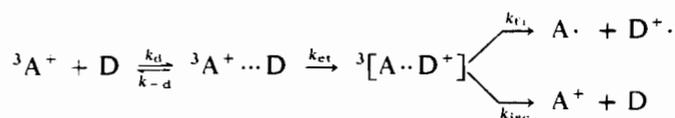


Die Lösungsmittelabhängigkeit von Löschkonstante und Radikalausbeute bei der Reaktion von Farbstofftripletts mit schweratomhaltigen Elektronendonoren

G. WINTER und U. STEINER

Institut für Physikalische Chemie der Universität Stuttgart,
 D-7000 Stuttgart 80

Bei der Löschung des Thionintripletts (Elektronenacceptor A^+ durch die monohalogen-substituierten Aniline (Elektronendonator D in Methanol beobachteten wir sowohl Radikalbildung als auch Desaktivierung des Triplets in den Grundzustand. Der relative Anteil der beiden Prozesse wird dabei durch einen positionsabhängigen Schweratomeffekt des Halogensubstituenten gesteuert. Die kinetische Analyse dieses Schweratomeffekts führt zu dem Schluß, daß sich bei der Löschreaktion primär ein Triplettexciplex ($^3[A \cdots D^+]$) bildet:



Der Schweratomeffekt, definiert als k_{isc}/k_{r1} , ist proportional zum Quadrat der Spin-Bahn-Kopplungskonstanten des Schweratoms und zu der π -Elektronenspindichte, die das Schweratom durch den Elektronentransfer bekommt [1].

Um dieses Exciplexmodell der Elektronenübertragungsreaktion weiter zu testen, untersuchten wir den Schweratomeffekt auch in Abhängigkeit von Polarität und Viskosität des Lösungsmittels, die wir in Lösungsmittelgemischen kontinuierlich variierten. Um protolytische Komplikationen zu vermeiden, verwendeten wir für diese Versuche den Thiopyronintriplett als Elektronenacceptor. Es ergaben sich drastische Lösungsmittelleffekte sowohl auf die Triplettlöschkonstante als auch auf die Radikalausbeute, die im Rahmen des Reaktionsschemas erklärt werden. Die quantitative Auswertung der Viskositätsabhängigkeit der Radikalausbeute zeigt, daß Hyperfeinwechselwirkung und Spinrelaxation im geminalen Radikalpaar als Intersystemcrossing-Mechanismen in den untersuchten Systemen keine Rolle spielen. Unabhängig von allen variierten Parametern ist, in Einklang mit dem angenommenen Mechanismus, das Verhältnis des Schweratomeffekts bei verschiedenen Halogenen stets konstant.

[1] U. Steiner und G. Winter, Chem. Phys. Lett. 55, 364 (1978).