

Chemilumineszenz des „Dioxetandions“

Chemiluminescence of „Dioxetanedione“

J. STAUFF, W. JAESCHKE und G. SCHLÖGL

Institut für Physikalische Biochemie der Universität
Frankfurt am Main

(Z. Naturforsch. 27 b, 1434—1435 [1972]; eingeg. am 24. August 1972)

Behandelt man Dinitrophenyloxalester mit H_2O_2 (wasserfrei) in Dimethylphthalat nach der Methode von RAUHUT *et al.*¹, leitet Argon durch das Reaktionsgemisch und bringt ein mit Diphenylanthracenlösung getränkten Filterpapierstreifen in den Gasstrom, so wird das Diphenylanthracen (DPA) zur Fluoreszenz angeregt. Von RAUHUT (*loc. cit.*) und vor allem von MC CAPRA² wird dieser Effekt auf ein Reaktionsprodukt Dioxetandion (C_2O_4) zurückgeführt, dessen Zerfall durch das Anthracenderivat katalysiert wird und dieses dabei durch die freierwende Energie anregt. Von den genannten Autoren konnte keine Chemilumineszenz des Reaktionsgemisches selbst oder des gasförmigen Produkts festgestellt werden.

Im Gegensatz hierzu konnten wir mit Hilfe eines Photomultipliers (Typ EMI, 9558 QB) eine Chemilumineszenz sowohl des flüssigen Reaktionsgemisches als auch des flüchtigen Produkts ohne Anwesenheit von DPA messen. Mit einem lichtstarken scheibenförmigen Interferenzverlauffilter gelang es sogar, das Lumineszenzspektrum der flüchtigen Substanz zu bestimmen, das aus einem breiten Band mit einem Maximum bei 540 ± 20 nm mit einer Schulter bei 490 nm bestand und sich bis zu 750 nm erstreckt. Leitet man das Gas in eine Lösung von DPA in Dimethylphthalat ein, erhält man eine Lumineszenz von mehr als hundertfacher Intensität, dessen Spektrum die Fluoreszenzbande des DPA bei 430 nm anzeigt. Gleichartige Lumineszenzerscheinungen werden beobachtet, wenn die flüchtige Substanz aus dem Reaktionsgemisch nicht durch einen Gasstrom, sondern durch Evakuieren auf 1 Torr in die Meßküvette für die Lumineszenz überleitet wird.

Die Befürchtung, daß die Lumineszenz des Gasstroms, der die flüchtige Substanz enthält, von Flüssigkeitströpfchen des Reaktionsgemisches herrühren könnte, konnte dadurch entkräftet werden, daß es gelang, die flüchtige Substanz in einer vor die Meßküvette geschalteten, auf $-75^\circ C$ gekühlten Falle zu kondensieren. Bei vorsichtigem Erwärmen des Kondensats entwickelte sich ein Gas mit der gleichen Fähigkeit zur eigenen Chemilumineszenz und zur Anregung des DPA zur Fluoreszenz.

Bei konstanter Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases durch das Reaktionsgemisch erhält man eine gleichbleibende Intensität der Chemilumineszenz in der Meßküvette; Unterbrechung des Gasstromes läßt die Lumineszenz abklingen. Aus den Abklingkurven, die einer Kinetik 1. Ordnung gehorchen, ergibt sich eine

Lebensdauer des geschwindigkeitsbestimmenden Reaktanten von 6 sec. Bei geringerer Ausgangskonzentration des flüchtigen Produkts wird die Abklingkinetik von 2. Ordnung.

Eine Substanz mit den gleichen Eigenschaften läßt sich nun gewinnen, wenn man im Vacuum doppelt sublimiertes CO_2 bei etwa 10 Torr einer Mikrowellenentladung aussetzt. Das Nachleuchten des Gases ist sehr stark und mit dem bloßen Auge erkennbar, das Nachleuchtspektrum besitzt ein Maximum bei 450 und 540 nm. In Gegenwart von geringen Mengen von Stickstoff verschwindet die Bande bei 450 nm weitgehend und nur eine Bande bei 540 bleibt übrig. Bei $-75^\circ C$ kondensiert sich eine Substanz, die die gleichen Lumineszenzeigenschaften hat wie die aus dem R a u h u t'schen System gewonnene. Diphenylanthracen in Dibutylphthalat wird von dem Gas ebenfalls zu sehr starker Fluoreszenz angeregt.

Eine vorläufige Analyse des Kondensationsprodukts konnte CO neben CO_2 nachweisen. Mit Wasser bilden sich H_2CO_3 und H_2O_2 (als Titankomplex spektrophotometrisch bestimmt). Oxalsäure und Ameisensäure konnten nicht nachgewiesen werden.

In organischen Lösungsmitteln kleiner Dielektrizitätskonstante ist die Lebensdauer von gleicher Größenordnung wie im Gaszustand (in Heptan: $\tau = 3,4$ sec), mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels nimmt sie ab. Triplet-Quencher, wie 1,3 Pentadien, löschen die Lumineszenz; von Tetramethyläthylen und Methanol wird sie ebenfalls vollständig unterdrückt. Im Gaszustand (CO_2 -Entladung) löscht zugesetzter Sauerstoff ebenfalls vollständig.

Das sich bei der R a u h u t'schen Reaktion entwickelnde Gas wurde von HELLER *et al.*³ und von DE CORPO *et al.*⁴ im Massenspektrometer untersucht. In beiden Fällen wurden Produkte gefunden, deren Massenzahlen dem Dioxetandion (C_2O_4) und dem CO_3 entsprechen. Nach den letztgenannten Autoren soll sich C_2O_4 jedoch erst in einer Folgereaktion aus einer besonderen Form des CO_2 im Massenspektrometer bilden, während CO_3 bereits im Gasstrom vorhanden ist.

Unsere Ergebnisse lassen sich am besten deuten, wenn folgendes Reaktionsschema angesetzt wird:

- 1) $C_2O_4 \rightleftharpoons CO_3 + CO$
- 2) $C_2O_4 \rightarrow C_2O_4:$
- 3) $C_2O_4: \rightarrow 2 CO_2 + h\nu$.

Hiermit kann der Übergang der Kinetik 1. Ordnung in eine solche 2. Ordnung bei niederen Drucken erklärt werden.

Der analytische Befund weist auf eine Hydrolyse des CO_3 hin; dieses kann sich mit Wasser zu Perkohlen-säure umsetzen, die ihrerseits in $CO_2 + H_2O_2$ zerfällt. Da weder Oxalsäure noch Ameisensäure nachgewiesen werden konnten, die sich bei der Hydrolyse des C_2O_4 bilden müßten, kann das H_2O_2 nur vom CO_3 stammen. das vermutlich schneller hydrolysiert als C_2O_4 .

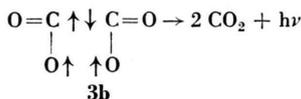
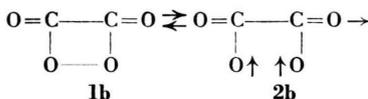
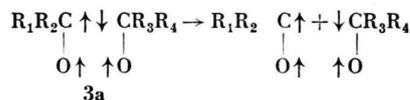
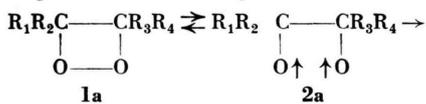
Die Existenz von CO_3 ist von verschiedenen Autoren⁵ nachgewiesen worden, unter anderem entsteht es nach MOLL *et al.*⁶ auch in der Mikrowellenentladung von

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. J. STAUFF, Institut f. Physikal. Biochemie, D-6000 Frankfurt a. M.-Nieder-rad 1, Sandhofstr.

CO₂. Nach JONES und TAUBE⁷ wird CO₃ durch Licht von etwa 400 nm zersetzt. Bestrahlt man das aus der R a u h u t s c h e n Reaktion entweichende Gas mit blauem Licht, vermindert sich seine Lumineszenzfähigkeit beträchtlich.

Bei der Frage nach dem Mechanismus der Chemilumineszenz muß berücksichtigt werden, daß weder angeregtes CO₂ noch angeregtes CO als emittierende Spezies in Frage kommen; ersteres besitzt im beobachteten Spektralbereich der Lumineszenz keine Übergänge von Elektronenzuständen, für CO liegen zwar die Angström-Banden (vgl. HERZBERG⁸) im blau-grünen Bereich, die Elektronenzustände dieser Übergänge sind aber mit über 10 eV zu energiereich, als daß sie aus einer chemischen Reaktion sein könnten.

Wir geben daher, nicht zuletzt auch wegen der Wirkung der Triplettlöcher (s. o.), einer Hypothese den Vorzug, die ein Zwischenprodukt des Zerfalls des Dioxetandions als angeregten Zustand annimmt. Von O'NEAL *et al.*⁹ wird auf Grund der Kinetik des Zerfalls von Trimethyldioxetan geschlossen, daß dieser nicht als „konzertierte“ Reaktion², sondern über ein Biradikal verläuft. Das Biradikal muß als Triplettzustand mit parallelen Elektronenspins der beiden einsamen Elektronen angesehen werden, das beim Zerfall unter Erhaltung der Spins in einen Triplett- und einen Singulett-Zustand übergehen kann:



Bei den substituierten Dioxetanen (**1a**) sind die Endprodukte des Zerfalls Ketone und Aldehyde; sie können je nach Lage ihrer Energieniveaus in angeregten Singulett- oder Triplettzuständen entstehen (vgl. z. B. TURRO¹⁰). Beim Dioxetandion (**1b**) besitzt das Zerfallsprodukt CO₂ keinen angeregten Zustand unterhalb der Energie des energiereichen Ausgangsprodukt. Deswegen sind wir der Ansicht, daß die Lichtemission durch eine Elektronenzustandsänderung unter Spinumkehr entweder vom Biradikal (**2b**) direkt oder von einem angeregten Zustand (**3b**) verursacht wird.

Es ist nicht auszuschließen, daß CO₃ nach einem ähnlichen Mechanismus, d. h. unter intermediärer Bildung eines biradikalischen Triplettzustands, in CO + O₂ zerfällt und dabei Licht emittiert. Dieser Vorgang muß beim Nachleuchten des durch Mikrowellen angeregten CO₂ in Betracht gezogen werden.

¹ M. M. RAUHUT, B. G. ROBERTS u. A. M. SENSEL, J. Amer. chem. Soc. **88**, 3604 [1966].

² F. McCAPRA, Pure Appl. Chem. **1970**, 611.

³ H. F. CORDES, H. P. RICHTER u. C. A. HELLER, J. Amer. chem. Soc. **91**, 7209 [1969].

⁴ J. J. DE CORPO, A. BARONAVSKI, M. V. McDOWELL u. F. E. SAALFELD, J. Amer. chem. Soc. **94**, 2879 [1972].

⁵ M. E. JACOX u. D. E. MILLIGAN, J. chem. Physics **54**, 919 [1971].

⁶ N. G. MOLL, D. R. CLUTTER u. W. E. THOMPSON, J. chem. Physics **45**, 4469 [1966].

⁷ P. R. JONES u. H. TAUBE, J. phys. Chem. **75**, 2991 [1971].

⁸ G. HERZBERG, Molecular Spectra I. Diatomic Molecules, Van Nostrand, New York 1950.

⁹ W. H. RICHARDSON, M. B. YELVINGTON u. H. E. O'NEAL, J. Amer. chem. Soc. **94**, 1619 [1972].

¹⁰ N. L. TURRO u. P. LECHTKEN, *ibid.* **94**, 2286 [1972].