

## Chemilumineszenz der Ketyl-Oxidation

### Chemiluminescence of the Ketyl Oxidation

J. STAUFF und F. RICHARD

Institut für physikalische Biochemie der Universität  
Frankfurt

(Z. Naturforsch. **28b**, 694–696 [1973]; eingegangen am 13./18. März 1973)

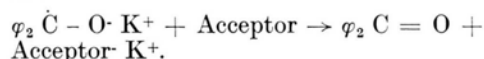
Chemiluminescence, spectra, ketyls, benzophenone

Behandelt man aromatische Ketone mit Alkalimetallen unter Ausschluß von Sauerstoff und Wasser, erhält man die bekannten, charakteristisch gefärbten Ketyls<sup>1</sup>, die Anion-Radikale darstellen:



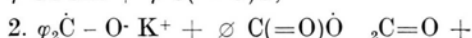
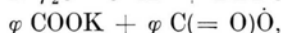
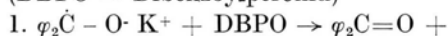
Die Ketyls liegen in verschiedenen organischen Lösungsmitteln als Ionenpaare vor, sie können sich außerdem je nach der Polarität des Lösungsmittels zu diamagnetischen<sup>2</sup> oder paramagnetischen Dimeren assoziieren<sup>3</sup>, die für sich wieder aus solvatisierten oder nichtsolvatisierten Ionen-Quadrupolen bestehen können<sup>4</sup>.

Entzieht man dem Ketyl durch geeignete Oxidationsmittel ein Elektron, bildet sich das ursprüngliche Keton zurück:



CHANDROSS und SONNTAG<sup>5</sup> haben am Beispiel des Na-(*N*-Methylacridon)ketyls gezeigt, daß bei seiner Oxidation das *N*-Methylacridon im angeregten Zustand entsteht. Mit Dibenzoylperoxid als Elektronenacceptor sollte nach ihrer Vorstellung die Oxidation wie folgt ablaufen:

(DBPO = Dibenzoylperoxid)



Wenn man nach FREED<sup>6</sup> die Triplettenergie als Energieschwelle für das Auftreten von Chemilumineszenz bei Elektronentransferreaktionen ansieht, ist zu fragen, ob diese Energie bei der Reaktion aufgebracht wird und welches der Reaktionsprodukte den niedrigsten angeregten Zustand besitzt. Die letzte Bedingung erfüllen verschiedene Ketone, nicht aber das Benzoat-Anion, so daß mit angeregten Ketonen zu rechnen ist. So besitzt Benzophenon bei 3 eV einen  $n, \pi^*$ -Triplett- und Fluorenon bei 2,8 eV einen  $\pi, \pi^*$ -Singulettzustand. Zur Abschätzung der Reaktionsenthalpie können die Redoxpotentiale herangezogen werden: Beispielsweise beträgt

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. J. STAUFF, Institut für physikalische Biochemie, D-6000 Frankfurt a. M.-Niederrad 1, Sandhofstr.

das Redoxpotential von Benzophenon in 1,2-Dimethoxyäthan (= DME) -1,8 V (gegen SCE). Wenn der Mindestwert von mehr als +1,5 V (in Acetonitril, gegen SCE)<sup>5</sup> für den - irreversiblen - Übergang von Benzoat-Radikal zu Benzoat-Anion verwendet wird, ergibt die Summierung beider Potentiale eine Enthalpie von mehr als 3 eV, wobei die Vernachlässigung der Entropie wegen ihrer Geringfügigkeit sicher zulässig ist.

Es zeigt sich, daß bei der Oxidation der Ketyls von Benzophenon, Fluorenon, Phenyl-Naphthyl-Keton und Phenyl-diphenyl-Keton mit Dibenzoylperoxid und Bleitetraacetat unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß eine gut beobachtbare Chemilumineszenz auftrat. Mit einer Strömungsapparatur, bestehend aus zwei Motorbüretten, aus denen die Lösungen der Reaktanden in eine Küvette mit T-förmiger Mischkammer gedrückt werden konnten, einem Jarrel-Ash-Monochromator mit motorischem Gitterantrieb, einem Photomultiplier (EMI 6255 S/A) und einem mit dem Monochromator gekoppelten Schreiber konnte die spektrale Verteilung der Chemilumineszenz bestimmt werden. Das Auflösungsvermögen war besser als 5 nm. Das Spektrum der Reaktionen K-Benzophenon-Ketyl + DBPO ist in der Abb. 1 dargestellt.

Dieses Spektrum entspricht bis auf die langwellige Bande bei 540 nm dem Phosphoreszenzspektrum des Benzophenons. Eine schwache Schulter bei 395 nm kann der Fluoreszenz des Benzophenons zugeordnet werden, die nach SALTIEL<sup>7</sup> thermisch vom Triplettzustand aus angeregt wird. Wenn dies zutrifft, muß bei einer Löschreaktion (quenching) des Triplettzustands auch der erste angeregte Singulettzustand gelöscht werden. Da eine Zugabe von Naphthalin zum Reaktionsgemisch Phosphoreszenz- und Fluoreszenzbanden gleich stark löscht, muß der Mechanismus von SALTIEL auch hier wirksam sein.

Eine genauere Untersuchung der Verhältnisse bei

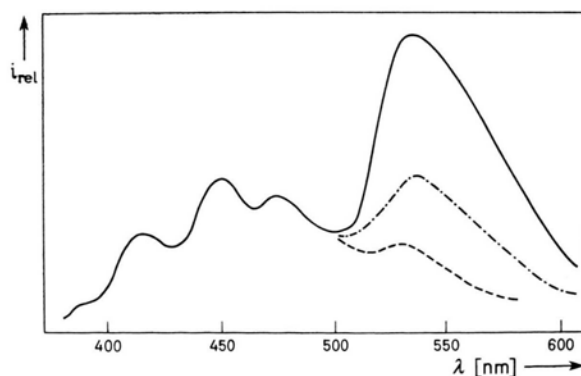


Abb. 1. Chemilumineszenz-Emissionsspektrum der Benzophenon-Kalium-DBPO-Reaktion in Benzol (ausgezogene Linie), in Benzol mit 5% 1,2-Dimethoxyäthan (strich-punktierte Linie) und Benzophenon-Phosphoreszenz (gestrichelte Linie). Korrigiert für die spektrale Empfindlichkeit der Anordnung.

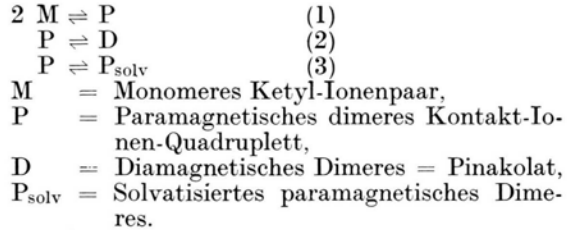
der Benzophenon-Reaktion ergab zunächst, daß eine Variation des Lösungsmittels nicht nur einen Einfluß auf die gesamte Quantenausbeute der Lumineszenz besaß, sondern auch die Intensitätsverhältnisse von Phosphoreszenz- zu langwelliger Bande bei 540 nm veränderte. In DME ist die Quantenausbeute wesentlich niedriger als in Benzol, vermutlich infolge der Reaktion des angeregten Benzophenons mit Wasserstoffatomen der Lösungsmittelmoleküle<sup>9</sup>. Auch ist die Lebensdauer des Benzophenon-Triplettzustands in benzolischer Lösung des Reaktionsgemischs kleiner als in reinem Benzol. Aus einer STERN-VOLMER-Gleichung für die Löschung durch Naphthalin erhält man  $\tau = 10^{-6}$  sec im Vergleich zu  $10^{-5}$  sec in reinem Benzol<sup>10,11</sup>.

Wesentliches Merkmal des Chemilumineszenzspektrums des Benzophenons ist die große Intensität der langwelliger Bande, die bei einer Anregung durch Licht nur gering ist. Ihre Intensität ist in Benzol am stärksten; Zusatz von DME (5%) vermindert sie erheblich ohne die der Phosphoreszenz wesentlich zu beeinflussen (vgl. Abb. 1). Die Bande verschwindet vollständig, wenn die Reaktion mit einem Überschuß von Benzophenon oder mit der doppelten Menge Kalium ausgeführt wird. Im letzteren Fall wird das Dianion des Ketyls gebildet. In der Lösung der Reaktionsprodukte lassen sich keine im Bereich der langwelliger Banden fluoreszierenden Reaktionsprodukte nachweisen.

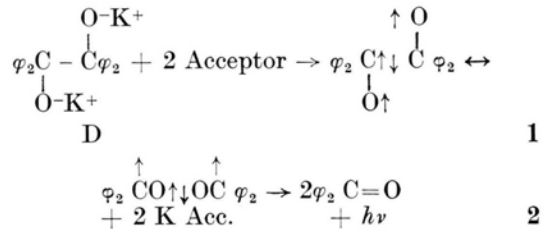
Bei der Frage nach der Herkunft der neuen Bande ist zunächst festzustellen, daß sie nicht von einem Excimeren des Benzophenons herrühren kann, denn sie wird durch Zusatz von Keton nicht verstärkt sondern gelöscht, und zwar unter Bedingungen, bei denen die Lumineszenz des Ketons nicht gelöscht wird. Auch Heteroexcimere nach den Vorstellungen von WELLER und ZACHARIASSE<sup>12</sup> können ausgeschlossen werden, da die Chemilumineszenz auch mit einem radikalischen Acceptor wie Bleitetraacetat auftritt. Schließlich ist noch zu berücksichtigen, daß der Zustand, der für die langwellige Bande verantwortlich ist, nicht aus dem primär gebildeten Triplettzustand des Ketons entstanden sein kann, denn Naphthalin löscht zwar die Phosphoreszenz des Benzophenons, nicht aber die langwellige Bande. Dieser Zustand ist mit größter Wahrscheinlichkeit durch die Ausbildung von Dimeren des Ketyls verursacht worden. Von HIROTA<sup>4</sup> werden mehrere Modelle solcher Dimeren vorgeschlagen, deren Struktur durch das jeweilige Lösungsmittel bestimmt wird. Angeregte Zustände solcher Strukturen stehen in enger Beziehung zu den Chemilumineszenzspektren, die beim Zerfall der Dioxetane beobachtet werden. So beobachteten KOPECKI und MUMFORD<sup>13</sup> bei der Chemilumineszenz des Zerfalls von Trimethyldioxetan eine starke Emissionsbande bei 420 nm, die weit oberhalb der Fluoreszenz oder Phosphoreszenz der Reaktionsprodukte Aceton und Acetaldehyd liegt und von den Autoren als Excimerenbande gedeutet wurde. Von STAUFF *et al.*<sup>14</sup> wurde beim vermuteten Di-

oxetandion eine Bande im langwelliger Spektralbereich beobachtet, die mit einem angeregten Zustand der Zerfallsprodukte CO<sub>2</sub> und CO nicht in Beziehung gebracht werden konnte und als Emission eines beim Zerfall des Dioxetandions intermediär auftretenden biradikalischen Zustands interpretiert wurde.

Nach HIROTA<sup>4</sup> herrschen in Ketyl-Lösungen folgende Gleichgewichte:



In Lösungsmitteln wie Aether, DME usw. ist das Gleichgewicht (2) nach links - zu P - verschoben; die Konzentration von D ist hier klein. In Lösungsmitteln wie Benzol, Toluol usw. ist (2) nach rechts verschoben; hier ist die Konzentration von D größer als die von P, M und P<sub>solv</sub> treten hier nur in sehr geringen Mengen auf. Wenn nun die Intensität der langwelliger Emissionsbande der Ketyl-DBPO-Chemilumineszenz in Benzol wesentlich stärker ist als in DME und in Benzol schon durch Zugabe von DME stark reduziert wird, ist der Schluß berechtigt, die Ursache dieser Emission einer Reaktion des diamagnetischen Dimeren D zuzuschreiben. Diese Auffassung wäre eine direkte Analogie zur Theorie der Chemilumineszenz des Dioxetandion-Zerfalls-. Die Reaktion verliefte dann:



Die Intermediärprodukte 1 und 2 wären auch als die gleichen Zustände anzusehen, die von RICHARDSON *et al.*<sup>12</sup> beim Zerfall der Dioxetane angenommen werden. Ob das diradikalische Produkt 2 auch durch eine Reaktion des Kontakt-Ionen-Quadrupletts P gebildet werden kann, ist von vornherein nicht auszuschließen, doch im Augenblick nicht zu entscheiden.

Wegen der Überlappung der Orbitale der C- oder O-Atome in 1 und 2 und der Parallelität der Spins der einsamen Elektronen der Biradikale ist die Energie dieser Spezies auf jeden Fall kleiner als die der angeregten Zustände des Ketons. Ein Übergang in den Grundzustand kann aus 1 oder 2 durch Spin-Umkehr eines einzigen Elektrons erfolgen; dabei muß Licht von geringerer Energie emittiert

werden als bei der Phosphoreszenz des einzelnen Ketons.

Die Chemilumineszenzspektren der anderen untersuchten Ketyle sind wegen der störenden Eigenabsorption der Ketone nicht ohne weiteres inter-

pretierbar; über sie soll in einer späteren ausführlicheren Veröffentlichung berichtet werden.

Die Arbeit wird von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unter Sta 4/62 gefördert.

- <sup>1</sup> W. SCHLENK u. T. WEICHEL, Chem. Ber. **44**, 1182 [1911].
- <sup>2</sup> G. W. WHELAND u. R. N. DOESCHER, J. Amer. chem. Soc. **56**, 2011 [1934].
- <sup>3</sup> N. HIROTA u. S. I. WEISSMANN, *ibid.* **86**, 2538 [1964].
- <sup>4</sup> N. HIROTA, *ibid.* **89**, 32 [1967].
- <sup>5</sup> E. A. CHANDROSS u. F. I. SONNTAG, *ibid.* **88**, 1089 [1966].
- <sup>6</sup> A. J. FREED u. L. R. FAULKNER, *ibid.* **93**, 2097 [1971].
- <sup>7</sup> J. SALTIEL, H. C. CURTIS, L. METTS, J. W. MILEY, J. WINTERLE u. M. WRIGHTON, *ibid.* **92**, 410 [1970].
- <sup>8</sup> K. JOSHIHARA u. D. R. KEARNS, J. chem. Physics **45**, 1991 [1966].
- <sup>9</sup> A. BECKETT u. G. PORTER, Trans. Faraday Soc. **59**, 2038 [1963].
- <sup>10</sup> J. A. BELL u. H. LINSCHITZ, J. Amer. chem. Soc. **85**, 528 [1963].
- <sup>11</sup> W. B. K. CLARK, A. B. LITT u. C. STEEL, *ibid.* **91**, 5413 [1969].
- <sup>12</sup> A. WELLER u. K. ZACHARIASSE, Chem. Phys. Letters **10**, 590 [1971].
- <sup>13</sup> K. R. KOPECKI u. C. MUMFORD, Canad. J. Chem. **47**, 709 [1969].
- <sup>14</sup> J. STAUFF, W. JAESCHKE u. G. SCHLÖGL, Z. Naturforsch. **27**, b 1434 [1972].
- <sup>15</sup> W. H. RICHARDSON, M. B. YELVINGTON u. H. E. O'NEAL, J. Amer. chem. Soc. **94**, 1619 [1972].