V. Ivanova, G. A. Mokeeva u. B. Ya. Svesnikov, Optika i Spektroskopija 12, 586 (1962); Optics and Spectroscopy 12, 325 (1962).
- [16] E. Döller u. Th. Förster, Z. physik. Chem. N.F. 31, 274 (1962).
- [17] I. B. Berlman u. A. Weinreb, Molecular Physics 5, 313 (1962).
- [18] J. B. Birks u. L. G. Christophorou, Nature (London) 194, 442 (1962).
- [19] J. B. Birks u. L. G. Christophorou, Proc. Roy. Soc. (London) A 274, 552 (1963).
- [20] J. B. Birks u. L. G. Christophorou, Spectrochim. Acta 19, 401 (1963).
- [21] J. B. Birks, D. J. Dyson u. T. A. King, Proc. Roy. Soc. (London) A 277, 270 (1964).
- [22] J. B. Birks u. L. G. Christophorou, Proc. Roy. Soc. (London) A 277, 571 (1964).
- [23] J. B. Birks, C. L. Braga u. M. D. Lumb, Proc. Roy. Soc. (London) A 283, 83 (1965).
- [24] J. B. Aladekomo u. J. B. Birks, Proc. Roy. Soc. (London) A 284, 551 (1965).
- [25] M. D. Lumb u. D. A. Weyl, J. molecular Spectroscopy 23, 365 (1967).
- [26] S. S. Lehrer u. G. D. Fasman, J. Amer. chem. Soc. 87, 4687 (1965).
- [26a] N. S. Bazilevskaya u. A. S. Cherkasov, Optika i Spektroskopija 18, 58, 145 (1965); Optics and Spectroscopy 18, 30, 77 (1965).
- [26b] J. B. Birks u. R. L. Barnes, Proc. Roy. Soc. (London) A 291, 556, 570 (1966).

phorou<sup>[22]</sup> haben Daten über die Konzentrationsumschläge zahlreicher Aromaten zusammengestellt.

Als Beispiel sind in Abbildung 6 die Fluoreszenzspektren von Naphthalin in Toluol<sup>[16]</sup> wiedergegeben. Bei Raumtemperatur ist die Excimerenkomponente auch bei sehr hohen Konzentrationen nur angedeutet, sie tritt erst bei tiefer Temperatur deutlich hervor. Nur bei einigen flüssigen Methylnaphthalinen dominiert die Excimerenfluoreszenz ähnlich wie in mäßig konzentrierten Lösungen von Pyren<sup>[27–29]</sup>.

Die Bedingungen für das Auftreten von Excimerenfluoreszenz in den später entdeckten Fällen lassen erkennen, daß hier schwach gebundene Excimere vorliegen, bei denen bereits unterhalb Raumtemperatur die Dissoziation den Konzentrationsumschlag bestimmt. Dementsprechend sind die Dissoziationsenthalpien klein, z. B. für Benzol<sup>[23]</sup> und für Naphthalin<sup>[24, 30, 31]</sup> 5–6 kcal/mol; Alkyl-Substituenten, welche die Excimerenbildung sterisch behindern sollten, verringern diese Werte weiter. Dagegen sind die Dissoziationsentropien von ähnlicher Größe wie beim Pyren-Excimeren ( $\approx 20 \text{ cal/grad} \cdot \text{mol}$ ).

Trotz der Verschiedenheit der Dissoziationsenergien sind die Differenzen der Fluoreszenzmaxima von Monomerem und Excimerem in jenen Fällen nahezu ebenso groß wie beim Pyren: Sie betragen etwa  $6000 \text{ cm}^{-1}$ , was einer Energiedifferenz von 17 kcal/mol entspricht und so die Dissoziationsenergie des Pyren-Excimeren und erst recht diejenige der Excimeren anderer Aromaten übertrifft.

Für eine Sandwich-Konfiguration des Excimeren durch Annäherung seiner beiden Komponenten mit parallelen Molekülebenen ergibt sich das in Abbildung 7 nach Stevens und Ban<sup>[30]</sup> dargestellte Potentialkurvenschema. Danach ist der Grundzustand des

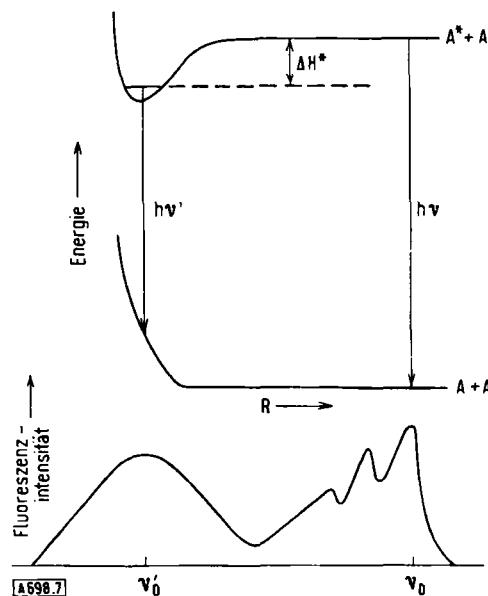


Abb. 7. Potentialverlauf für die Bildung des Excimeren. R = Abstand der Molekülebenen (nach [30]).

- [27] Th. Förster, Pure appl. Chem. 7, 73 (1963).
- [28] B. Stevens u. T. Dickinson, J. Amer. chem. Soc. 5492 (1963).
- [29] J. B. Birks u. J. B. Aladekomo, Spectrochim. Acta 20, 15 (1964).
- [30] B. Stevens u. M. I. Ban, Trans. Faraday Soc. 60, 1515 (1964).
- [31] B. K. Selinger, Austral. J. Chem. 19, 825 (1966).

Excimeren *instabil*, was nicht nur den diffusen Charakter der Excimerenfluoreszenz, sondern auch die Vergeblieblichkeit aller bisherigen Bemühungen erklärt, ohne zusätzliche Fixierung des Systems eine entsprechende Komponente im Absorptionsspektrum zu erhalten. Der Zeitverlauf der Fluoreszenz ist an Naphthalin<sup>[32]</sup>, Benz[a]anthracen<sup>[21]</sup> und Derivaten dieser Verbindungen<sup>[33]</sup> untersucht worden. Für Naphthalin, bei welchem das Dissoziationsgleichgewicht des Excimeren völlig eingestellt ist, findet man erwartungsgemäß den gleichen rein exponentiellen Verlauf beider Komponenten.

#### 4. Weitere Untersuchungen über Excimere in Lösung

Im Gleichgewichtsfall ist der Konzentrationsumschlag der Fluoreszenz durch das Bildungsgleichgewicht des Excimeren bestimmt; der Temperaturabhängigkeit dieses Gleichgewichts ist die Dissoziationsenthalpie des Excimeren zu entnehmen. Analog sollte man aus der Druckabhängigkeit des Konzentrationsumschlags die Volumänderung bei der Dissoziation, also die negative Volumkontraktion bei der Bildung des Excimeren aus den Monomeren erhalten.

Zwar sind auch in Abwesenheit eines Umschlags die Fluoreszenzeigenschaften aromatischer Verbindungen in Lösung druckabhängig, doch treten wesentliche Veränderungen erst bei Drucken oberhalb 10 kbar auf. Die Intensitätsverhältnisse von Monomeren- und Excimerenkomponente ändern sich hingegen schon bei viel geringerem Druck. Die Richtung der Veränderung hängt davon ab, ob die Excimerenbildung diffusions- oder gleichgewichtsbestimmt ist<sup>[34, 35]</sup>. Im ersten Fall, z. B. bei Pyren unterhalb Raumtemperatur, ist eine Abnahme der Excimerenkomponente zu beobachten, die in der Druckzunahme der Viscosität eine triviale Ursache hat. Bei Naphthalin und anderen Verbindungen, deren Excimere mit den angeregten Monomeren im Dissoziationsgleichgewicht stehen, wächst die Excimerenkomponente mit zunehmendem Druck<sup>[36]</sup> (vgl. Abbildung 8).

Aus der Druckabhängigkeit der Bildung des Naphthalin-Excimeren in einer Reihe verschiedener Lösungsmittel wurden nahezu übereinstimmende Volumkontraktions-Werte von  $16 \text{ cm}^3/\text{mol}$  bestimmt – verglichen mit dem doppelten Molvolumen des Naphthalins im kristallisierten Zustand ( $224 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ) ein recht erheblicher Betrag. Bei Annahme einer Sandwich-Struktur des Excimeren lässt sich aus der Volumkontraktion der

[32] N. Mataga, M. Tomura u. H. Nishimura, Molecular Physics 9, 367 (1965).

[33] J. B. Birks u. T. A. King, Proc. Roy. Soc. (London) A 291, 244 (1966); N. S. Bazilevskaya, L. A. Limareva, A. S. Cherkasov u. V. I. Shirokov, Optika i Spektroskopija 18, 354 (1965); Optics and Spectroscopy 18, 202 (1965).

[34] Th. Förster, C. O. Leiber, H. P. Seidel u. A. Weller, Z. physik. Chem. N.F. 39, 265 (1963).

[35] H. P. Seidel u. B. K. Selinger, Austral. J. Chem. 18, 977 (1965).

[36] H. Braun u. Th. Förster, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 70, 1091 (1966).

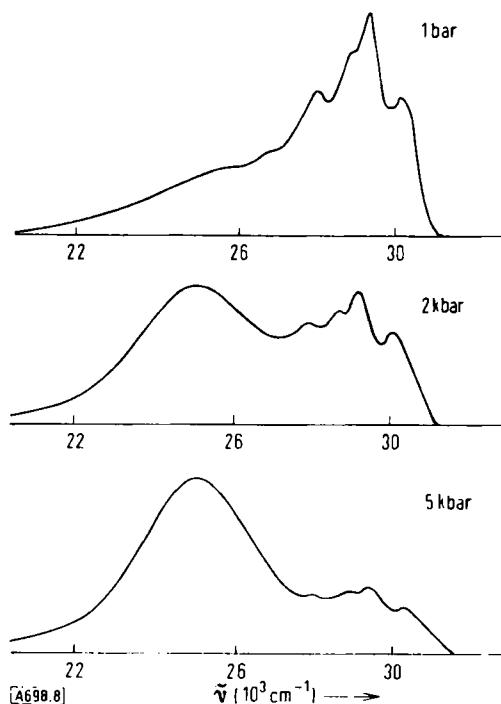


Abb. 8. Fluoreszenzspektrum von 1,6-Dimethylnaphthalin in n-Heptan bei verschiedenen Drücken.  $t = 20^\circ\text{C}$ ;  $c = 0.32 \text{ mol/l}$ .

Abstand zwischen den beiden Molekülebenen im Excimeren zu etwa  $3.0 \text{ \AA}$  abschätzen<sup>[36]</sup>.

Aromatische Kohlenwasserstoffe können in Wasser durch geeignete Detergentien solubilisiert werden; sie gehen dabei in die lipoide Phase ein, die unter geeigneten Bedingungen eine definierte Micellstruktur hat. Bei solchen Lösungen aromatischer Kohlenwasserstoffe sollte der Konzentrationsumschlag der Fluoreszenz nicht durch die Bruttokonzentration des Aromaten in der Lösung, sondern durch seine lokale Konzentration in der lipoiden Phase bestimmt sein. Tatsächlich erhält man für 2-Methylnaphthalin, dessen Konzentrationsumschlag in homogenen Lösungsmitteln einer Halbwertskonzentration bei  $1 \text{ mol/l}$  entspricht, mit Cetyl-dimethyl-benzylammoniumchlorid als Detergens einen ähnlichen Wert<sup>[37]</sup>. Dagegen wurde für Pyren im gleichen System eine Halbwertskonzentration  $2.6 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$  gefunden, die um den Faktor 20 größer ist als in einem vergleichbaren homogenen Lösungsmittel. Die Ursache dieser Abweichung liegt in der Größe der Micelle, in der zur Bildung des Excimeren wenigstens zwei Moleküle des Aromaten vorhanden sein müssen. Eine Abschätzung der Micellgröße auf dieser Grundlage ergab ähnliche Werte wie nach geläufigen Methoden.

#### 5. Innermolekulare Excimere

Größere Moleküle, in denen zwei oder mehrere aromatische Reste durch aliphatische Kohlenstoffatome beweglich verbunden sind, sollten zur Bildung *intramolekularer* Excimerer fähig sein und in ihren Fluoreszenzspektren eine konzentrationsunabhängige Excimerenkomponente aufweisen. Nach Hirayama<sup>[38]</sup> trifft dies bei Di- und Triphenylalkanen zu, deren Phenylgruppen durch aliphatische Ketten mit genau *drei* Kohlenstoffatomen verknüpft sind. Abbildung 9 zeigt die Fluoreszenzspektren zweier solcher Verbindungen, bei denen die Intensitätsverhältnisse beider

[37] Th. Förster u. B. Selinger, Z. Naturforsch. 19a, 38 (1964).  
[38] F. Hirayama, J. chem. Physics 42, 3163 (1965).

Komponenten zwar vom Lösungsmittel, nicht aber von der Konzentration abhängen. Ihre Absorptionspektren sind normal und gleichen denjenigen von Äthylbenzol oder von Diphenylalkanen mit kürzeren oder längeren Methylenketten, die aus sterischen oder statistischen Gründen zu keiner Excimerenbildung fähig sind. Lösungen von Polystyrol und von Polyvinyl-naphthalin, in deren Molekülen die Arylgruppen ebenfalls durch dreigliedrige aliphatische Ketten verknüpft sind, zeigen bei Raumtemperatur Fluoreszenzspektren mit sowohl Monomeren- als auch Excimerenkomponenten [39]. Bei 77 °K zeigt Polystyrol nur die monomere Komponente; demnach scheint eine Aktivierungsschwelle für die Bildung des Excimeren zu bestehen.

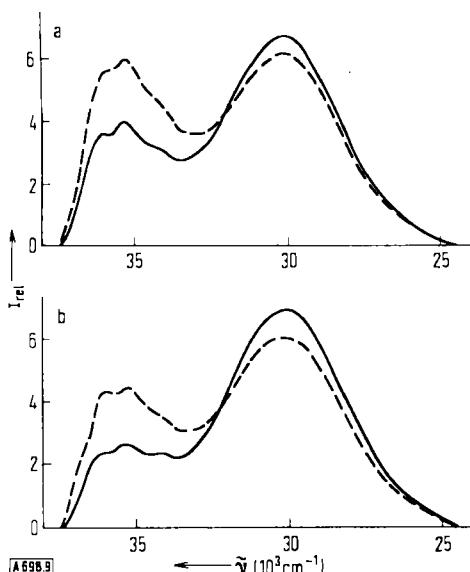


Abb. 9. Fluoreszenzspektren von 1,3-Diphenylpropan (a) und 1,3-Triphenylpentan (b) in Cyclohexan (—) und 1,4-Dioxan (---) (nach [38]).

Auch Nucleinsäuren sowie synthetische Di- und Polynucleotide besitzen trotz monomolekularer Absorptionsspektren Excimerenfluoreszenz [40].

In Paracyclophanen sind zwei Phenylengruppen durch Methylenketten in *p,p'*-Stellung verknüpft [39, 41, 42]. Von diesen zeigen (in Lösung bei Raumtemperatur) [4.4]-Paracyclophan im Fluoreszenzspektrum nur die Komponente des Excimeren, dagegen [4.5]- und [6.6]-Paracyclophan fast nur die des Monomeren; alle Verbindungen haben ein normales Absorptionsspektrum. [2.2]-Paracyclophan weist reine Excimerenfluoreszenz auf, aber auch ein gegenüber seinen Homologen verändertes Absorptionsspektrum. Offenbar sind in diesem Fall bereits im nicht-angeregten Zustand die beiden Phenylengruppen auf einen Abstand genähert, der wesentlich geringer ist als der normale Berührungsabstand frei beweglicher Gruppen.

[39] M. T. Vala, J. Haebig u. St. A. Rice, J. chem. Physics 43, 886 (1965).

[40] J. Eisinger, M. Guéron, R. G. Schulman u. T. Yamane, Proc. nat. Acad. Sci. USA, 55, 1015 (1966).

[41] A. Ron u. A. Schnepp, J. chem. Physics 37, 2540 (1962).

[42] A. Ron u. A. Schnepp, J. chem. Physics 44, 19 (1966).

## 6. Excimerenfluoreszenz in Kristallen und stabilen Aggregaten

Die Fluoreszenz des kristallisierten Pyrens ist blau und strukturlos, ihr Maximum (4600 Å) kaum verschieden von dem der langwelligeren Komponente in Lösung (4760–4780 Å). Auch hier sind Excimere die Träger der Fluoreszenz. Ferguson [43] wies schon darauf hin, daß im Kristallgitter von Pyren die Moleküle sandwichartig paarweise parallel mit einem Abstand von 3.53 Å [44] angeordnet sind. Nach Stevens [45] besteht ein allgemeiner Zusammenhang zwischen Fluoreszenz und Kristallstruktur aromatischer Verbindungen. Naphthalin, Anthracen, Phenanthren und andere „gestreckte“ Moleküle bevorzugen Strukturen eines sogenannten A-Typus, in welchen die Nachbarmoleküle nahezu senkrecht zueinander orientiert sind. Die Fluoreszenzspektren solcher Kristalle sind von denjenigen verdünnter Lösungen nicht sehr verschieden und können als Monomerenspektren betrachtet werden. „Scheibenförmige“ Moleküle bevorzugen dagegen Strukturen eines B-Typus, bei dem die Moleküle entweder wie bei Pyren, Benzo[ghi]perylene und Perylen ( $\alpha$ -Form) *paarweise* oder wie bei Perylen ( $\beta$ -Form), Coronen, Ovalen und Benzo[b]pyren (monokline Form) *stapelweise* im Kristallgitter angeordnet sind. Excimerenfluoreszenz tritt nur bei Kristallen vom B-Typus auf, in deren Gittern benachbarte Moleküle ähnliche Anordnung haben wie im Excimeren. Daß diese Anordnung keineswegs die gleiche ist, folgt aus den Absorptionsspektren der Kristalle vom B-Typus, die – von der geringen Davydov-Aufspaltung abgesehen – den Lösungsspektren sehr ähnlich sind. Offenbar bildet sich auch in diesen Kristallen die Konfiguration des Excimeren erst nach Lichtabsorption unter weiterer Annäherung zweier bereits vorher benachbarter Moleküle aus. Die Beobachtung, daß  $\alpha$ -Perylen bei sehr tiefer Temperatur keine Excimerenfluoreszenz mehr zeigt [46], könnte durch Einfrieren dieser Konfigurationsänderung gedeutet werden.

Bei zahlreichen kristallisierten Aromaten, die in Übereinstimmung mit ihrem Gittertypus Monomerenfluoreszenz haben, geht diese unter hohem Druck (10 bei 50 kbar) in eine strukturlose, längerwellige Bande über. Solche Druckumschläge der Fluoreszenz sind bei Kristallen von Naphthalin [47–49], Anthracen [48–50], Phenanthren [49], Benz[a]anthracen [50], Chrysene [50] und Naphtacen [51] festgestellt worden. Zumeist wird die langwellige Bande als Excimerenfluoreszenz gedeutet, obwohl die Rotverschiebung gegenüber der Monomerenemission nicht in allen Fällen so groß wie in Lösung ist. Bei Kristallen von

[43] J. Ferguson, J. chem. Physics 28, 765 (1958).

[44] A. Camerman u. J. Trotter, Acta crystallogr. 18, 636 (1965).

[45] B. Stevens, Spectrochim. Acta 18, 439 (1962).

[46] J. Tanaka, Bull. chem. Soc. Japan 36, 1237 (1963).

[47] R. Schnaitmann u. H. C. Wolf, Z. Naturforsch. 20a, 76 (1965).

[48] P. F. Jones u. M. Nicol, J. chem. Physics 43, 3759 (1965).

[49] P. F. Jones u. M. Nicol, J. chem. Physics 48, 5440 (1968).

[50] H. W. Offen, J. chem. Physics 44, 699 (1966).

[51] T. T. Nakashima u. H. W. Offen, J. chem. Physics 48, 4817 (1968).

Pyren<sup>[52]</sup> und  $\alpha$ -Perylen<sup>[53]</sup>, die bereits bei Normaldruck Excimerenfluoreszenz haben, wandert diese bei Druckerhöhung zu noch längeren Wellen.

Manche Beobachtungen sprechen dafür, daß die Excimerenemission bevorzugt von Gitterfehlstellen ausgeht, die als „traps“ die zunächst im Gitter delokalisierte Anregungsenergie einfangen. Bei Mikrokristallen von Pyren ist neben der Excimerenfluoreszenz eine schwache Monomerenkomponente vorhanden, die auf Oberflächendefekte zurückgeführt wird<sup>[54]</sup>. Bei Kristallen, die erst unter hohem Druck excimer emittieren, ist die Umwandlung der Fluoreszenz häufig irreversibel; nach Rückkehr zum Normaldruck hat das Spektrum noch eine Excimerenkomponente, die erst nach längerer Zeit oder nach Temperaturbehandlung („annealing“) verschwindet. Der Grad der Reversibilität scheint sowohl von der Kristallgröße als auch von der unter erhöhtem Druck vorgenommenen Bestrahlung abzuhängen<sup>[49]</sup>. Der Extremfall eines fehlgeordneten Gitters liegt bei Festkörpern mit amorpher Struktur vor, die man bei organischen Stoffen durch Aufdampfen bei tiefer Temperatur erhält. In dieser Weise bei  $-70^{\circ}\text{C}$  hergestellte Schichten von Anthracen zeigen Excimerenfluoreszenz, die sich nach erfolgter Kristallisation in Monomerenfluoreszenz umwandelt<sup>[55, 56]</sup>.

Nach diesen Befunden scheint die Bildung der Excimeren weniger eine Angelegenheit des ganzen Kristalls als vielmehr eine der darin enthaltenen Paare von Nachbarmolekülen mit parallelen Molekülebenen zu sein. Man sollte daher auch von *einzelnen* Molekülpaaaren ähnlicher Konfiguration Excimerenfluoreszenz erwarten. Solche „Sandwich-Dimere“ lassen sich nach *Ferguson* aus unterkühlten Lösungen der Aromaten in glasig erstarrenden Lösungsmitteln durch kontrolliertes Erwärmen und Wiederabkühlen erzeugen<sup>[57]</sup>, bei Anthracen und einigen seiner Derivate auch durch photolytische Zersetzung der stabilen Photodimeren<sup>[58]</sup>. Mit der Methode des kontrollierten Erwärmens bekommt man Sandwich-Dimere von Pyren<sup>[57]</sup> und Perylen<sup>[59]</sup>, deren Absorptions- und Fluoresenzspektren von denjenigen der monomeren Verbindungen sehr verschieden, denjenigen der Kristalle hingegen ähnlich sind. Daraus folgt, daß auch diese Sandwich-Dimere erst nach noch weiterer Annäherung der beiden Molekülebenen emittieren.

Mit der einen oder anderen Methode sind auch Sandwich-Dimere von 9- und 9,10-disubstituierten Anthracenen erhalten worden<sup>[60, 61]</sup>, die ebenfalls excimer fluoreszieren. Besonders interessant sind die Dimeren von Anthracen selbst, das sowohl in Lösung als auch in kristallisiertem Zustand

[52] H. W. Offen u. R. R. Eliason, J. chem. Physics 43, 4096 (1965).  
[53] H. W. Offen u. R. A. Beardslee, J. chem. Physics 48, 3584 (1968).

[54] J. B. Birks, A. A. Kazzaz u. T. A. King, Proc. Roy. Soc. (London) A 291, 556 (1966).

[55] H.-H. Perkampus u. L. Pohl, Z. physik. Chem. N.F. 39, 397 (1963).

[56] H.-H. Perkampus u. L. Pohl, Z. physik. Chem. N.F. 40, 162 (1964); H.-H. Perkampus u. K. Kortüm, ibid. 54, 73 (1967).

[57] J. Ferguson, J. chem. Physics 43, 306 (1965).

[58] E. A. Chandross, J. chem. Physics 43, 4175 (1965).

[59] J. Ferguson, J. chem. Physics 44, 2677 (1966).

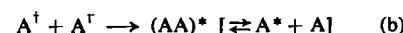
[60] E. A. Chandross u. J. Ferguson, J. chem. Physics 45, 397 (1966).

[61] E. A. Chandross u. J. Ferguson, J. chem. Physics 45, 3554 (1966).

entsprechend seinem Kristalltypus A nur monomer fluoresziert. Durch kontrolliertes Erwärmen und durch Photolyse von Dianthracen entstehen verschiedene Dimere, von denen das erste Monomeren-, das zweite Excimerenfluoreszenz zeigt<sup>[62]</sup>. Aus den Absorptionsspektren läßt sich schließen, daß nur letzteres eine Sandwich-Konfiguration hat, während im anderen die Molekülebenen um etwa  $55^{\circ}$  gegeneinander geneigt sind. Auch in den Fluoreszenzabklingzeiten bei  $77^{\circ}\text{K}$  bestehen drastische Unterschiede zwischen Sandwich-Dimeren ( $\approx 200\text{ ns}$ ) und  $55^{\circ}$ -Dimeren ( $\approx 10\text{ ns}$ )<sup>[63]</sup>. Aus Fluoreszenzabklingzeiten ist abgeleitet worden, daß in deformierten Anthracenkristallen Gitterfehler von der Art des  $55^{\circ}$ -Dimeren vorliegen<sup>[64]</sup>.

## 7. Excimere aus Triplettzuständen oder Radikalen

Excimere werden nicht nur durch Vereinigung eines singulett-angeregten und eines nicht-angeregten Monomeren gebildet (Schema (a)). Ein zweiter Entstehungsweg ist der über zwei Monomere in metastabilen Triplettzuständen (zur Unterscheidung von Singulett-Anregungszuständen (\*) mit ( $\dagger$ ) bezeichnet):



Zur Erzeugung eines Singulett-Excimeren addieren die beiden Triplett-Moleküle ihre Anregungsenergien, die einzeln dazu nicht ausreichen.

Ein nach Schema (b) gebildetes Excimeres sollte sich im Spektrum der „verzögerten Fluoreszenz“ bemerkbar machen, d.h. einer Emission mit dem Spektrum der Fluoreszenz, die – durch die Verweilzeit im Triplettzustand bedingt – eine längere Abklingdauer hat.

Den ersten Hinweis auf den Prozeß (b) gab eine Beobachtung von *Stevens* und *Hutton*, daß nach Blitzanregung die Excimerenfluoreszenz von Pyren in Lösung noch nach Millisekunden nachweisbar ist<sup>[2]</sup>. Später fanden *Parker* und *Hatchard*<sup>[65]</sup>, daß es sich um eine der normalen Fluoreszenz überlagerte, langsam abklingende Komponente geringer Intensität handelt, die dem Quadrat der Erregungsintensität proportional ist. Diese *biphotonische* Natur des Prozesses führte zu dessen Interpretation durch das Reaktionsschema (b).

Auch bei verzögter Fluoreszenz erscheint neben dem Spektrum des Excimeren noch das des Monomeren; ihr Verhältnis ist von Konzentration und Temperatur qualitativ ähnlich, aber quantitativ anders abhängig als bei der nicht-verzögerten Fluoreszenz<sup>[66–68]</sup>. Bei hoher Temperatur entsteht hier ebenfalls das angeregte Monomere – wie in (b) angedeutet – durch Dissoziation des Excimeren, wobei aber die unvollständige Einstellung des Gleichgewichts zu einem höheren Anteil der Excimerenkomponente im Spektrum führt. Außerdem kann das singulett-angeregte Monomere unmittelbar durch einen Energieüber-

[62] E. A. Chandross, J. Ferguson u. E. G. McRae, J. chem. Physics 45, 3546 (1966).

[63] N. Mataga, Y. Torihashi u. Y. Ota, Chem. Physics Letters 1, 385 (1967).

[64] P. E. Fielding u. R. C. Jarnagin, J. chem. Physics 47, 247 (1967).

[65] C. A. Parker u. C. G. Hatchard, Nature (London) 190, 165 (1961).

[66] C. A. Parker, Nature (London) 200, 331 (1963).

[67] F. Dupuy u. Y. Rousset, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 261, 3075 (1965).

[68] T. Azumi u. S. P. McGlynn, J. chem. Physics 39, 3533 (1963).

gangsprozeß zwischen den beiden getrennten Triplett-Molekülen entstehen [69]:



Bei niedriger Temperatur und entsprechend hoher Lösungsmittelviskosität überwiegt der Prozeß (b') und damit die Monomerenkomponente auch in der verzögerten Fluoreszenz. Dieser Prozeß verläuft unter Austausch von Elektronen zwischen den beiden Molekülen und daher nur über geringe Abstände. Er verlangt aber eine weniger starke Annäherung als die Bildung des Excimeren nach (b). Deshalb überwiegt er bei niedriger Temperatur und hoher Lösungsmittelzähigkeit, wo denn auch in verzögterer Fluoreszenz allein die Komponente des Monomeren auftritt.

Die nebeneinander verlaufenden Prozesse (b) und (b') werden im sogenannten Parker-Stevens-Mechanismus der verzögerten Fluoreszenz zusammengefaßt. Ein davon abweichender Mechanismus, nach dem Excimeres und singulett-angeregtes Monomeres über einen intermediären höheren Anregungszustand des Excimeren entstehen sollen, ist von Birks [70-72] formuliert und von anderen Autoren diskutiert worden [73-75].

Außer bei Pyren wurde eine Excimerenkomponente in der verzögerten Fluoreszenz bei Lösungen von Naphthalin [76], Benzo[b]pyren [66], Benz[a]anthracen [71] und Phenanthren [77] gefunden. Wie in der unverzögerten Fluoreszenz ist auch in der verzögerten das Auftreten der Excimerenkomponente bei weniger fest gebundenen Excimeren auf einen engen Temperaturbereich beschränkt, in dem zwar die Annäherung der Triplet-Moleküle hinreichend rasch, aber die Dissoziation des Excimeren noch nicht zu stark ist.

Statt durch Elektronenaustausch zwischen zwei Molekülen in Triplettzuständen sollte ein Excimeres auch durch Übergang eines Elektrons zwischen Radikalanion und Radikalkation (beide in nicht-angeregten Zuständen) entstehen können:



Die Emission des Excimeren erscheint dann als Chemolumineszenz. Mit Anion- und Kationradikalen, die durch Wechselstromelektrolyse unter potentiostatischen Bedingungen erzeugt wurden, haben Chandross, Longworth und Visco [78] Chemoluminesenzspektren erhalten, die bei mehreren aromatischen Kohlenwasserstoffen neben einer Monomeren- auch eine Excimerenkomponente haben. Eine spätere quantitative

[69] J. Tanaka, C. Tanaka, E. Hutton u. B. Stevens, Nature (London) 198, 1192 (1963).

[70] J. B. Birks, J. chem. Physics 67, 1299 (1963).

[71] J. B. Birks, G. F. Moore u. I. H. Munroe, Spectrochim. Acta 22, 323 (1966).

[72] J. B. Birks, Physics Letters 24 A, 479 (1967).

[73] C. A. Parker in A. B. Zhdan: The Triplet State. Cambridge University Press, London 1967, S. 353.

[74] C. A. Parker, Spectrochim. Acta 22, 1677 (1967).

[75] K. Razi Nagvi, Chem. Physics Letters 1, 561 (1968); B. Stevens u. M. I. Ban, Molecular Crystals 4, 173 (1968).

[76] C. A. Parker, Spectrochim. Acta 19, 989 (1963).

[77] T. Azumi u. S. P. McGlynn, J. chem. Physics 41, 3131 (1964).

[78] E. A. Chandross, J. W. Longworth u. R. E. Visco, J. Amer. chem. Soc. 87, 3259 (1965).

Untersuchung über die Konzentrationsabhängigkeit beider Komponenten an 9,10-Dimethylanthracen in Dimethylformamid bestätigt Reaktionsschema (c), obwohl die Beteiligung anderer Prozesse nicht ausgeschlossen werden kann [79].

## 8. Unsymmetrische Excimere

Ebenso wie es zwischen verschiedenartigen Molekülen stabile Assoziate und Komplexe gibt, sollten zwischen ihnen auch Excimere möglich sein. Die Existenz und Stabilität unsymmetrischer Excimerer, deren Komponenten sich in Anregungsenergien, Ionisierungspotentialen oder Elektronenaffinitäten unterscheiden, ist für die Frage nach der Natur der Bindung zwischen den Komponenten wichtig.

Im Falle aromatischer Verbindungen sehr ähnlicher Konstitution, die sich z.B. nur in der Stellung der Alkylsubstituenten unterscheiden, sollten in Mischlösungen neben symmetrischen auch unsymmetrische oder gemischte Excimere mit allerdings schwierig unterscheidbaren unstrukturierten Fluoreszenzspektren gebildet werden. Durch spezifische Anregung einer Komponente oder durch Messung der gesamten Fluoreszenz der Excimeren in Abhängigkeit von der Zusammensetzung gelang der Nachweis solcher gemischter Excimerer, z.B. zwischen Anthracen und 9-Alkyl- oder 9,10-Dialkylanthracenen [80, 81], zwischen Pyren und 1-Methylpyren [82, 83] und in ähnlichen Systemen. Auch die Bildungsenthalpien gemischter Excimere konnten ermittelt werden [84]. Die Bildung und anschließende rasche Dissoziation gemischter Excimerer ist auch ein Mechanismus zur Übertragung der Anregungsenergie von einer Komponente zur anderen. Eine nicht oder schwach fluoreszierende Komponente kann so die Fluoreszenz der anderen löschen, wie dies für 9,10-Dialkylanthracene durch 9-Brom- oder 9-Acetyl-anthracene beobachtet wurde [85-87]. Das gemischte Excimere von Anthracen und 9,10-Diphenylanthracen ist auch in verzögterer Fluoreszenz nachweisbar; es wird also auch nach (b) aus den Triplettzuständen der beiden Partner gebildet [88].

Weniger selbstverständlich ist die Bildung unsymmetrischer Excimerer zwischen Molekülen aromatischer Verbindungen mit sehr verschiedenen Anregungsenergien. Untersuchungen an Mischkristallen von Perylen

[79] C. A. Parker u. G. D. Short, Trans. Faraday Soc. 63, 2618 (1967); L.A. Faulkner u. A. J. Bard, J. Amer. chem. Soc. 90, 6284 (1968).

[80] T. M. Vember u. A. S. Cherkasov, Optika i Spektroskopija 6, 232 (1959); Optics and Spectroscopy 6, 148 (1959).

[81] I. E. Obyknovennaya u. A. S. Cherkasov, Optika i Spektroskopija 22, 317 (1967); Optics and Spectroscopy 22, 172 (1967).

[82] J. B. Birks u. L. G. Christophorou, Nature (London) 186, 33 (1962).

[83] B. K. Selinger, Nature (London) 203, 1062 (1964).

[84] I. E. Obyknovennaya u. A. S. Cherkasov, Optika i Spektroskopija 24, 46 (1968); Optics and Spectroscopy 24, 22 (1968).

[85] T. M. Vember, Optika i Spektroskopija 20, 347 (1966); Optics and Spectroscopy 20, 188 (1966).

[86] N. F. Neznaiko, I. E. Obyknovennaya u. A. S. Cherkasov, Optika i Spektroskopija 21, 45 (1966); Optics and Spectroscopy 21, 23 (1966).

[87] N. F. Neznaiko, I. E. Obyknovennaya u. A. S. Cherkasov, Optika i Spektroskopija 22, 752 (1967); Optics and Spectroscopy 22, 410 (1967).

[88] C. A. Parker u. T. A. Joyce, Chem. Commun. 1967, 1138.

in Pyren<sup>[89]</sup> und an Mischlösungen beider Verbindungen in einem fluiden Lösungsmittel<sup>[90]</sup> haben zwar beträchtliche Veränderungen der Fluoreszenzspektren, jedoch keine Excimerenbande erkennen lassen.

Günstigere Bedingungen für die Bildung unsymmetrischer Excimerer bestehen zwischen Molekülen mit sehr verschiedenen Ionisierungspotentialen und Elektronenaffinitäten. Solche Paare neigen zur Bildung von *Elektronen - Donor - Acceptor - Komplexen*<sup>[91]</sup> (EDA- oder Charge-transfer-Komplexen) im festen Zustand oder auch in Lösung, die an breiten strukturlosen Absorptionsbanden zusätzlich zu denen der Komponenten erkennbar sind. Neben derartigen stabilen Komplexen kennt man jetzt auch andere, die nur im fluoreszierenden Anregungszustand existieren. So wird z. B. die Fluoreszenz von Pyren (Acceptor) in verdünnter benzolischer Lösung bei Zugabe von Dimethylanilin (Donor) durch eine strukturlose, längerwellige Komponente verdrängt<sup>[92,93]</sup>. Da diese Erscheinung der Excimerenbildung analog ist<sup>[94-96,96a]</sup>, kann man von *heteropolaren* Excimeren oder *Hetero*-Excimeren sprechen<sup>[97]</sup>. Der Fluoreszenzumschlag steht dabei zu der bekannten Fluoreszenzlösung durch nicht-absorbierende Fremdstoffe in gleicher Beziehung wie der Konzentrationsumschlag zur Konzentrationslösung.

Hetero-Excimere sind mit zahlreichen aromatischen Kohlenwasserstoffen als Acceptoren und mehreren aromatischen Aminen als Donoren in unpolaren Lösungsmitteln nachgewiesen worden<sup>[95,96]</sup>. Die Excimerenbande liegt bei umso längeren Wellen, je größer die Elektronenaffinität des Acceptors und je geringer das Ionisierungspotential des Donors ist. Für den gleichen Donor resultiert eine lineare Beziehung zwischen der Wellenzahl des Bandenmaximums und der Elektronenaffinität oder dem Reduktionspotential des Acceptors<sup>[98]</sup>. In der Mehrzahl der untersuchten Fälle ist der Acceptor die längerwellig absorbierende Komponente mit der geringeren Anregungsenergie, doch tritt auch der entgegengesetzte Fall auf<sup>[99]</sup>. Die Fluoreszenz eines Hetero-Tripel-Komplexes ist ebenfalls festgestellt worden<sup>[100]</sup>. Unspezifische Lösungsmittelwirkungen können allerdings zu ähnlichen spektralen Effekten wie die Bildung von Hetero-Excimeren führen<sup>[101]</sup> und eine solche vortäuschen.

[89] R. M. Hochstrasser, J. chem. Physics 36, 1098 (1962).

[90] K. Kawaoka u. D. R. Kearns, J. chem. Physics 45, 147 (1966).  
[91] G. Briegleb: Elektronen - Donator - Akzeptor - Komplexe. Springer, Berlin 1961.

[92] H. Leonhard u. A. Weller in H. P. Kallmann u. G. Marmor Spruch: Luminescence of Organic and Inorganic Materials. Wiley, New York 1962.

[93] H. Leonhard u. A. Weller, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 67, 791 (1963).

[94] N. Mataga, T. Okada u. K. Ezumi, Molecular Physics 10, 203 (1966).

[95] N. Mataga, K. Ezumi u. T. Okada, Molecular Physics 10, 201 (1966).

[96] N. Mataga u. K. Ezumi, Bull. chem. Soc. Japan 40, 1355 (1967).

[96a] H. Beens u. A. Weller, Acta physica polon. 34, 593 (1968).

[97] N. Mataga, T. Okada u. H. Oohari, Bull. chem. Soc. Japan 39, 2563 (1966).

[98] H. Knibbe, D. Rehm u. A. Weller, Z. physik. Chem. N.F. 56, 95 (1967).

[99] H. Knibbe u. A. Weller, Z. physik. Chem. N.F. 56, 99 (1967).

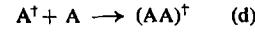
[100] H. Beens u. A. Weller, Chem. Physics Letters 2, 140 (1968).

[101] M. S. Walker, T. W. Bednar u. R. Lumry, J. chem. Physics 45, 3455 (1966).

Im Gegensatz zur Fluoreszenz symmetrischer Excimerer ist die der Hetero-Excimeren wesentlich lösungsmittelabhängig. Ihr Spektrum verlagert sich mit zunehmender Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels zu längeren Wellen, wie dies bei der polaren Natur eines Hetero-Excimeren zu erwarten ist<sup>[94, 102, 103]</sup>. Dabei verringern sich Fluoreszenzausbeute und -abklingzeit, was durch eine Lösungsmittelabhängigkeit der Elektronenstruktur des Excimeren<sup>[104]</sup> oder seiner Bildungs- und Zerfallsreaktion zu deuten ist<sup>[105]</sup>.

## 9. Triplet-Excimere

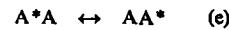
Von besonderem theoretischem Interesse ist die Frage, ob Moleküle in metastabilen Triplettzuständen mit solchen in Singulett-Grundzuständen Triplett-Excimere bilden:



Diese sollten als eine zusätzliche Komponente im Phosphoreszenzspektrum erscheinen, deren Eigenschaften denen der Excimerenkomponente im Fluoreszenzspektrum analog sind. Diffuse Bereiche in den Tieftemperatur-Phosphoreszenzspektren einiger Halogenbenzole im kristallisierten Zustand<sup>[106]</sup> und gelöst in organischen Gläsern<sup>[107]</sup> sind so gedeutet worden. Der deutlichste Hinweis auf die Existenz von Triplett-Excimeren ist an alkoholischen Lösungen von Naphthalin gefunden worden, wo in einem engen Temperaturbereich um 180°K eine der Monomerenphosphoreszenz überlagerte Komponente auftritt<sup>[108]</sup>.

## 10. Bindungszustand der Excimeren

Um den Zustand eines symmetrischen Singulett-Excimeren zu beschreiben, liegt es nahe, ein Resonanzhybrid mit gleichmäßiger Verteilung der Anregungsenergie auf beide Komponenten in der Art einer Mesomerie zu formulieren:



Als Ursache der Stabilität des Pyren-Excimeren wurde von uns zunächst die Anregungs- (oder Excitonen-)Resonanz zwischen den beiden Konfigurationen in Formel (e) angenommen<sup>[1]</sup>. Größere Stabilität ist dann zu erwarten, wenn der Zustand des Excimeren nicht aus dem niedrigsten Zustand  ${}^1L_b$  (77 kcal/mol) des Monomeren, sondern aus dem nur wenig darüber liegenden Zustand  ${}^1L_a$  (86 kcal/mol) hervorgeht, der eine sehr hohe Oszillatorkonstante aufweist.

[102] N. Mataga, T. Okada u. N. Yamamoto, Bull. chem. Soc. Japan 39, 2562 (1966).

[103] H. Beens, H. Knibbe u. A. Weller, J. chem. Physics 47, 1183 (1967).

[104] N. Mataga, T. Okada u. N. Yamamoto, Chem. Physics Letters 1, 119 (1967); T. Okada, H. Matsui, H. Oohara, H. Matsumoto u. N. Mataga, J. chem. Physics 49, 4717 (1968).

[105] H. Knibbe, K. Röllig, F. P. Schäfer u. A. Weller, J. chem. Physics 47, 1184 (1967); H. Knibbe, D. Rehm u. A. Weller, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 72, 257 (1968); W. R. Ware u. H. P. Richter, J. chem. Physics 48, 1595 (1968).

[106] G. Castro u. R. M. Hochstrasser, J. chem. Physics 45, 4352 (1966).

[107] E. C. Lim u. S. K. Chakrabarti, Molecular Physics 13, 293 (1967).

[108] J. Langelaar, R. P. H. Retschnick, A. M. F. Lambooy u. G. J. Hoyink, Chem. Physics Letters 1, 609 (1968); J. Langelaar, Dissertation, Universität Amsterdam 1969.

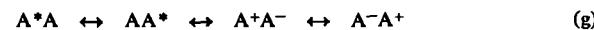
stärke ( $f = 0.35$ ) besitzt [109, 110]. Sogar noch energiereichere Zustände sind in Betracht gezogen worden [110a]. Eine zweite Hypothese für den Zustand des Excimeren wurde von Ferguson [43] aufgestellt, der ihn als Ladungsübergangs-(Charge-transfer-)Zustand interpretierte. Für ein symmetrisches Excimeres ist so ebenfalls ein Resonanzhybrid zu formulieren:



Die Energie des Excimeren sollte hiernach von der Differenz zwischen Ionisierungspotential und Elektronenaffinität des Monomeren abhängen. Es besteht eine gute Korrelation zwischen dieser Differenz und der Lage der Excimerenemission [77, 111]; da aber auch die Korrelation zur Lage des  ${}^1L_a$ -Zustandes nicht schlechter ist [112], kann so keine Entscheidung für eine der beiden Hypothesen getroffen werden.

Die ersten quantitativen valenztheoretischen Rechnungen über den Zustand von Excimeren aus parallel orientierten Molekülen von Naphthalin, Pyren u. a. wurden von Konijnenberg [113] und von Murrell und Tanaka [114] mit der semiempirischen PPP-Methode durchgeführt. Die Rechnungen ergaben, daß mit annehmbaren Werten der darin eingehenden Parameter – insbesondere des Abstandes der beiden Moleküle im Excimeren – die Lage der Excimerenbanden nur unter Berücksichtigung von Anregungs- und Ladungsresonanz wiedergegeben werden kann.

Dies entspricht einer gegenüber (e) oder (f) erweiterten Formulierung des Excimerenzustandes als Resonanzhybrid:



Von Fall zu Fall können entweder die polaren oder die unpolaren Zustände das größere Gewicht besitzen. Auch unsymmetrische oder Hetero-Excimere sind entsprechend (g) zu formulieren.

Valenztheoretische Berechnungen wurden außer für die Excimeren von Naphthalin und Pyren auch für die von Anthracen und Perylen angestellt [114, 115]; neben hochsymmetrischen Sandwich-Konfigurationen ( $D_{2h}$ ) wurden auch solche niedrigerer Symmetrie diskutiert [116, 117]. Analoge Rechnungen für das Benzol-Excimere, dessen Behandlung die Paracyclophane einschließt, sind ebenfalls für Konfigurationen niedriger Symmetrie durchgeführt worden [118–120].

[109] G. J. Hoijink, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 64, 156 (1960).

[110] Th. Förster, Pure appl. Chem. 4, 121 (1962).

[110a] J. B. Birks, Chem. Physics Letters I, 304 (1967).

[111] M. A. Slifkin, Nature (London) 200, 766 (1963).

[112] A. K. Chandra u. E. C. Lim, J. chem. Physics 48, 2589 (1968).

[113] E. Konijnenberg, Dissertation, Freie Universität Amsterdam 1963.

[114] J. N. Murrell u. J. Tanaka, Molecular Physics 7, 363 (1964).

[115] T. Azumi, A. T. Armstrong u. S. P. McGlynn, J. chem. Physics 41, 3839 (1964).

[116] T. Azumi u. S. P. McGlynn, J. chem. Physics 42, 1675 (1965).

[117] T. Azumi u. H. Azumi, Bull. chem. Soc. Japan 39, 1829, 2317 (1966).

[118] J. Koutecký u. J. Paldus, Collect. czechoslov. chem. Commun. 27, 599 (1962).

[119] J. Paldus, Collect. czechoslov. chem. Commun. 28, 2667 (1963).

[120] M. T. Vala jr., I. H. Hillier, St. A. Rice u. J. Jortner, J. chem. Physics 44, 23 (1966); F. J. Smith, A. T. Armstrong u. S. P. McGlynn, ibid 44, 442 (1966).

Außer der PPP-Methode wurden auch einfache und weniger konventionelle semiempirische Methoden angewendet, darunter solche mit Orbitalen, die sich über das ganze Excimere erstrecken [112, 121].

Die Mehrzahl der Rechnungen ergibt nur die Energiedifferenz zwischen dem Excimeren und dem zugehörigen nicht-angeregten Zustand für die angenommene Konfiguration. Diese selbst – vor allem der Gleichgewichtsabstand beider Molekülebenen im Excimeren – kann nur aus der Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentellen Werten für die Lage der Excimerenbande hergeleitet werden. In allen Fällen wurden dabei Werte zwischen 3.0 und 3.6 Å erhalten.

Valenztheoretische Berechnungen der eigentlichen Energiezustände, also der Potentialflächen des Excimeren und der zugehörigen nicht-angeregten Konfiguration des Grundzustandes, sind nur an wenigen Beispielen mit vereinfachten semiempirischen Methoden vorgenommen worden, so für Benzol [122] und Naphthalin [123]. Aus der Potentialfläche des instabilen Grundzustandes des Benzol-Excimeren wurden auch dessen Spektren berechnet [124].

## 11. Excimere als Intermediärprodukte bei photochemischen Reaktionen und photophysikalischen Prozessen

Photochemische Reaktionen sind, von trivialen Ausnahmen abgesehen, chemische Reaktionen aus angeregten Elektronenzuständen. Excimere treten als Zwischenstufen bei photochemischen Dimerisierungsreaktionen auf, bei denen ein angeregtes mit einem nicht-angeregten Molekül ein stabiles Dimeres mit Hauptvalenz-Verknüpfung der Komponenten bildet. Das bekannteste Beispiel ist die Photodimerisierung von Anthracen zu Dianthracen. Für diese Reaktion, die aus dem angeregten Singulettzustand erfolgt [125, 126], wurde ein Verlauf über ein elektronenangeregtes Assoziat angenommen [127, 128], welches dann später mit dem Excimeren identifiziert werden konnte [126, 129]. Die Photoreaktion ist auch der Grund für die Konzentrationslöschung der Fluoreszenz bei Raumtemperatur; das Excimere wandelt sich, statt zu emittieren, in das stabile Photodimere um. Bei tiefer Temperatur [55, 56] oder bei Anwesenheit raumerfüllender Substituenten [62, 129] in 9- oder 10-Stellung wird diese Umwandlung unterdrückt, so daß Excimerenfluoreszenz auftritt.

[121] T. Azumi u. H. Azumi, Bull. chem. Soc. Japan 40, 279 (1967).

[122] D. B. Chestnut, C. J. Fritchie u. H. E. Simmons, J. chem. Physics 42, 1127 (1965).

[123] B. N. Srinivasan, J. V. Russell u. S. P. McGlynn, J. chem. Physics 48, 1931 (1968).

[124] L. Glass, I. H. Hillier u. St. A. Rice, J. chem. Physics 45, 3886 (1966).

[125] E. J. Bowen u. D. W. Tanner, Trans. Faraday Soc. 51, 475 (1955).

[126] A. S. Cherkasov u. T. M. Vember, Optika i Spektroskopija 6, 503 (1959); Optics and Spectroscopy 6, 318 (1959).

[127] M. Suzuki, Bull. chem. Soc. Japan 23, 120 (1950).

[128] Th. Förster, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 56, 716 (1952).

[129] J. B. Birks u. J. B. Aladekomo, Photochem. and Photobiol. 2, 415 (1963).

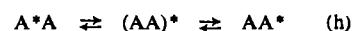
Daß die Photodimerisierungen von Naphthacen, Pentacen<sup>[130]</sup> oder 2-Alkoxyphthalinen<sup>[131, 132]</sup> über Excimere verlaufen, ist sehr wahrscheinlich. Von der (unsensibilisierten) Photodimerisierung von Acenaphthylen<sup>[133]</sup> weiß man, daß sie nach zwei verschiedenen Mechanismen abläuft, von denen der eine zum *syn*-, der andere zum *anti*-Dimeren führt. Ein für die Bildung des *syn*-Dimeren formulierter Mechanismus geht über das Excimere<sup>[134]</sup>.

Die Photodimerisierung von Thymin ist für die Biologie und besonders für die Genetik interessant, da sie an der Inaktivierung von Desoxyribonucleinsäure durch UV-Bestrahlung beteiligt ist. Auch hier ist die Teilnahme von Excimeren angenommen worden<sup>[135, 136]</sup>.

Ein wichtiger photophysikalischer Prozeß ist der intermolekulare Übergang von Elektronenanregungsenergie. Er spielt z. B. eine wesentliche Rolle bei der Funktion der heute viel benutzten flüssigen Szintillatoren. Diese bestehen aus einem aromatischen Lösungsmittel, meist Toluol, und einer darin gelösten langwellig fluoreszierenden Substanz wie 2,5-Diphenyloxazol (PPO). Ihre Wirkung beruht darauf, daß die zunächst im Lösungsmittel erzeugte Anregung auf die gelöste Substanz übertragen wird. Dies könnte als strahlungs-

- [130] J. B. Birks, J. H. Appleyard u. Rosalin Pope, Photochem. and Photobiol. 2, 493 (1963); R. B. Aust, W. H. Bentley u. H. G. Drickamer, J. chem. Physics 41, 1856 (1964).
- [131] M. Sterns u. B. K. Selinger, Austral. J. Chem. 21, 2131 (1968).
- [132] P. Wilairat u. B. Selinger, Austral. J. Chem. 21, 733 (1968).
- [133] R. Livingston u. Kei Sin Wei, J. physic. Chem. 71, 541, 548 (1967).
- [134] J. M. Hartmann, W. Hartmann u. G. O. Schenck, Chem. Ber. 100, 3146 (1967).
- [135] J. Elsinger u. A. A. Lamola, Biochem. biophysic. Res. Commun. 28, 558 (1967).
- [136] A. A. Lamola u. J. Eisinger, Proc. nat. Acad. Sci. USA 59, 46 (1968); A. A. Lamola, Photochem. and Photobiol. 7, 619 (1968).

loser Prozeß zwischen den Molekülen geschehen<sup>[137]</sup>. Da aber in Toluol und anderen üblichen Lösungsmitteln reversibel und rasch Excimere entstehen<sup>[138, 139]</sup>, sind auch Prozesse wie



zu berücksichtigen<sup>[140, 141]</sup>, die offensichtlich dem Grothusschen Protonenübertragungsprozeß analog sind.

Für die Suche nach neuen Szintillatorsystemen kann dieser Gesichtspunkt eine Rolle spielen<sup>[142]</sup>. Auch in Kristallen unter hohem Druck scheinen Excimere am Übergang elektronischer Anregung von Wirts- zu Gastmolekülen beteiligt zu sein<sup>[143]</sup>.

*Der Teil der im Vorherstehenden referierten Arbeiten, der am Institut des Verfassers durchgeführt worden ist, wurde durch Spenden des Fonds der Chemischen Industrie und durch Sachbeihilfen der Deutschen Forschungsgemeinschaft großzügig unterstützt. Beiden sei dafür gedankt.*

Eingegangen am 16. Januar 1969 [A 698]

- [137] R. Voltz, G. Laustriat u. A. Coche, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 257, 1473 (1963).
- [138] P. K. Ludwig u. C. D. Amata, J. chem. Physics 49, 326, 333 (1968).
- [139] J. Yguerabide, J. chem. Physics 49, 1026 (1968).
- [140] C. L. Braga, M. D. Lumb u. J. B. Birks, Trans. Faraday Soc. 62, 1830 (1966).
- [141] J. B. Birks u. J. C. Conte, Proc. Roy. Soc. (London) A 303, 85 (1968).
- [142] J. G. Carter u. L. G. Christophorou, J. chem. Physics 46, 1883 (1967).
- [143] P. F. Jones u. M. Nicol, J. chem. Physics 48, 5457 (1968).

## Die Chemie der Enoläther

Von F. Effenberger<sup>[\*]</sup>

Herrn Professor H. Bredereck zum 65. Geburtstag gewidmet

Enoläther (Vinyläther) stehen in ihrem Reaktionsverhalten zwischen Olefinen und Enaminen. In diesem Aufsatz wird eine Übersicht über die Reaktionen gegeben, die zu einer Bindungsknüpfung am  $\beta$ -C-Atom der Enoläther führen; unberücksichtigt bleiben dabei Polymerisationen und Additionen acider H-X-Verbindungen.

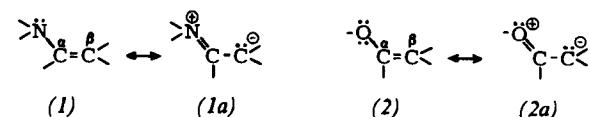
### 1. Einleitung

Enamine (1) haben in den letzten 15 Jahren große Bedeutung in der präparativen organischen Chemie erlangt<sup>[1]</sup>. Ihre Reaktivität gegenüber elektrophilen Agentien beruht auf der erhöhten Elektronendichte am  $\beta$ -C-Atom.

[\*] Doz. Dr. F. Effenberger  
Institut für Organische Chemie der Universität  
7000 Stuttgart, Azenbergstraße 14

[1] J. Szmuszkovicz, Advances org. Chem. 4, 1 (1963); J. A. West, J. chem. Educ. 40, 194 (1963); A. Hochrainer, Österr. Chemiker-Ztg. 66, 355 (1965); H. De Pooter, Meded. vlaamse chem. Veren. 4, 100 (1966); G. Laban u. R. Mayer, Z. Chem. 8, 165 (1968).

In den Enoläthern (2)<sup>[2]</sup>, ebenfalls reaktiven Derivaten von Ketonen und Aldehyden, ist die Elektronendichte am  $\beta$ -C-Atom zwar auch erhöht, jedoch weniger



stark als bei den Enaminen. Die Ammoniumstruktur (1a) ist energetisch günstiger als die Oxoniumstruktur (2a), so daß (1a) im Mesomeriegleichgewicht (1)↔(1a) stärker beteiligt ist als (2a) in (2)↔(2a).

[2] L. Knorr u. H. Hörllein, Ber. dtsch. chem. Ges. 39, 1409 (1906).