

Reversibler Austausch zwischen lokal angeregtem Fluorophor, Exciplex und Radikalionenpaar – ein neuer Magnetfeldeffekt**

Daniel R. Kattnig, Arnulf Rosspeintner und Günter Grampp*

Der Einfluss magnetischer Felder auf chemische Reaktionen ist mittlerweile wohlbekannt.^[1] Während sich viele der aktuellen Studien der Exciplexfluoreszenz zur Detektion der zugrunde liegenden (Radikalpaar-)Dynamik^[2] bedienen, sind Magnetfeldeffekte (MFE) auf den lokal angeregten Fluorophor bislang nur aus Triplett-Triplett-Annihilationsexperimenten^[3] sowie aus Radiolyse-^[4,5] und Elektrochemilumineszenzstudien^[6] bekannt.

Das hier vorgestellte Experiment umfasst das diffusionskontrollierte Fluoreszenzlöschen von photoangeregtem 9,10-Dimethylanthracen (A) durch *N,N*-Dimethylanilin (D). Der dabei entstehende Exciplex, ${}^1[D^{\delta+} A^{\delta-}]^*$, kann ein geminates Radikalionenpaar,^[1,3] ${}^1[2D^+ + {}^2A^-]$ (GRIP), bilden. Letzteres vermag sich diffusiv zu trennen und „wiederzufinden“ (siehe Abbildung 1). Wenn im Rahmen dieses Prozesses die Austauschwechselwirkung ausreichend abnimmt, erfolgt eine kohärente Umwandlung der Singulett-(S) und Triplettzustände (T), da diese dann nicht mehr Eigenzustände des Spin-Hamilton-Operators sind. Für das oben angeführte System wird die S-T-Mischung bei moderaten Feldstärken von der Hyperfeinwechselwirkung induziert. Der Effekt eines externen magnetischen Feldes besteht nun darin, die Entartung der drei Triplettzustände aufzuheben, woraus eine Verminderung der S-T_±-Umwandlung resultiert.^[1b,c,g] Die Folgen sind eine Vergrößerung der Singulettpopulation des GRIP und eine Verstärkung der verzögerten Exciplexemission. Das vorgeschlagene Energieniveaudiagramm weist grundlegende Übereinstimmungen mit dem von Gould und Farid für Kontaktionenpaare vorgeschlagenen auf.^[7]

Stationäre Fluoreszenzspektren wurden im Erdmagnetfeld, B_0 , und bei einem den MFE sättigenden Feld von $B_{\text{sat}} = 150$ mT in Propylacetat(PA)/Buttersäurenitril(BN)-Mischungen aufgenommen. Abbildung 2a zeigt den spektral aufgelösten MFE in einer Lösungsmittelmischung der Permittivität $\epsilon = 12.4$. Offensichtlich kann der MFE nicht ausschließlich dem Exciplex zugeschrieben werden, vielmehr erfasst er auch den Fluorophor. Tatsächlich kann das MFE-Spektrum ausgezeichnet in die beiden einzelnen spektralen Komponenten

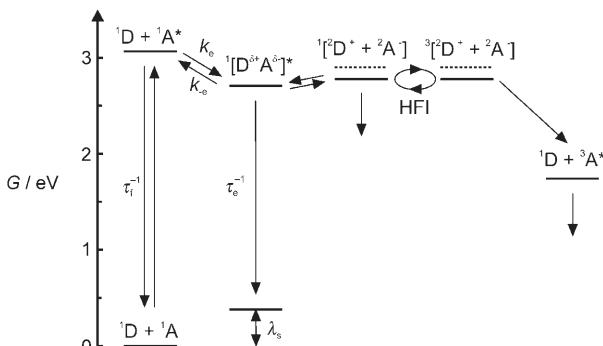


Abbildung 1. An der Entstehung des Magnetfeldeffekts auf den Fluorophor beteiligte Spezies und deren relative freie Enthalpien. A und D stehen für 9,10-Dimethylanthracen bzw. *N,N*-Dimethylanilin. Die gepunktete Linie bezieht sich, für den Fall des Radikalionenpaares, auf die Energie bei unendlichem Radikalabstand, die durchgezogene Linie entspricht der Energie des Kontaktionenpaares. Der T-T-Annihilationskanal sowie das Intersystem-Crossing des Fluorophors ($\Phi_{\text{ISC}} = 0.032$) und des Exciplex sind nicht explizit indiziert. Es wurde nur die Lösungsmittelreorganisationsenergie für die Abschätzung der freien Enthalpie des Exciplex herangezogen, welche somit eine untere Grenze darstellt. Um den experimentellen Befunden gerecht zu werden, wurde das Reaktionsdiagramm um den reversiblen Löschkanal erweitert. HFI: Hyperfeinwechselwirkung.

zerlegt werden. Abbildung 2b gibt die Größe des MFE, $\chi = I(B_{\text{sat}})/I(B_0) - 1$, wieder. Im Folgenden verwenden wir die Bezeichnungen χ_E und χ_F für die Effekte auf den Exciplex bzw. den Fluorophor. Für den abgebildeten Fall betragen die Effekte $\chi_E = 5.7\%$ und $\chi_F = 1.1\%$.

In Anbetracht dieses Befundes stellt sich die Frage nach dem Ursprung des MFE des Fluorophors. Sowohl T-T-Annihilation (verzögerte Fluoreszenz vom P-Typ) als auch die thermische Wiederbevölkerung ausgehend vom T-Zustand (E-Typ) wurden von uns ausgeschlossen.^[8] Letztere verbietet sich in Anbetracht der großen Energiedifferenz zwischen den angeregten S- und T-Zuständen ($\Delta G_{\text{ST}} = 1.3$ eV). Erstere ist bei geringen Konzentrationen des T-Zustands proportional zum Quadrat der Anregungslichtstärke.^[8] Innerhalb des experimentellen Fehlers konnte jedoch ein derartiger Einfluss der Anregungsintensität nicht erkannt werden, was darauf hinweist, dass die stationäre T-Konzentration insignifikant bleibt. Darüber hinaus können signifikante Beiträge beider Mechanismen im Hinblick auf den *positiven* MFE des Fluorophors ausgeschlossen werden: Der Radikalpaarmechanismus erzeugte einen negativen MFE für durch Rückelektro-nentransfer aus dem Triplettonenpaar entstehende Triplets. In Anbetracht der kleinen ISC-Quantenausbeute ($\Phi = 0.032$)^[9] ist das der einzige relevante Kanal für die Population des Triplettzustandes. Man bemerke, dass der T-T-Annihila-

[*] D. R. Kattnig, A. Rosspeintner, Prof. Dr. G. Grampp
Institut für Physikalische und Theoretische Chemie
Technische Universität Graz
Technikerstraße 4, 8010 Graz (Österreich)
Fax: (+43) 316-873-8225
E-Mail: grampp@tugraz.at

[**] D.R.K. und A.R. danken Prof. Nikita Lukzen, Dr. Gonzalo Angulo und Prof. Patrice Jacques für überaus produktive Diskussionen sowie Dr. Boryana Mladenova für ESR-Messungen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

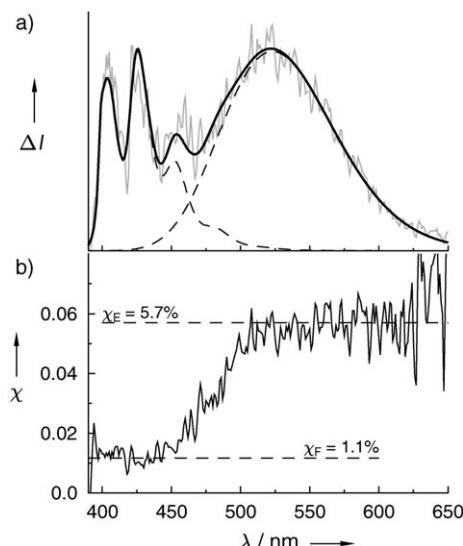


Abbildung 2. Spektral aufgelöster Magnetfeldeffekt bei $\varepsilon = 12.4$. a) Differenz der Fluoreszenzintensitäten, $\Delta I = I(B_{\text{sat}}) - I(B_0)$, im sättigenden Magnetfeld, $I(B_{\text{sat}})$, und im Erdmagnetfeld, $I(B_0)$. Die gestrichelten Linien entsprechen den emissiven Spezies, d.h. dem lokal angeregten Fluorophor und dem Exciplex, und die durchgezogene Linie entspricht deren Summe. Die graue Linie gibt die Differenz der experimentellen Spektren bei sättigendem und im Erdmagnetfeld wieder. Fünf Spektren wurden wechselweise akkumuliert (Abtastrate: 1 s nm^{-1} , 1 Punkt nm^{-1}). Das erhaltene Spektrum wurde in die beiden Komponenten, d.h. die reine Exciplex- und die lokale Fluorophoremission, zerlegt. b) Abhängigkeit des Magnetfeldeffekts, χ , von der Wellenlänge.

tionskanal an und für sich magnetosensitiv infolge des Tripletpaarmechanismus ist.^[1b,3,10] Für Paare, die in Lösung in zufälliger Orientierung aufeinandertreffen, ist dieser Effekt aber ebenso negativ und sättigt erst jenseits der Nullfeldaufspaltung (typischerweise in der Größenordnung von 1 T).^[11] Durch analoge Schlussfolgerungen kann auch der Triplett-Dublett-Pfad ausgeschlossen werden.^[1b,12] Abgesehen davon kann verzögerte Fluoreszenz infolge des intermolekularen Energietransfers vom Exciplex zum Fluorophor aufgrund mangelnder spektraler Überlappung des Exciplexemissions mit dem Fluorophorabsorptionsspektrum ausgeschlossen werden.

In Anbetracht dieser experimentellen Befunde schlagen wir vor, dass χ_F in der Dissoziation des Exciplex unter Rückbildung des lokal angeregten Fluorophors begründet liegt. Dieser neue Mechanismus ist eng mit dem Energiediagramm und insbesondere der Energiedifferenz von Exciplex und Fluorophor verknüpft. Der 0-0-Übergang des Fluorophors ($E_{00} = 3.07 \text{ eV}$) ist nahezu unabhängig von der Dielektrizitätskonstante, ε , im Bereich von 6.0 bis 24.8. Demgegenüber verschiebt sich die Emissionsbande des Exciplex mit zunehmender Lösungsmittelpolarität zu geringeren Energien, was dem Modell selbstkonsistenter Polarisation des Mediums entspricht.^[13] Tatsächlich ist das verwendete Energiediagramm in Abbildung 1 in Übereinstimmung mit dem Kuzmin-Ansatz^[14] erstellt worden, wobei insbesondere berücksichtigt wurde, dass die Exciplexemission vertikal unter Bildung des dissoziativen Grundzustandes in einer Nichtgleichgewichtslösungsmittelumgebung erfolgt. Dieses

Faktum spiegelt sich in der Berücksichtigung der Lösungsmittelreorganisationsenergie λ_s wider und führt zur Verkleinerung der Energiedifferenz zwischen Fluorophor und Exciplex um $\lambda_s = (0.14 + 0.64 (f(\varepsilon) - f(n^2))) \text{ eV}$, wobei $f(x)$ die Debye-Lorentz-Solvengleichung ist. Auf dieser Basis ergibt sich eine freie Enthalpie der Exciplexbildung von -0.30 eV für $\varepsilon = 6.0$ und -0.34 eV für $\varepsilon = 24.8$, wenn ein Abstand von 4 \AA zwischen den Reaktionspartnern angenommen wird. Geringfügige Variationen dieses Abstandes in der Größenordnung von $\pm 0.5 \text{ \AA}$ als auch die Berücksichtigung der inneren Reorganisationsenergie führen nicht zu unterschiedlichen Schlussfolgerungen. Unter der Annahme eines eingestellten Gleichgewichts und einer Vorwärtsgeschwindigkeitskonstante jenseits des Diffusionslimits ist die Reassoziationsreaktion auf der Zeitskala des Magnetfeldeffekts von einigen zehn bis hundert Nanosekunden somit noch relevant. Es sei erwähnt, dass reversible Exciplexbildung für Systeme mit $\Delta G_{\text{et}} = 0 \text{ eV}$ wohlbekannt ist, nicht jedoch bei den freien Energiedifferenzen, wie sie in dieser Studie vorkommen.

Die diffusive Trennung und die darauf folgende Wiederbegegnung sind essenziell für die Entwicklung von Magnetfeldeffekten, da die Austauschwechselwirkung die S-T-Umwandlung bei kleinen Radikal-Radikal-Abständen unterbindet. Da darüber hinaus beide Teilchen des GRIP geladen sind, hängt der Effekt stark von der Lösungsmittelpolarität ab, wobei ein Maximum bei mittleren Permittivitäten resultiert. Folglich haben wir die Polaritätsabhängigkeit von χ_E und χ_F untersucht (Abbildung 3), um festzustellen, ob sie mit der

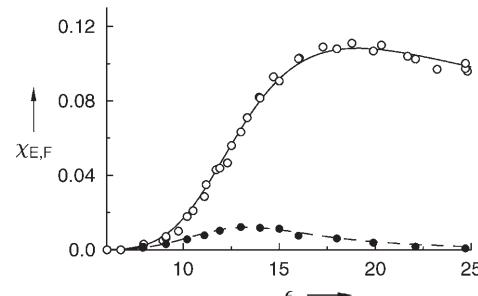


Abbildung 3. Abhängigkeit des Magnetfeldeffekts auf Fluorophor, χ_F (●), und Exciplex, χ_E (○), von der Permittivität des Lösungsmittels, ε . Die durchgezogene Linie entspricht dem Fit an die χ_E im „niedrigen Viskositätslimit“ unter der Annahme eines bei Kontakt entstandenen Ionenpaares mit einem gemeinsamen Diffusionskoeffizienten, $D = 250 \text{ \AA}^2 \text{ ns}^{-1}$, und einer durch die Rate, $k = 1.3 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, gekennzeichneten radiativen Randbedingung. Die gestrichelte Linie wurde auf der Basis der experimentellen Exciplexlebensdauern, einer exponentiellen Abhängigkeit $k_e \text{ s}$ von ΔG_{exc} und den $\chi_E \text{ s}$ ermittelt.

Annahme einer reversiblen Exciplexbildung in Einklang zu bringen sind. Das gewählte Lösungsmittelsystem PA/BN ermöglicht eine systematische Veränderung von ε , während die Viskosität und näherungsweise der Pekar-Faktor konstant bleiben.

Wir folgen dem Nath-Ansatz zur Simulation der ε -Abhängigkeit am „niedrigen Viskositätslimit“.^[15] Im Unterschied zu dieser Arbeit bestimmten wir die Singulettwahrscheinlichkeit exakt aus der zugrunde liegenden Liouville-

von-Neumann-Gleichung unter Berücksichtigung aller Hyperfeinkopplungskonstanten und des entarteten Elektronenaustauschs, für den eine Geschwindigkeit von $(2.4 \pm 0.4) \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$ bestimmt wurde.^[2a,c] Die simulierten Kurven beschreiben die experimentellen Daten außergewöhnlich gut, was wir auch dem Konstanthalten der Viskosität zuschreiben.

Die Abhängigkeit des MFE von der Lösungsmittelpolarität unterscheidet sich für beide emissiven Spezies: Ein Maximum resultiert bei $\varepsilon = 18 \pm 1$ für den Exciplex und 13.0 ± 0.5 für den Fluorophor. Dies kann tatsächlich mit dem vorgeschlagenen Reaktionsdiagramm in Abbildung 1 erklärt werden. Um den Diffusionseinfluss auf die Reaktionen korrekt zu beschreiben, haben wir den Ansatz der „Vereinheitlichten Theorie“,^[16] wie er in Lit. [17] beschrieben wird, erweitert, indem wir einen reversiblen Löschschritt eingeführt und die Spinentwicklung mit der stochastischen Liouville-Gleichung in der Kontaktnäherung behandelten.^[18,19] Ein einfacher Ausdruck, der χ_F und χ_E in Beziehung setzt, konnte erhalten werden. Für das untersuchte System sind die Lebensdauer des Fluorophors ($\tau = (14.8 \pm 0.1) \text{ ns}$) und die Löschgeschwindigkeitskonstante ($k_q = (8.2 \pm 0.1) \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$ aus den anfänglichen Fluorophorzerfällen) nahezu unabhängig von der Lösungsmittelzusammensetzung. Unter diesen Bedingungen ist der MFE des Fluorophors mit dem des Exciplex in erster Näherung durch Gleichung (1) korreliert.

$$\chi_F \propto k_{-e} \tau_{\text{exc}} \chi_E \quad (1)$$

Die effektive Lebensdauer des Exciplex, τ_{exc} , nimmt von 70 ns bei $\varepsilon = 10.0$ auf 14 ns bei $\varepsilon = 21.7$ ab, und die Geschwindigkeit der Wiederbildung des Exciplex hängt exponentiell von der freien Enthalpie der Exciplexbildung, ΔG_{exc} , ab. Diese beiden Faktoren reproduzieren in Kombination mit dem Maximumsverhalten von χ_E die charakteristische Abhängigkeit von χ_F von ε . Es scheint uns ein überzeugendes Argument, dass ein einfaches Modell für ΔG_{exc} und die Reversibilität imstande sind, den MFE des Exciplex und des Fluorophors als zwei Manifestationen des gleichen Mechanismus auszuweisen.

Da alle Exciplexsysteme, für die bis dato MFEs beobachtet werden konnten, ähnliche energetische Charakteristika aufweisen, kann erwartet werden, dass unsere Erkenntnisse über die Besonderheiten des untersuchten Systems hinaus von Relevanz sind. Es scheint, als wäre die Irreversibilität des Löschprozesses, die offensichtlich aufgrund seiner Exergonität angenommen wurde, illusorisch. Eine erneute Evaluierung der Methoden zur Modellierung des MFE erscheint unumgänglich.

Eingegangen am 1. August 2007,
veränderte Fassung am 11. September 2007
Online veröffentlicht am 18. Dezember 2007

Stichwörter: Exciplex · Fluoreszenz · Magnetfeldeffekte · Radikalionen · Solvenseffekte

- [1] a) K. M. Salikhov, Y. N. Molin, R. Z. Sagdeev, A. L. Buchachenko in *Studies in Physical and Theoretical Chemistry*, Bd. 22, Elsevier, Amsterdam, **1984**; b) U. E. Steiner, T. Ulrich, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 51–147; c) K. A. McLauchlan, U. Steiner, *Mol. Phys.* **1991**, *73*, 241–263; d) M. Chowdhury, R. Dutta, S. Basu, D. Nath, *J. Mol. Liq.* **1993**, *57*, 195–228; e) *Dynamic Spin Chemistry* (Hrsg.: S. Nagakura, H. Hayashi, T. Azumi), Kodansha, Tokyo, **1998**; f) A. N. Buchachenko, *Pure Appl. Chem.* **2000**, *72*, 2243; g) J. R. Woodward, *Prog. React. Kinet.* **2002**, *27*, 165; h) J. W. Verhoeven, *J. Photochem. Photobiol. C* **2006**, *7*, 40–60.
- [2] a) N. N. Lukzen, D. R. Kattning, G. Grampp, *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *413*, 118–122; b) K. B. Henbest, P. Kukura, C. T. Rodgers, P. J. Hore, C. R. Timmel, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8102–8103; c) M. Justinek, G. Grampp, S. Landgraf, P. J. Hore, N. N. Lukzen, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5635–5646; d) C. T. Rodgers, S. A. Norman, K. B. Henbest, C. R. Timmel, P. J. Hore, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 6746–6755; e) S. Aich, S. Basu, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 722–729; f) K. N. Petrov, V. N. Borisenko, A. V. Starostin, M. V. Alfimov, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 2901–2903; g) K. Sen, S. Basu, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *387*, 61–65; h) U. Werner, H. Staerk, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 248–254; i) H. Cao, K. Miyata, T. Tamura, Y. Fujiwara, Y. Tanimoto, M. Okazaki, K. Iwai, M. Yamamoto, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *246*, 171–175; j) R. De, Y. Fujiwara, B. Zhang, Y. Tanimoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2000**, *73*, 1573–1580.
- [3] a) L. R. Faulkner, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 6495–6497; b) G. A. Ketsle, L. V. Levshin, G. V. Melnikov, B. F. Minayev, *Zh. Prikl. Spektrosk.* **1981**, *34*, 435–440; c) G. Huettmann, H. Staerk, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 4951–4954.
- [4] Y. N. Molin, *Bull. Korean Chem. Soc.* **1999**, *20*, 7–15.
- [5] B. Brocklehurst, *Chem. Soc. Rev.* **2002**, *31*, 301–311.
- [6] L. R. Faulkner, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 209–210.
- [7] I. R. Gould, S. Farid, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 522–528.
- [8] J. B. Birks in *Photophysics of Aromatic Molecules* (Hrsg.: J. B. Birks), Wiley-Interscience, London, **1970** (Wiley Monographs in Chemical Physics).
- [9] M. Montalti, A. Credi, L. Prodi, M. T. Gandolfi, *Handbook of Photochemistry*, 3. Aufl., CRC, Boca Raton, **2006**.
- [10] R. E. Merrifield, *J. Chem. Phys.* **1968**, *48*, 4318.
- [11] Y. Iwasaki, K. Maeda, H. Murai, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 2961–2966.
- [12] L. R. Faulkner, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 6498–6499.
- [13] E. V. Dolotova, I. V. Soboleva, M. G. Kuzmin, *High Energy Chem.* **2003**, *37*, 231–240.
- [14] M. G. Kuzmin, I. V. Soboleva, E. V. Dolotova, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 206–215.
- [15] D. N. Nath, M. Chowdhury, *Pramana J. Phys.* **1990**, *34*, 51–66.
- [16] A. I. Burshtein, *Adv. Chem. Phys.* **2000**, *114*, 419–587.
- [17] A. I. Burshtein, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 7640–7648.
- [18] K. L. Ivanov, N. N. Lukzen, H.-M. Vieth, S. Grosse, A. V. Yurkovskaya, R. Z. Sagdeev, *Mol. Phys.* **2002**, *100*, 1197–1208.
- [19] N. N. Lukzen, B. Pedersen, A. I. Burshtein, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 11914–11926.