

Chemilumineszenz: Grundlagen — Beispiele — Mechanismen

Herrn Prof. Dr. Karl-Dietrich Gundermann zum 65. Geburtstag gewidmet

Von Manfred Steinfatt

1 Einleitung

Unter *Chemilumineszenz* (CL) versteht man einen wohldefinierten Ausschnitt aus der Vielzahl bekannter Lumineszenzerscheinungen, bei dem die Emission von Licht in kausalem Zusammenhang mit einer bestimmten chemischen Reaktion steht [1].

Das Phänomen selbst ist heute weit über den engeren Bereich der Forschungsstätten, die sich wissenschaftlich mit dieser Thematik auseinandersetzen, bekannt geworden, seitdem Vorrichtungen zur Erzeugung „chemischen“ oder „kalten“ Lichts — z. B. in Form von Leuchtstäben — kommerziell zugänglich sind. Darüber hinaus sind größere Bevölkerungskreise über die Medien sowie u. a. durch Lichterfeste etc. mit dieser faszinierenden Erscheinung in Berührung gekommen.

Dennoch darf man davon ausgehen, daß nach wie vor ein erheblicher Informationsbedarf über dieses so rätselhaft erscheinende Leuchten besteht, das über speziell konstruierte Luminometer längst Eingang in analytische Laboratorien — und hier insbesondere in die medizinische Diagnostik — gefunden hat.

So lassen sich in der CL-Analytik in Verbindung mit den heute verfügbaren elektronischen Möglichkeiten viele Substrate mit einer Genauigkeit erfassen, die noch vor wenigen Jahren für unerreichbar gehalten wurden: ATP kann mit dieser Methodik beispielsweise bis in den Femto- und sogar Attomolbereich (10^{-15} bzw. 10^{-18} Mol) nachgewiesen werden.

Ähnliches gilt für Mg^{2+} -Ionen, die im biochemischen Luciferin/Luciferase-System neben Sauerstoff und ATP zur Lichtemission erforderlich sind. Calcium ist sogar in Mengen einwandfrei zu bestimmen, wie sie in einer einzigen Körperzelle vorkommen.

Zu den vielen weiteren durch CL erfaßbaren Verbindungen gehören fluoreszierende Kohlenwasserstoffe und Heterocyklen, Glucose im Blutserum, verschiedene Formen aktiven Sauerstoffs, wie er in anorganischen und organischen Peroxiden auftritt (Wasserstoffperoxid ebenso wie die gefährlichen Etherperoxide) sowie auch molekularer und sogar atomarer Sauerstoff.

Die dazu erforderliche apparative Meßtechnik ist heute so weit entwickelt, daß auch extrem schwache Lichtemissionen, wie sie etwa beim Ranzigwerden von Fetten und Ölen auftreten, registriert werden können. Nach diesem Prinzip läßt sich u. a. auch die Alterung verschiedener Materialien in einfacher Weise verfolgen.

Um so erstaunlicher ist es, daß die meisten dieser CL-analytischen Möglichkeiten aus weitgehend empirischen Ansätzen heraus entwickelt wurden, d. h. ohne genaue Kenntnis des der jeweiligen Reaktion zugrunde liegenden CL-Mechanismus.

Soweit nach dem heutigen Kenntnisstand möglich, sollen daher die für das Verständnis wichtigen mechanistischen Aspekte besondere Berücksichtigung finden.

2 Lumineszenz

Wersich in das vielschichtige Gebiet der CL einarbeiten möchte, stößt sehr bald auf eine Vielzahl von Fachtermini, deren Bedeutung nicht in jedem Fall als bekannt vorausgesetzt werden kann. Dazu gehören Begriffe wie Fluoreszenz und Phosphoreszenz, Emission und Absorption, Singulett- und Triplett-Zustand, auf die im jeweiligen Zusammenhang eingegangen wird.

Generell versteht man unter Lumineszenz die Emission von vorzugsweise sichtbarer elektromagnetischer Strahlung ohne Zuhilfenahme thermischer Energie. Die Energie der emittierten Strahlung lumineszierender Stoffe stammt also nicht aus deren Reservoir an innerer Energie, und die Lichtaussendung selbst führt auch nicht zur Abkühlung des betreffenden (vorher auch nicht erhitzten) Systems.

Aus diesem Grund spricht man bei der (Chemie-) Lumineszenz häufig auch von kaltem Licht, obwohl Strahlen sichtbaren Lichts, d. h. mit Wellenlängen zwischen ca. 400 und 700 nm, strenggesehen immer „kalt“ sind, da sie definitionsgemäß die Anregung von Elektronen und — zumindest in erster Näherung — nicht die von Atom- bzw. Molekülschwingungen bewirken.

Dennoch gibt es auch bei höheren Temperaturen echte CL. *Seliger* und *McElroy* [2] betrachten z. B. jede aus einer chemischen Reaktion unter 500 °C resultierende sichtbare Strahlung definitiv als CL. Häufig sind solche Reaktionen bei Raumtemperatur gehemmt oder sie verlaufen mit für das eingesetzte Meßsystem nicht ausreichender Intensität.

Zur Differenzierung zwischen den verschiedenen Lumineszenzarten bietet sich die Einteilung nach der Natur der ihnen zugrunde liegenden Anregung an. Danach gehören zu den bekanntesten Lumineszenzen:

Chemilumineszenz:

Emission von Strahlung im UV-, SB- oder IR-Bereich als Folge chemischer Reaktionen

Biolumineszenz:

Älteste bekannte Lumineszenz aus dem Tier- und Pflanzenreich, die durch spezielle biochemische Reaktionen hervorgerufen wird

Photolumineszenz:

Oberbegriff der durch Bestrahlung mit SB- oder UV-Licht ausgelösten Fluoreszenz sowie der Phosphoreszenz

Thermolumineszenz:

Durch Temperaturerhöhung auf maximal ca. 150 °C freigesetzte Emission, deren Energie z. B. durch radioaktive Einstrahlung in das System gebracht wurde

Tribolumineszenz:

Durch Reibung, Trennung oder Bruch und Regeneration von i. a. kristallinen Oberflächen hervorgerufenes Entladungsleuchten

Kristallolumineszenz:

Beim Auskristallisieren bestimmter Stoffe aus sehr konzentrierten Lösungen oder Schmelzen

Lyolumineszenz:

Beim Auflösen von kristallinen Substanzen zu beobachtende schwache Lichtemission

Aquolumineszenz:

Spezialfall der Lyolumineszenz, bei der das Leuchten durch Auflösen bestrahlter Kristalle in Wasser hervorgerufen wird

Elektrolumineszenz:

Anregung von Leuchtstoffen durch elektrische Energie, z. B. durch starke Wechselfelder

Galvanolumineszenz:

Mit der Elektrolumineszenz verwandtes Leuchten, das bei elektrolytischen Prozessen auftritt

Kathodolumineszenz:

Vom TV-Bildschirm her bekannte Erscheinung, bei der auf einen Leuchtstoff auftreffende Elektronenstrahlen (Kathodenstrahlen beim Oszillographen) Leuchtpunkte und diese das Fernsehbild ergeben

Röntgenlumineszenz:

Durch Photonen höherer Energie bzw. Röntgenstrahlen initiierte Lumineszenz

Radiolumineszenz:

Durch α -, β -, oder γ -Strahlen hervorgerufenes Leuchten, das als helles Aufblitzen (α -Strahlen) oder länger anhaltende Emission (β - und γ -Strahlen) zu beobachten ist

Ionolumineszenz:

Durch α -Teilchen oder Kanalstrahlen (der Kathode beschleunigt zufliegende positive Ionen) beim Auftreffen auf bestimmte Leuchtstoffe bewirkte Lumineszenz

Sonolumineszenz:

Durch Beschallung — vorwiegend mit Ultraschallwellen — erzeugte Lumineszenz

Oszillolumineszenz:

Sonderform der CL, bei der durch reaktionsmechanistische Rückkopplungsschritte bedingte periodische Schwankungen der Strahlungsleistung auftreten.

Wie aus den Kurzbeschreibungen ersichtlich, bestehen häufig nur geringe Unterschiede zwischen den genannten Lumineszenzarten, und zum Teil gibt es auch Überschneidungen, was den eigentlichen Anregungsschritt betrifft. Oszillierende CLen spiegeln das konzentrationsmäßige Auf und Ab bestimmter Intermediate wieder, die an mehreren Reaktionen beteiligt sind. Oszillationen sind dabei weder Ursache noch Resultat des chemischen Anregungsschrittes (vgl. hierzu [28]).

2.1 Elektronische Anregung

Jede Lumineszenz stellt im Ergebnis einen mehr oder weniger energiereichen Photonenstrom dar, je nachdem, ob es sich bei dem emittierten Licht um den

blauen, grünen oder roten Bereich des sichtbaren Spektrums handelt.

Damit die Elementarquanten der Energie überhaupt strömen können, müssen sie kontinuierlich unter chemischen Bedingungen erzeugt werden — eine keineswegs leicht zu erfüllende Forderung. Treibende Kraft ist dabei das chemische Potential einer exergonen Reaktion, in deren Verlauf Grundzustandselektronen in energetisch höhere Zustände befördert werden. Der Übergang diskreter Moleküle in solche energiereichen Zustände wird als elektronische Anregung bezeichnet.

Die bei der Desaktivierung angeregter Moleküle entstehenden Photonen haben Energien zwischen $2,5 \times 10^{-19}$ und 5×10^{-19} J für rotes bzw. violettes Licht.

Die elektronische Anregung, d. h. Energieaufnahme und Übergang in ein kernferneres Orbital, kann thermisch durch Atomkollisionen, elektrisch durch Elektronen und Ionen, die mit hoher Geschwindigkeit auf die anzuregenden Atome treffen (z. B. in Gasentladungslampen) oder optisch durch die Energie auftreffender Photonen bewirkt werden.

Von besonderem Interesse ist hier eine weitere Anregungsmöglichkeit, nämlich die durch chemische Energie.

Der minutiöse Ablauf dieser Form der Anregung stellt das zentrale Problem der meisten CL-Reaktionen dar.

Bei der Erzeugung sichtbaren Lichts spielen — unabhängig von der Art der Anregung — nur die äußeren Elektronen der angeregten Spezies eine Rolle. Zur Unterscheidung von kernnäheren Elektronen werden sie daher auch als Leuchtelektronen bezeichnet.

Wie bereits unter dem Stichwort „Photolumineszenz“ ausgeführt, handelt es sich bei der Emission aller Lumineszenzarten — also unabhängig von der Art der Anregung — um Fluoreszenz oder Phosphoreszenz (vgl. hierzu den Beitrag von *M. Tausch* und *D. Paterkiewicz*). Das gilt auch und insbesondere für die CL, bei der beide „Ausführungsformen“ sowohl direkt als auch indirekt — ggf. über einen als Systemkreuzung bezeichneten Prozeß — zu beobachten sind.

3 Chemilumineszenz — ein interdisziplinäres Forschungsgebiet

Bei dem umfangreichen Gebiet der CL handelt es sich um ein komplexes interdisziplinäres Arbeitsgebiet, das von Chemikern verschiedener Fachrichtungen, Physikern, Spektroskopikern, (Elektronik-)Ingenieuren u. a. erforscht wird. Das meist farbenprächtige Leuchten chemilumineszierender Reaktionen stellt dabei nur einen Aspekt dar, nämlich das Endresultat einer in speziellen Bahnen ablaufenden chemischen Umsetzung.

Da es nicht ohne weiteres möglich ist, noch unbekannte stark chemilumineszierende Reaktionen zu konzipieren, stellt sich zwangsläufig die Frage nach der Art dieser speziellen Bahnen bzw. nach den während der CL-Reaktion ablaufenden chemischen „Vorarbeiten“, die zur Erzielung des Resultats „Chemilumineszenz“ erforderlich sind.

Läßt man z. B. Natriumdampf und Chlor unter geeigneten Bedingungen (Stickstoff als Trägergas, 350 °C) aufeinander einwirken, so beobachtet man im Bereich

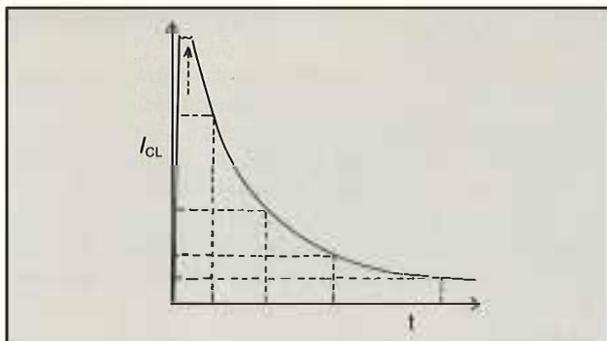
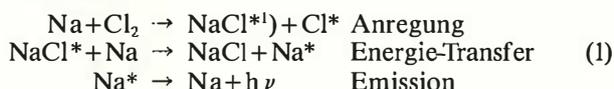


Abb. 1 Intensität/Zeit-Kurve einer CL-Reaktion

der Reaktionszone eine intensiv-gelbe CL. Die Analyse aller Möglichkeiten, die schließlich zur CL führen, ergibt, daß elektronisch angeregte Natriumchlorid-Formeleinheiten ihre Anregungsenergie auf Natrium-Atome übertragen, die bei ihrer Rückkehr in den Grundzustand im Bereich der bekannten D-Linie emittieren:



Diese von *Haber* und *Zisch* [3] 1922 beschriebene Reaktion wurde 1928 von *Polanyi* und *Schay* aufgeklärt [4]. Sie konnten durch geschickt konzipierte Experimente zeigen, daß NaCl^* und nicht Cl^* seine Anregungsenergie auf Natrium-Atome überträgt, und daß es sich bei dieser Reaktion nicht um eine direkte, sondern um eine sensibilisierte CL handelt. Bei direkter CL hätten nämlich NaCl^* und/oder Cl^* selbst unter Lichtemission in den Grundzustand zurückkehren müssen.

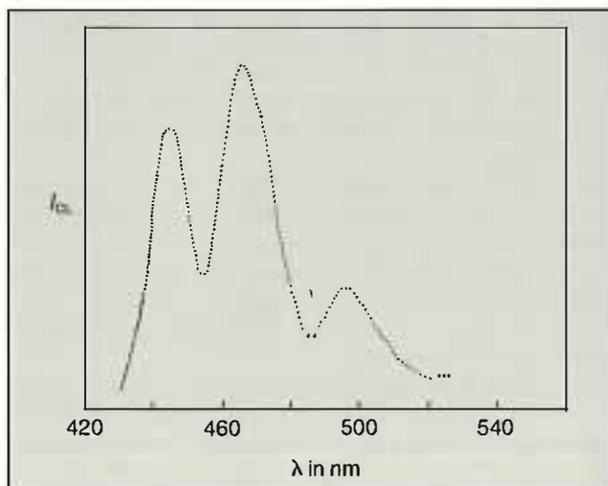
Der interdisziplinäre Charakter dieser chemisch erzeugten Lumineszenz zeigt sich an drei wesentlichen Kriterien, die voneinander abhängig sind und im Prinzip jede CL-Reaktion kennzeichnen:

- die chemische Reaktion (Chemische Aktivierung)
- die „Chemitronik“ (Energiekonversion)
- die Lichtemission (Physikalische Desaktivierung)

Die hier gewählte erste Differenzierung gibt bereits einen Hinweis auf die enge Verflechtung von chemischen und physikalischen Teilprozessen, die über eine physiko-chemische Nahtstelle miteinander verbunden sind.

) * bedeutet, daß sich das betreffende Teilchen in einem elektronisch angeregten Zustand befindet.

Abb. 2 CL-Spektrum



3.1 Der physikalische Aspekt: die Lichtemission

Die Untersuchung einer chemilumineszierenden Reaktion beginnt in der Regel mit der Aufzeichnung ihrer Abklingkurve, d. h. mit der Aufnahme des Intensität/Zeit-Verlaufs $I_{\text{CL}}(t)$ (s. Abb. 1).

Aus einer solchen Kurve lassen sich bereits erste Rückschlüsse auf die CL-Tauglichkeit der ihr zugrunde liegenden chemischen Reaktion ziehen.

Erwünscht und gesucht sind chemische Systeme, die bei möglichst geringer Empfindlichkeit der Meßapparatur möglichst starke und langdauernde Lichtemission zeigen, d. h. optimale Werte (maximale sind nicht notwendigerweise hinreichend!) für das Integral unter der $I(t)$ -Kurve ergeben.

In einem zweiten Schritt wird das CL-Spektrum $I(\lambda)$ registriert, d. h. es wird jetzt die CL-Intensität als Funktion der Wellenlänge aufgezeichnet. Diese Messung wird mit Fluoreszenzapparaturen durchgeführt, bei denen das Erregerlicht abgeschaltet ist. Als Reaktionsgefäß dienen — ggf. speziell konstruierte — Fluoreszenzküvetten.

Aus Lage und Verlauf der $I(\lambda)$ -Kurve sind wichtige Informationen über die Energieverteilung des CL-Lichts sowie meist auch über die chemische Natur des CL-Emitters zu entnehmen (s. Abb. 2).

Durch Vergleich mit „echten“ Fluoreszenz-Spektren eines ggf. zugesetzten Fluorophors lassen sich dann bereits Rückschlüsse auf die Struktur des chemischen Energiewandlers ziehen (Abb. 3).

Die Registrierung und Auswertung der Lumineszenz-Information bereitet bei starken — häufig als brillant bezeichneten — CL-Reaktionen kaum prinzipielle Schwierigkeiten.

Die Umwandlung der emittierten Lichtenergie in elektrische Energie wird heute zum überwiegenden Teil mit Photomultipliern (Sekundärelektronen-Vervielfachern), bei starken Chemilumineszenzen gelegentlich auch noch mit Photozellen auf Selen- oder Siliciumbasis vorgenommen. Die eigentliche CL-Messung reduziert sich damit auf das heute nahezu in Perfektion mögliche elektrische Messen nicht-elektrischer Größen.

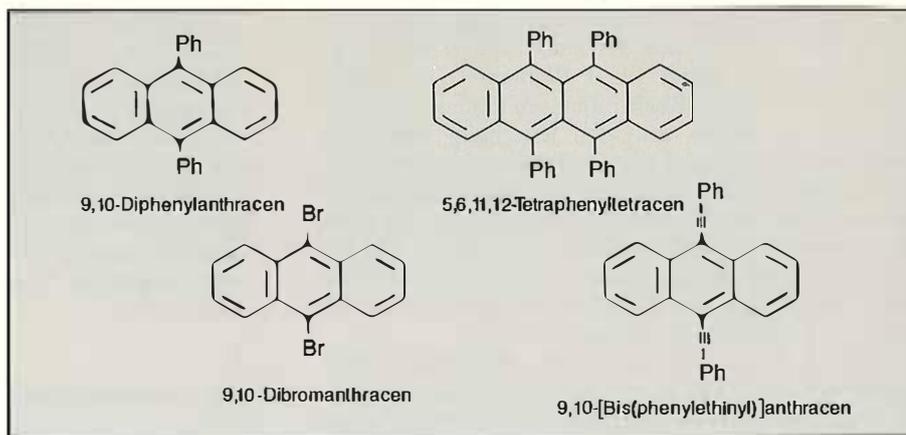
3.2 Der physikochemische Aspekt: die „Chemitronik“

Weitaus schwieriger als die reine Informationsverarbeitung (d. h. Registrierung sowie qualitative und quantitative Analyse der CL-Emission) gestaltet sich die Antwort auf die Frage nach dem Woher der Anregungsenergie.

Bei der Lösung dieses Problems geht es keineswegs um die triviale Feststellung, daß die Anregungsenergie nur aus der in Gang gesetzten chemischen Reaktion stammen kann, sondern vielmehr um die Identifizierung des entscheidenden Elementarschritts, der die Konversion der chemischen in elektronische (Anregungs-) Energie bewirkt. Denn selbst dann, wenn das emittierende Teilchen bekannt ist, ist nicht auch zugleich bekannt, woher dieses seine Anregungsenergie bezieht.

Um zu verstehen, warum sich die Lösung dieser Frage so diffizil gestaltet, sei daran erinnert, daß CL-Reaktionen nach chemischem Verständnis als ausgesprochen untypisch gelten, wenn man das hier im Zen-

Abb. 3 In Cl-Systemen häufig eingesetzte Fluorophore



trum des Interesses stehende CL-Licht als zu optimierendes Reaktionsprodukt betrachtet.

Denn Licht und „normale“ chemische Produkte sind nicht ohne weiteres kommensurabel und — den quantitativen Aspekt betreffend — auch nicht von vergleichbarer Größenordnung.

Bezieht man sich zur Beurteilung der emittierten Lichtmenge auf die CL-Quantenausbeute Φ_{CL} , d. h. auf die pro Formelumsatz der Edukte produzierten Photonen, so stellt man fest, daß es sich bei fast allen Licht erzeugenden Reaktionen bestenfalls um dritt-rangige (Neben-)Reaktionen handelt. Daraus resultiert die Notwendigkeit, alle CL-relevanten Nebenreaktionen möglichst vollständig zu erfassen und zu charakterisieren. Zur Bereitstellung der Anregungsenergie sind nur ausreichend exergone Teilreaktionen von Bedeutung, die in einem Schritt Energien zwischen 10^4 – 10^5 cm⁻¹ liefern, entsprechend Licht mit Wellenlängen zwischen 100 und 1000 nm.

Die Frage nach dem Wie und Warum der Konversion chemischer in elektronische Anregungsenergie führt somit zurück auf Fragen der chemischen Reaktionstheorie sowie ganz speziell auf die Frage nach der eigentlichen Natur chemischer Energie.

Denn chemilumineszierende Reaktionen beziehen ihre CL-spezifische Energie nicht auf dem Umweg über die Produktion „minderer“ thermischer Energie, von der ein bestimmter Teil in Anregungsenergie überführt wird, sondern in einem diskreten Elementar-Konversionsschritt.

Im umgekehrten Fall — auf dem Umweg über thermische Energie — müßten stark exotherme Reaktionen besonders starke CL zeigen, was keineswegs zutrifft, und die betreffenden leuchtenden CL-Lösungen müßten sich während der Lichtemission abkühlen, was ebensowenig der Fall ist.

Dagegen kann gezeigt werden, daß CL-fähige Reaktionen dann mehr Licht produzieren, wenn sie weniger exotherm geführt werden.

Zur thermischen Überführung von nur 1% aller anzuregenden Moleküle in den S_1 -Zustand mit einer Anregungsenergie von $E_{S_1} = 293,7$ kJ/mol, wie dies z. B. beim DPA erforderlich ist, müßte man das System schlagartig auf ca. 7770 K bringen.

In entsprechender Weise wären für das noch zu besprechende Luminol-System mit Quantenausbeuten von 0,25% und S_1 -Energien von ebenfalls 290 kJ/mol immer noch 5950 K spontan zu erreichen, um das gleiche Resultat zu erzielen wie mit „chemitronischer“ Anregung bei Raumtemperatur.

Was derart hohe Temperaturen speziell für organische Verbindungen mit Schmelztemperaturen um 250 °C (wie z. B. beim DPA) bedeuten, bedarf kaum näherer Erläuterung.

Solche — und höhere — Energiebeträge sind jedoch sehr leicht durch Einstrahlung von Licht mit Wellenlängen um 400 nm — also im Grenzbereich zwischen sichtbarem und nahem UV-Licht — innerhalb von Femtosekunden aufzubringen.

Unter Berücksichtigung dieser Rahmenbedingungen stellt sich für die CL-Forschung das Problem, aus der Vielzahl bekannter CL-Reaktionen diejenigen Teilreaktionen zu identifizieren, die schon aus energetischer Sicht mit den zu erschließenden Anregungsvorgängen in Verbindung zu bringen sind. Die eigentliche Aufgabe besteht also meist darin, konkret ablaufende, jedoch untergeordnete und daher meist nicht näher bekannte Umsetzungen aufzuklären.

Da es sich bei diesen den Elementarakt der Anregung auslösenden Umsetzungen um extrem schnell ablaufende Reaktionen handelt, sind auch entsprechend niedrige Aktivierungsenergien zu erwarten, denn nur so sind ausreichend hohe CL-Strahlungsleistungen zu erzielen.

Der Anregungsschritt wird also niemals der geschwindigkeitsbestimmende Schritt innerhalb einer CL-Reaktion sein, und damit sind die spezifischen Probleme bezüglich einer kinetischen Behandlung von CL-Reaktionen bereits umrissen: Die Lichtreaktionen laufen „im Schatten“ normaler chemischer Umsetzungen ab, und der CL-Forscher hat sich zweckmäßigerweise auf die letzten chemischen Teilreaktionen vor der chemitronischen Konversion zu konzentrieren.

3.3 Der chemische Aspekt: die Reaktion

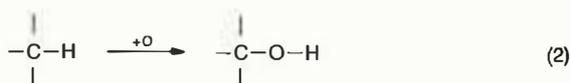
Unterzieht man die Vielzahl der in vivo wie in vitro ablaufenden Bio- sowie CL-Reaktionen einer näheren Prüfung, so findet man, daß es sich in fast allen Fällen um Oxidationsreaktionen im engeren oder weiteren (vgl. Gl. (1), 1. Teilreaktion) Sinne handelt.

Dazu gehört die unter intensivem Leuchten ablaufende Autoxidation von weißem Phosphor(dampf) ebenso wie die auf intermediärer Peroxidbildung basierenden kommerziell erhältlichen CL-Systeme oder die Lumineszenz der vielen in der Natur vorkommenden Leuchtorganismen.

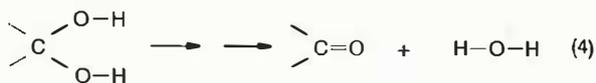
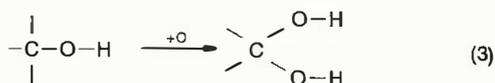
Es drängt sich damit geradezu die Frage auf, ob dies Zufall oder Notwendigkeit ist. Was ist das Besondere

an Oxidationsreaktionen bzw. am Sauerstoff? Mit einem Wert von 3,5 auf der Elektronegativitätsskala liegt Sauerstoff unter allen Elementen an zweiter Stelle. Bei fast allen Reaktionen, an denen Sauerstoff beteiligt ist, werden also den jeweiligen Reaktionspartnern in mehr oder minder großem Umfang Elektronen (bzw. Elektronendichte) entzogen. Dabei ist es insbesondere für den Bereich der organischen sowie der Biochemie charakteristisch, daß dieser Elektronenentzug keineswegs immer vollständig im Sinne einer Heterolyse der beteiligten Bindung, sondern meist nur partiell vor sich geht.

So entsteht bei der Oxidation von gesättigten Kohlenwasserstoffen in der ersten Reaktionsstufe aus einer fast unpolaren C-H-Bindung eine deutlich polare C-O- sowie eine noch stärker polare O-H-Bindung:



Entsprechendes gilt für die Bildung stark polarer Carbonyl-Gruppen aus Hydraten, die in einem weiteren Oxidationsschritt gebildet werden:



Diese Reaktionen sind Teil des Verbrennungsprozesses in Vergasermotoren und liefern in Verbindung mit weiteren Umsetzungen die — thermische — Energie zum Antrieb von Kraftfahrzeugen.

Tatsächlich hat man auch in CL-Reaktionen die Bildung von Carbonylverbindungen als chemische Endprodukte identifizieren können, ohne jedoch die aus den Erfahrungen mit Verbrennungskraftmaschinen zu erwartende Wärmetönung zu beobachten.

Wenn also die Bildung von Carbonylverbindungen einerseits in stark exothermer, andererseits in thermisch indifferenter chemilumineszenter Reaktion erfolgt, so sollte dies auch auf voneinander unabhängigen Wegen, d. h. nach verschiedenen Mechanismen, geschehen.

Da weiterhin die (thermochemische) Bildung einer Carbonyl-Gruppe in mehreren Stufen erfolgt, und jede gebildete C = O-Gruppe denselben — niedrigen — Energiegehalt besitzt — und zwar unabhängig davon, auf welchem Wege sie entstanden ist —, ist zu erwarten, daß pro Teilschritt erheblich weniger als die zur elektronischen Anregung erforderliche Mindestenergie verfügbar ist, und folglich Anregung und Lumineszenz ausbleiben.

Umgekehrt müßte bei Reduzierung der Teilschritte bis hin zur einstufigen Reaktion die Bildung elektronisch-angeregter Spezies nicht nur möglich, sondern dominierend sein.

4 Mechanismen chemilumineszierender Systeme

Wie jede chemische Reaktion, so folgt auch jede chemilumineszierende Reaktion einem ganz bestimmten Weg, den man modellhaft durch ein System von

Reaktionskoordinaten beschreiben kann. Für ein wirkliches Verständnis dieser Reaktion ist es daher unerlässlich, die notwendige und hinreichende Reaktionssequenz zu ermitteln, die zur Bildung der primären elektronenangeregten Spezies führt. Diese Reaktionsfolge wird im engeren Sinne als Anregungsmechanismus verstanden. Werden auch die sich anschließenden „Sensibilisierungs“- bzw. Energie-transfer- und Emissionsprozesse miteinbezogen, so wird allgemein vom *Chemilumineszenz-Mechanismus* gesprochen.

4.1 Sauerstoff und Chemilumineszenz

Bei vielen lichterzeugenden Prozessen hat Sauerstoff eine geradezu vitale Bedeutung — im eigentlichen (Biolumineszenz) wie auch im übertragenen Sinne. Das ist um so erstaunlicher, als Sauerstoff als recht stabiles Molekül bekannt ist; und ebenso, wie der uns umgebende Triplett-Sauerstoff ($^3\text{O}_2$) weder selbst „brennt“ noch — unter „Alltagsbedingungen“ — thermische Verbrennungsprozesse auslöst, so ist $^3\text{O}_2$ weder selbst chemilumineszent noch kann es Chemilumineszenz unmittelbar herbeiführen.

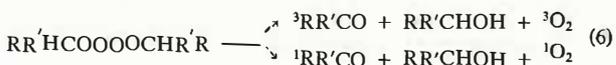
Da Sauerstoffzufuhr andererseits aber CL-Prozesse ermöglicht und aufrechterhält — wie es auch bei Verbrennungsprozessen der Fall ist —, liegt die Vermutung nahe, daß auch der uns so „vertraute“ Sauerstoff sowohl chemischen als auch biochemischen Metamorphosen unterworfen ist. Die Erforschung dieser Metamorphosen ist daher eine Voraussetzung, Licht in das mechanistische Dunkel solcher (autoxidativer) Lumineszenzen zu bringen.

4.1.1 Molekularer Sauerstoff ($^3\text{O}_2$)

Es ist allgemein bekannt, daß viele Lebensmittel — man denke wieder an das Ranzigwerden von Ölen und Fetten — unter Luftzutritt schon bei Raumtemperatur deutlich wahrnehmbare (chemische) Veränderungen erleiden. Weniger bekannt dürfte dagegen sein, daß diese Prozesse immer auch mit — allerdings meist äußerst schwacher — CL verbunden sind.

Die sich dabei auf molekularer Ebene abspielenden Vorgänge sind inzwischen gut erforscht, u. a. auch deshalb, weil hier Fragen von z. T. erheblicher volkswirtschaftlicher Relevanz berührt werden. So entstehen z. B. aus der in Speisefetten vorkommenden Linolsäurekomponente über intermediär gebildete Peroxy-Radikale verschiedene isomere Hydroperoxide, die selbst unter Spaltung des Ausgangsmoleküls in definierte Carbonylverbindungen übergehen [5] (Abb. 4).

Die bei der Autoxidation von Kohlenwasserstoffen zur elektronischen Anregung führenden Schritte beinhalten u. a. die intermolekulare Umsetzung von Alkylperoxy-Radikalen zu den jeweiligen Tetraoxiden, die ihrerseits zu Carbonylverbindungen, Alkohol und molekularem Sauerstoff zerfallen [6]:



Dabei entstehen nach einem von *Russell* [7] abgeleiteten und später von *Howard* und *Ingold* [8] bestätigten Mechanismus entweder Carbonylverbindungen und Sauerstoff im Singulett- oder beide Komponenten im Triplett-Zustand, was im ersten Fall die Bildung ange-

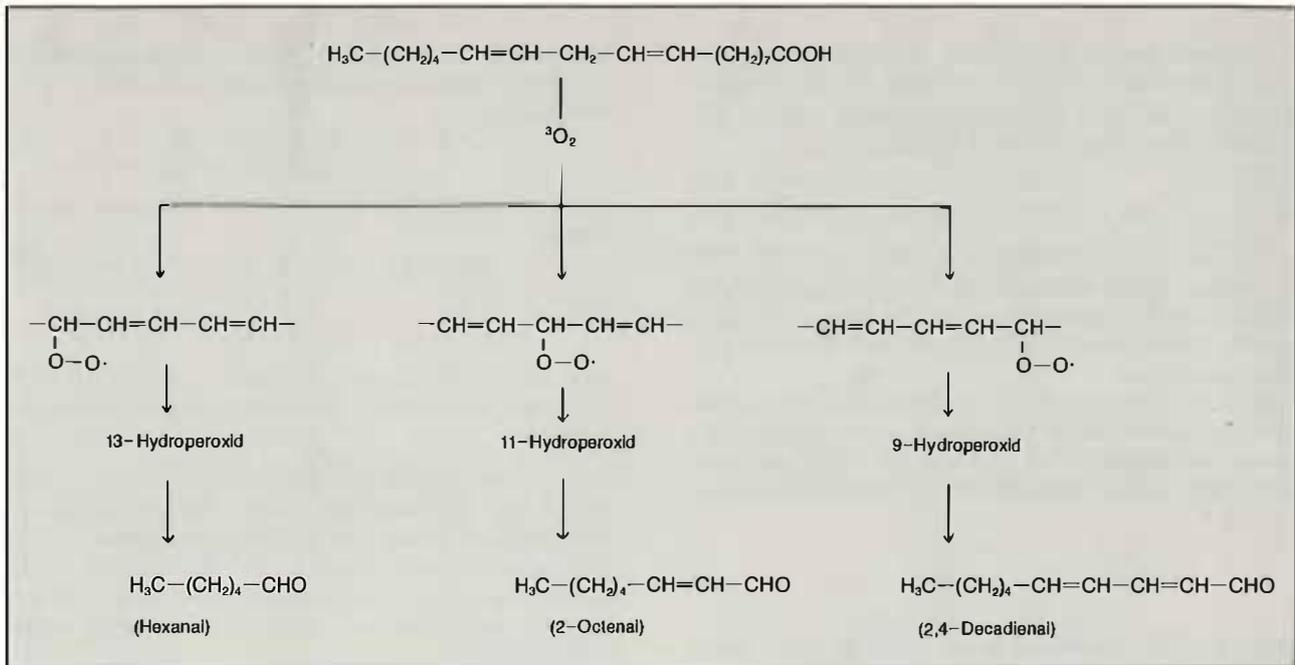
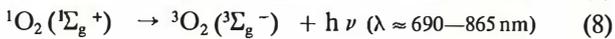
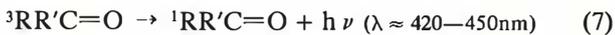


Abb. 4 Linolsäure-Autoxidation (s. [5])

regten Sauerstoffs ($^1\text{O}_2$), im zweiten die Bildung angeregten T-Ketons bedeutet (Gl. 6).

Tatsächlich hat man die von beiden angeregten Spezies zu erwartende CL auch spektroskopisch nachweisen können:

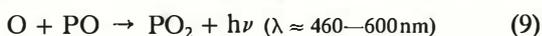


Die die Autoxidation von Kohlenwasserstoffen begleitende CL ist nicht nur wenig intensiv, sondern verläuft auch mit nur sehr geringen Quantenausbeuten, die in der Größenordnung von $0,00001-0,00000001\%$ ($= 10^{-7}-10^{-10}$ Einstein/mol²) liegen.

Auf Autoxidation beruhende CLen können aber auch weitaus stärker sein; sie sind dann allerdings substratspezifisch, d. h. es liegen auf molekularer Ebene spezielle Bedingungen vor, die eine effektive Umwandlung des normalen (Luft)sauerstoffs in CL-relevante Intermediate ermöglichen.

Bei dem seit dem 17. Jahrhundert bekannten *Leuchten des weißen Phosphors* handelt es sich um solch eine starke autoxidative CL. In diesem Fall sind es die über dem festen Material vorhandenen Phosphordämpfe, die in homogener Phase mit Luftsauerstoff reagieren und die zur Lumineszenz erforderliche Energie bereitstellen.

Bei der vielbandigen CL des Sauerstoff-Phosphor-Systems treten eine grüne sowie eine blaue Teilemission sehr auffällig in Erscheinung. Durch gezielt ausgewählte Versuche mit Sauerstoff-Atomen und Phosphor, Phosphortribromid oder Phosphortrichlorid konnte man feststellen, daß jeweils dieselbe grüne Emission oberhalb 460nm (mit breiten Banden bei 525, 554, 560 und 580 nm) auftritt, und daß im Emitter nur O und P vorhanden sind. Für diese CL wird

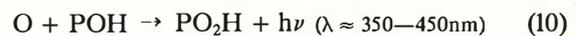


übereinstimmend als die entscheidende Teilreaktion angesehen.

Bei der blauen Emissionskomponente handelt es sich

²⁾ d. h. 1 emittiertes Photon auf 10^7 bis 10^{10} reagierende Moleküle. Unter „Einstein“ wird die nicht SI-konforme Einheit der photochemischen Energie verstanden: 1 Einstein = 1 mol Quanten (Lhv).

mit hoher Wahrscheinlichkeit um folgende Intermediär-Reaktion:



PO und HPO werden nach *Hamilton* und *Murrells* [9] über folgende Zwischenstufen gebildet:



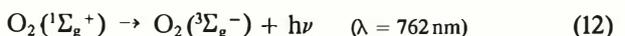
Dieselben Autoren konnten in aufwendigen Experimenten zeigen, daß die Rückreaktion von (11c), der früher die blaue Emission zugeschrieben wurde, unter O-Atom-freien Bedingungen keinerlei CL ergibt.

Bezieht man die gemessenen Lichtmengen auf die (O + PH₃)-Basisreaktion, so werden für die Sauerstoff/Phosphor-CL maximale Quantenausbeuten von $1-0,1\%$ ($= 10^{-2}-10^{-3}$ Einstein/mol³) gefunden.

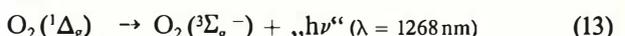
4.1.2 Singulett-Sauerstoff ($^1\text{O}_2$)

Wie z. T. bereits ausgeführt, existieren mehrere Formen molekularen Sauerstoffs, zu denen auch der für die CL besonders wichtige Singulett-Sauerstoff – $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ bzw. $\text{O}_2(^1\Sigma_g^+)$ – gehört. Dieser elektronisch angeregte Sauerstoff ist auf verschiedenen Wegen zugänglich (z. B. durch Mikrowellenentladung, photochemisch und auch [thermo-]chemisch), zeigt von $^3\text{O}_2$ abweichendes chemisches Verhalten und läßt sich u. a. durch seine CL nachweisen.

Da es nur zwei Arten des elektronisch angeregten molekularen Sauerstoffs gibt (s. o.), sollte man auch nur zwei strahlende Übergänge in den Grundzustand erwarten:



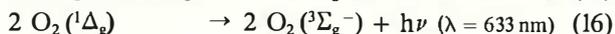
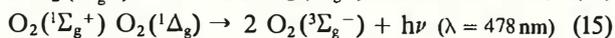
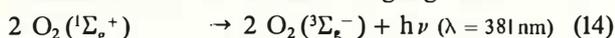
und



Tatsächlich hat man jedoch mehr als 10 Übergänge gefunden, was auf zwei Ursachen zurückgeführt wird:

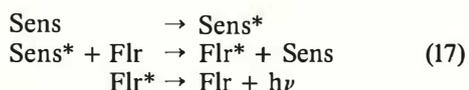
³⁾ d. h. 1 emittiertes Photon auf 10^2-10^3 reagierende Moleküle

— Neben der Emission aus $^1\text{O}_2$ -Einzelmolekülen finden bevorzugt weitere Übergänge aus der Desaktivierung von ($^1\text{O}_2$ — $^1\text{O}_2$)-Molekülpaaren statt. Die bekanntesten dieser Dimol-Übergänge sind

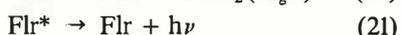
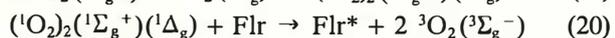
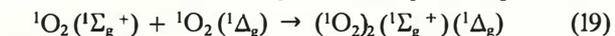
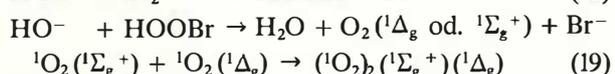
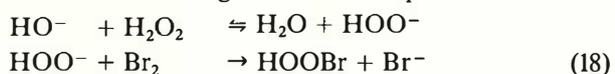


— Außer diesen sogenannten O-O-Übergängen gibt es noch einige nichtorthogonale Übergänge, und zwar sowohl für die Einzelmolekül- als auch für Molekülpaaremissionen.

Chemisch erzeugter Singulett-Sauerstoff kann aber auch als Sensibilisator fungieren und mit einem geeigneten Fluorophor (Flr) eine indirekte CL auslösen. Der sich dabei abspielende Energieübertragungsprozess



gestaltet sich allerdings schon bezüglich der Sens- bzw. Sens*-Bildung erheblich komplizierter:



Als Fluorophor kommt in diesem System Dibenzanthron (Violanthron) in Frage, das eine ausreichend niedrige Anregungsenergie von ca. 188 kJ/mol hat und demzufolge ein tiefrotes Licht emittiert.

4.1.3 Ozon (O_3)

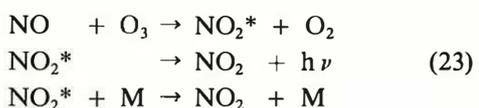
Ozon gehört zu den stärksten dem Chemiker zur Verfügung stehenden Oxidationsmitteln. Es kann auch mit Erfolg zur Initiierung von CL-Reaktionen herangezogen werden. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, daß Ozon sogar recht stabile polycyclisch-aromatische Kohlenwasserstoffe oxidativ abbaut — ein Prozess, der bei vielen organischen CLen unerwünscht ist, weil er zur Zerstörung der als Fluorophore eingesetzten substituierten Anthracene bzw. Acene führt.

Das Grundprinzip der Ozon-CL läßt sich daher übersichtlicher an einfachen anorganischen Systemen demonstrieren: Stickstoffmonoxid und Ozon reagieren unter genau festgelegten Bedingungen (bei vermindertem Druck in Anwesenheit eines geeigneten Trärgases) zu Stickstoffdioxid und Sauerstoff. Dabei tritt CL auf, deren Spektrum von ca. 600—1100 nm reicht.

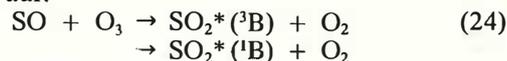
Emittierendes Teilchen ist elektronisch angeregtes NO_2^* [10]; die Lichtintensität dieser bimolekularen Reaktion ist den Konzentrationen der Reaktanden direkt proportional:

$$I = I_0 \cdot c_{\text{NO}} \cdot c_{\text{O}_3} \cdot c_{\text{M}}^{-1} \quad (22)$$

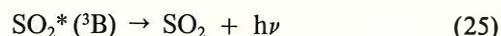
Der Proportionalitätsfaktor I_0 hängt im wesentlichen von der Art des Trärgases M ab, das seinerseits die Zahl der zur Lichtemission zur Verfügung stehenden Stickstoffdioxid-Moleküle durch Kollisionslöschung reduziert:



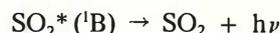
Das weitgehend analoge ($\text{SO} + \text{O}_3$)-System weist sogar zwei angeregte Zustände unterschiedlicher Multiplizität auf:



Die sich anschließenden Licht emittierenden Umsetzungen



und



sind mit 133 (^3B) bzw. 87 kJ/mol (^1B) nur schwach exotherm, während bei der nicht-chemilumineszenten Reaktion



433 kJ/mol frei werden. Dieses Beispiel zeigt in augenfälliger Weise die CL-entscheidenden Konsequenzen eines adiabatischen bzw. diabatischen Reaktionsverlaufs. Chemilumineszenzreaktionen sind also wie der Gesamtverlauf einer Photoreaktion nicht-adiabatisch.

Die Reaktion von Kohlenstoffmonoxid mit Ozon ist ebenfalls chemilumineszent:



Toby und Ulrich [11] konnten zeigen, daß die CL dieses Systems allein aus der Reaktion von Kohlenstoffmonoxid mit durch thermische Zersetzung aus Ozon entstandenen Sauerstoff-Atomen resultiert.

4.2 Peroxid-Chemilumineszenz

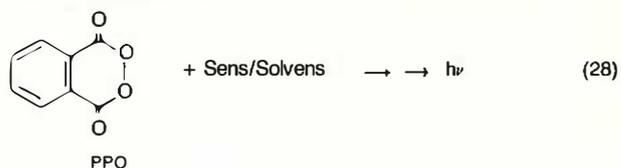
Peroxide sind als potentielle Quellen aktiven Sauerstoffs in besonderer Weise zur Erzeugung von CL geeignet. Bezüglich ihrer CL-Leistungsfähigkeit besteht dabei ein prinzipieller Unterschied zwischen cyclischen und acyclischen Peroxiden: Organische Cycloperoxide initiieren in vielen Fällen spontan CL, d. h. sie benötigen keine weitere — potentiell bifunktionelle — Komponente, um ein geeignetes Fluorophor/Solvens-System zur Emission zu veranlassen. Nichtcyclische Peroxide vom $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Na}_2\text{O}_2$ -Typ müssen dagegen unter Normalbedingungen zunächst cyclisch-peroxidische Intermediate bilden, um nennenswerte Lichtmengen zu produzieren.

Die Ringgröße der intermediär gebildeten oder als Edukt eingesetzten Peroxide hat dabei mehr quantitative als qualitative Bedeutung. Das gilt auch für die besonders interessante Klasse der cyclischen Diacylperoxide, über deren Studium wesentliche Erkenntnisse der CL-Mechanistik gewonnen wurden.

Zu den am besten untersuchten Cyclodiacylperoxiden gehört Phthaloylperoxid, das bis heute die stärkste CL dieser Stoffklasse zeigt, und an dem auch nach Kenntnis des Autors die erste Cyclodiacylperoxid-CL beobachtet wurde.

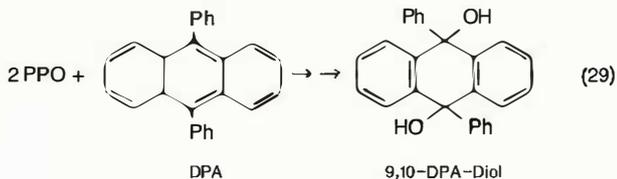
4.2.1 Phthaloylperoxid-Chemilumineszenz

Cyclisches Phthaloylperoxid (PPO) ergibt schon bei Raumtemperatur mit einer Reihe von Fluorophoren z. T. brillante CL:



Das emittierte Licht entspricht dabei der Fluoreszenzstrahlung der verwendeten Singulett-Sensibilisatoren (z. B. DPA, BPEA, u. a., s. o.). Auffälligerweise zeigen Triplett-Sensibilisatoren wie 9,10-Dibromanthracen (DBA) keine vergleichbare Wirkung.

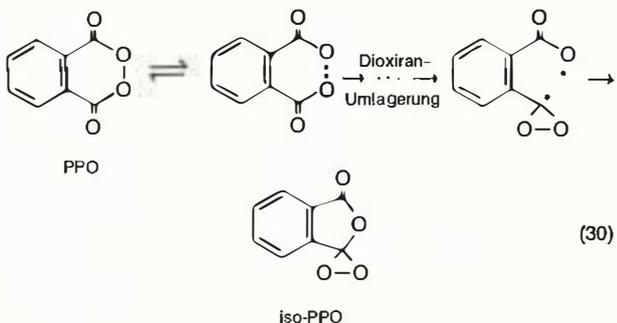
Es ist ein Charakteristikum dieser CL, daß die auch als Sensibilisator bezeichneten Fluorophore im PPO-System nicht nur physikalisch als Energiekonverter agieren, sondern auch chemisch wie ein Edukt mit PPO reagieren. Mit 9,10-Diphenylanthracen setzt sich PPO beispielsweise — in chemilumineszenter Reaktion — in ca. 30 %iger Ausbeute zum DPA-Diol um:



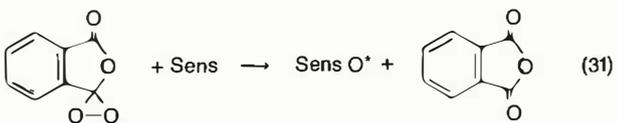
Daneben lassen sich viele weitere DPA-Derivate isolieren, die ohne Ausnahme Sauerstoff enthalten, deren Bildung also auf chemische Reaktion des Fluorophor-Kohlenwasserstoffs mit dem Phthaloylperoxid-System zurückzuführen ist.

Die CL-Quantenausbeute der PPO-CL liegt bei 10^{-3} Einstein/mol⁴); sie gehört damit zu den ganz wenigen sehr starken CL-Systemen.

Der Mechanismus der Phthaloylperoxid-CL stellt sich nach heutigem Wissensstand wie folgt dar: In der ersten Reaktionsphase wird das symmetrische (normale) PPO über die reversible Öffnung der peroxidischen O-O-Bindung in ein Spirodioxiransystem (i-PPO) umgelagert:



Im zweiten Schritt erfolgt *Oxcitation* — d. h. oxidative Excitation — des Fluorophors durch Dioxiran-O-Atomtransfer:

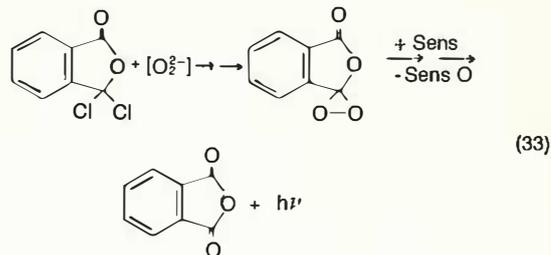


Der „oxcierte“ Sensibilisator überträgt seine Anregungsenergie auf ein weiteres — noch unverändertes — Fluorophor-Molekül:



Im Ergebnis wird also eine scheinbar normale sensibilisierte CL beobachtet, wie sie auch aus anderen CL-Systemen bekannt ist.

Daß der zur elektronischen Anregung des Fluorophors führende O-Atom-Transfer tatsächlich über die dem PPO isomere Dioxiranstufe verläuft, konnte in PPO-unabhängigen Kontrollexperimenten einwandfrei nachgewiesen werden [12]:

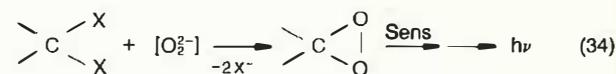


So ergibt die Perhydrolyse von 3,3-Dichlorphthalid die vom PPO her bekannte CL, obwohl hier ganz andere Edukte zum Einsatz kommen.

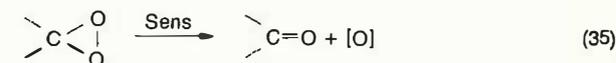
Strenggenommen handelt es sich hier also nicht um eine PPO-, sondern um eine i-PPO-CL, die allerdings sehr effektiv über das symmetrische Phthaloylperoxid gestartet werden kann.

4.2.2 Dioxiran/Dioxiranon-Chemilumineszenz

Wie die Perhydrolyse anderer — aktivierter — geminaler Dihalogenide bzw. analoger 1,1-disubstituierter Verbindungen zeigt, ist die i-PPO-CL völlig unabhängig vom PPO-System zu beobachten. CL-relevant ist vornehmlich die Möglichkeit der Dreiring-Peroxidbildung als Vorstufe zur Übertragung atomaren Sauerstoffs:



Dioxirane sind die extreme Form cyclischer Wasserstoffperoxid-Derivate. Sie sind hochreaktiv und besitzen daher auch verschiedene Reaktionskanäle. Der für die CL maßgebliche Reaktionsweg besteht in der — ggf. Sens-induzierten — Abspaltung von Sauerstoff-Atomen unter Bildung der betreffenden Carboonylverbindungen:



Die vorstehende Formulierung impliziert nicht zwangsläufig die Abspaltung „freien“ atomaren Sauerstoffs, da sich dessen „Freisetzung“ in jedem Fall entweder im Kontakt mit dem Lösungsmittel oder mit dem Fluorophor vollzieht.

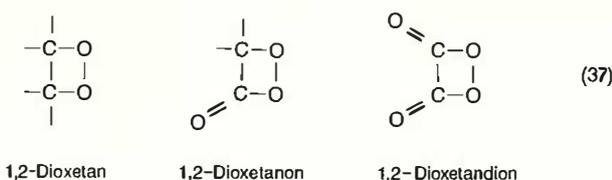
Ein besonderer — weil singulärer — Fall liegt vor, wenn Phosgen der Perhydrolyse unterworfen wird:



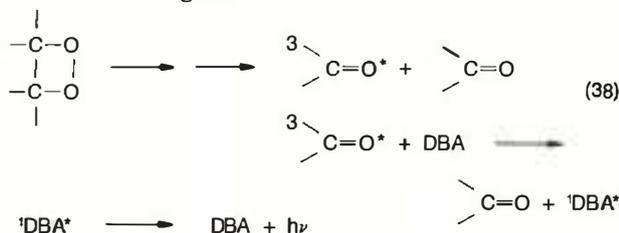
Dabei wird Phosgen, das zugleich hochreaktives (2-wertiges) Säurechlorid und aktiviertes geminales Dichlorid ist, zu Dioxiranon umgesetzt. Dieses starke Oxidans repräsentiert als Einzelmolekül zugleich eine Stoffklasse; es zerfällt bei Raumtemperatur innerhalb kurzer Zeit in Kohlenstoffdioxid und Sauerstoff.

⁴) d. h. 1 emittierendes Photon auf 10^3 reagierende Moleküle

4.2.3 Dioxetane, Dioxetanone und Dioxetandion 1,2-Dioxetane, 1,2-Dioxetanone (α -Peroxylactone) und 1,2-Dioxetandion:



werden seit langem (theoretisch wie praktisch) mit Blick auf den Mechanismus der jeweils von ihnen ausgelösten CL untersucht. Die größten Schwierigkeiten im Verständnis des Anregungsschrittes bestehen dabei zweifellos noch bei den *Dioxetanen*, obwohl diese Stoffklasse von allen Vierring-Peroxiden am gründlichsten erforscht ist. Die typische schwache Dioxetan-CL wird üblicherweise mit Triplet-Sensibilisatoren vom DBA-Typ verstärkt, die aufgrund ihres inneren Schweratomeffekts und daraus resultierender Spin-Bahn-Kopplung zu effektivem T \rightarrow S-Energie-transfer befähigt sind:



Dieser Weg wird ganz überwiegend von „einfachen“ Dioxetanen beschritten. Darunter versteht man solche Dioxetane, die Alkyl-/Aryl-Substituenten oder andere schwach elektronenschiebende Substituenten tragen. Ganz anders verhalten sich elektronenreiche Dioxetane, z. B. solche mit Donor-N bzw. -O enthaltenden Substituenten: sie sind vielfach äußerst instabil, bilden in hoher Ausbeute S-angeregte Produkte und erreichen Φ_{CL} -Werte von 10 % = $1,0 \times 10^{-1}$ Einstein/mol [13]. Der zum Peroxidring gerichtete Elektronenschub ist in diesen Fällen offensichtlich so stark, daß Elektron- bzw. Ladungstransfer-induzierte Spaltung dominiert.

Dioxetane dieses Typs haben sich als lehrreiche Modelle für das Studium starker Biolumineszenzen erwiesen [14].

Der Anregungsmechanismus — d. h. die Bildung angeregter Spezies — beim Zerfall einfacher 1,2-Dioxetane ist noch keineswegs geklärt. Diskutiert werden ein diradikalischer und ein „konzertierter“ Dioxetan-Zerfallsmechanismus [15], die zwar beide die Bildung von Carbonylprodukten im Grundzustand beschreiben, nicht jedoch die spurenweise Bildung elektronisch angeregter Aldehyde oder Ketone erklären. Der Synchron-Zerfall (konzertierter Mechanismus) ist aber schon deshalb nahezu auszuschließen, weil dabei zwei in ihrer Stärke sehr verschiedene Bindungen (O-O einerseits und C-C andererseits) homolysiert werden müssen. Das wäre nur realistisch, wenn Dioxetane aromatischen Charakter, d. h. ein aromatisch-isotropes $(4n+2)$ - π -Bindungssystem, hätten. Dafür gibt es jedoch keinerlei Hinweise. Möglicherweise kommt bei diesen Systemen u. a. auch eine Excitation durch Carben-Oxidation in Betracht, die heute zu den experimentell gesicherten Anregungsmechanismen gehört (vgl. hierzu [16]).

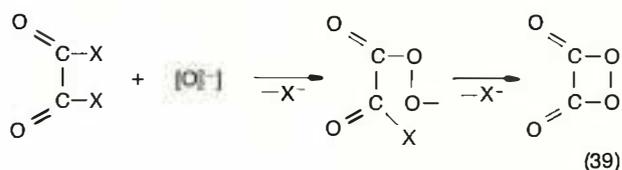
Dioxetanone (3-Keto-1,2-dioxetane) nehmen sowohl von ihrer Stabilität als auch von ihren CL-Generatoreigenschaften her eine Mittelstellung zwischen den peroxidischen Dioxetanen und 1,2-Dioxetandion ein. Diese auch als α -Peroxylactone bezeichneten Verbindungen [17] sind inzwischen als die chemilumineszenzrelevanten Strukturelemente verschiedener biolumineszenter Moleküle erkannt worden. Ihr Anregungsmechanismus wird in Abhängigkeit von den jeweiligen Substituenten dem elektronenreicher Dioxetane bzw. dem von Dioxetandion entsprechen.

4.3 Substrat-Chemilumineszenz

Neben den im vorigen Abschnitt behandelten Peroxid-CLen, deren Anregungspotential in direktem Zusammenhang mit dem Zerfall cyclischer Peroxide steht, und bei denen die das sichtbare Licht emittierende Komponente in weiten Grenzen variabel ist, gibt es andere Systeme ohne isolierbare peroxidische Zwischenstufe. Da bei diesen Systemen eine wohldefinierte Verbindung — das Substrat — von entscheidender Bedeutung für den Charakter der betreffenden CL ist, werden diese — historisch gewachsen — mit den (Trivial-) Namen jener zentralen Substrate bezeichnet. Als markanteste Vertreter dieser Gruppe sind *Luminol*, *Lophin*, *Lucigenin*, *Tetrakis(dialkylamino)ethylen* sowie die aktiven Oxalsäurederivate (Peroxyoxalate) zu nennen. Während die *Peroxyoxalat-Chemilumineszenz* einen Übergangstyp darstellt, bei dem sowohl ein Oxalsäurederivat als Substrat als auch ein — nicht isolierbares — cyclisches Peroxid (1,2-Dioxetandion) im Zentrum des Interesses stehen (mit variablem externen Fluorophor), repräsentieren Luminol, Lophin etc. Substrate, die in charakteristischer (Oxidations-) Reaktion den Fluorophor selbst bilden. Als chemische Vorstufe dieser Substrat-Fluorophore sind komplexe Carbene/Carbenoide und intramolekular gebildete Dioxirane (als spezielle Oxidationsmittel) anzusehen.

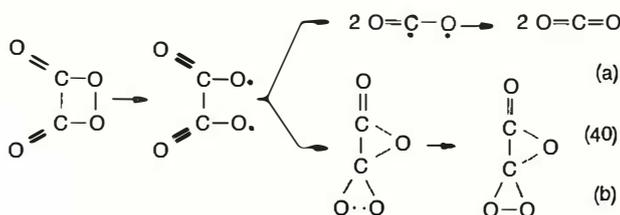
4.3.1 Peroxyoxalat-(Dioxetandion-) Chemilumineszenz

Die unter starker CL verlaufende Perhydrolyse verschiedener aktiver Oxalsäurederivate stellt hinsichtlich ihrer CL-Quantenausbeute (bis zu 0,34 Einstein/mol) und Einsetzbarkeit als chemische Lichtquelle gegenwärtig das Nonplusultra aller bekannten CL-Systeme dar. Seine überragenden systeminhärenten Eigenschaften sind aus dem vor einiger Zeit publizierten Mechanismus [18] heraus zu verstehen: Im ersten Schritt wird in zweistufiger nucleophiler Substitution mit Wasserstoffperoxid/Base bzw. Natriumperoxid/Wasser 1,2-Dioxetandion gebildet:



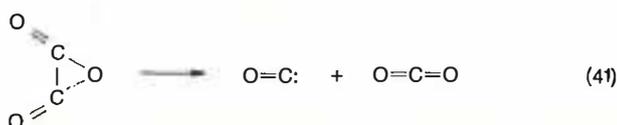
Dieses verschiedentlich auch als „CO₂-Dimeres“ bezeichnete Molekül ist funktionell als einfachstes Cyclodiacylperoxid anzusehen, eine Stoffklasse, die z. T. starke CL-Generatoren enthält. Wie bei den

Cyclodiacylperoxiden ist auch beim Dioxetandion die „chemische Sollbruchstelle“ geradezu vorprogrammiert: es ist die O-O-Bindung im gespannten Vierling. Da aufgrund der Molekülsymmetrie keinerlei Bindungsanisotropie vorliegt, bleibt bei der nachgewiesenen Spaltung des Moleküls nur der homolytische zur Bildung von 1,4-Diradikalen führende Weg, der sich dann unter Verzweigung fortsetzt:



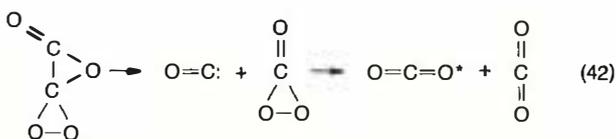
Das nach (40a) entstehende Kohlenstoffdioxid hat nach heutiger Kenntnis mit der elektronischen Anregung nichts zu tun, während die über mehrere mesomere — hier nicht gezeichnete — Grenzformen erfolgende Isomerisierung des Dioxetandions, das als Peroxyoxalsäureanhydrid in der Cyclodiacylform aufzufassen ist, in die Dioxiranform unter Erhalt der Peroxidfunktion geschieht.

Ebenso wie das unbeständige Oxalsäureanhydrid, das spontan in Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid zerfällt, ohne jedoch oxidierend zu wirken oder angeregte Produkte zu bilden,

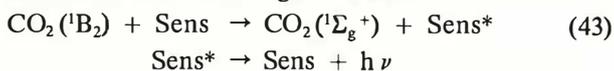


zerfällt auch das Peroxyoxalsäureanhydrid in der Dioxiranform in Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid (ebenfalls im Grundzustand).

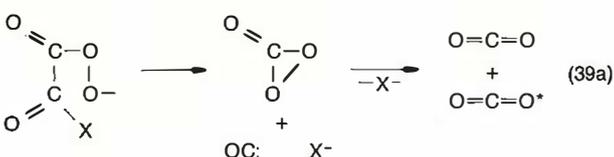
Chemilumineszenzentscheidend ist aber die dabei zusätzlich auftretende Freisetzung von Sauerstoff in atomarer Form, der als stärkstes bekanntes Oxidationsmittel noch innerhalb des Lösungsmittelkäfigs Kohlenstoffmonoxid zu angeregtem Kohlenstoffdioxid oxidiert:



Die Anregungsenergie des im Singulett-Term entstandenen Kohlenstoffdioxids kann jetzt auf geeignete S-Sensibilisatoren übertragen werden:



Eine aufgrund der aus (39) ersichtlichen ungewöhnlichen Molekülverhältnisse nicht völlig auszuschließende Reaktionsvariante führt zu demselben Anregungsmechanismus, was als systeminterne Bestätigung des CL-Mechanismus zu werten ist:



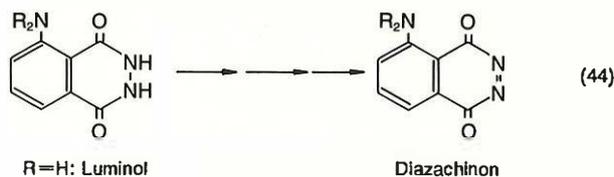
Über von CO_2^* ausgehende CL war schon früher berichtet worden [19].

4.3.2 Luminol-Chemilumineszenz

Als noch eine Stufe komplizierter hat sich der Mechanismus der außergewöhnlich brillanten blauen *Luminol-Chemilumineszenz* erwiesen: Eine externe Fluorophorzugabe ist hier nicht erforderlich, wenn auch möglich. Das — ggf. substituierte — 3-Aminophthalsäurehydrazid bildet über eine Diazachinon-Zwischenstufe und weitere Reaktionsschritte ein intramolekulares Dioxiran/Carbeniat-System, das aufgrund seiner Funktion folgerichtig als Fluorophoren zu bezeichnen ist.

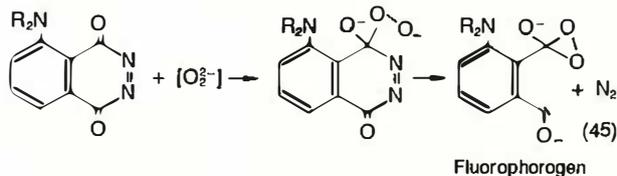
Es läßt sich zeigen, daß der Luminol-Fluorophor während der CL-Reaktion unmittelbar im angeregten Zustand entsteht [20]. Der einmal entstandene Fluorophor — das betreffende 3-Aminophthalsäuredianion — bleibt auch nach der Emission eines Photons fluoreszent, läßt sich jedoch nicht mehr mit chemischen Mitteln anregen.

Da der Mechanismus der Luminol-CL bereits an anderer Stelle ausführlich beschrieben ist, wird er hier nur in einer komprimierten, für das Verständnis jedoch ausreichenden Form vorgestellt:



In der ersten Reaktionsphase wird das substituierte Phthalhydrazid über mehrere Zwischenstufen zum hochreaktiven Diazachinon (Phthalazindionderivat) oxidiert. Das geschieht vorzugsweise in wäßrig-alkalischem Medium vom pH-Wert 11,4 in Gegenwart von Sauerstoff oder Kalium-hexacyanoferrat(III) als Co-Oxidantien.

Die eigentliche substantielle Oxidation wird durch die Perhydrolyse des Diazachinons eingeleitet:



Durch intramolekulare Carbenoxidation entsteht aus dem als Fluorophoren bezeichneten Intermediat der systemtypische Fluorophor, nämlich das betreffende Aminophthalsäuredianion, mit einer Carboxy-Gruppe im angeregten Zustand. Dieses ist hochfluoreszent und strahlt daher seine Anregungsenergie sehr effektiv — ohne zwischengeschalteten intermolekularen Energietransfer — als intensiv-blaue Chemi-Fluoreszenz ab:

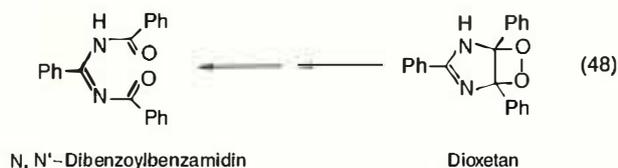
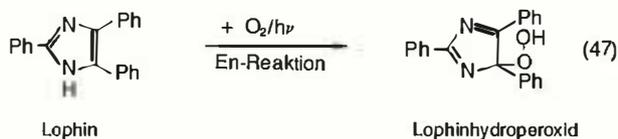


Dieser fast 60 Jahre nach den grundlegenden Arbeiten von *Albrecht* [21] gefundene Mechanismus ver-

einigt viele der schon von diesem vorausgesagten Zusammenhänge zwischen Chemie und Lumineszenz. In der Zwischenzeit sind die chemilumineszierenden cyclischen Diacylhydrazide weltweit mit großer Intensität erforscht worden. Stellvertretend für diese Arbeiten seien hier die grundlegenden Untersuchungen von *Gundermann, White, Seliger und Rauhut* — jeweils et al. — genannt [13].

4.3.3 Lophin, Lucigenin und Tetrakis(dialkylamino)ethylen

Lophin (2,4,5-Triphenylimidazol) und seine Derivate sowie *Lucigenin* (N,N'-Bis(methylacridinium)dinitrat) und aktive Acridanester gehören zu den wenigen diskreten Verbindungen, deren CL größenordnungsmäßig die von Luminol erreicht oder — im Fall der Acridanester — sogar um ein Mehrfaches übertrifft. Dabei ist es kein Zufall, daß diese Systeme wie Luminol durch Oxidation in mäßig bis stark basischem Medium maximale Lichtausbeuten liefern. Darüber hinaus haben die Arbeiten von *White et al.* [22] sowie von *McCapra et al.* [23] gezeigt, daß während der *Lophin*- bzw. *Lucigenin*-CL peroxidische Zwischenstufen durchlaufen werden:



N,N'-Dibenzoylbenzamidin konnte zu 70 % aus der chemilumineszierenden Lösung isoliert werden [24]. Gerade diese Tatsache ist jedoch ein Indiz dafür, daß die im präparativen Maßstab erfolgende *Lophin*-dioxetanspaltung nicht den zur CL führenden Weg repräsentiert. Das geht zudem auch daraus hervor, daß das substituierte Benzamidin selbst nicht fluoreszenzfähig ist. Dagegen zeigt das in alkalischer Lösung vorliegende N,N'-Dibenzoylbenzamidin-Anion eine mit dem CL-Spektrum der *Lophin*-reaktion übereinstimmende Fluoreszenz.

Die im Vergleich zur 70 %igen Amidin-Ausbeute in minimalem Umfang erfolgende CL ($\Phi_{\text{CL}} = 0,1 - 0,01 \% = 10^{-3} - 10^{-4}$ Einstein/mol) legt auch in diesem System eine über hochreaktive Dreiringperoxid-Sauerstoff-Atomtransferstufen verlaufende Anregung nahe. Dafür sprechen auch der in geringen Mengen gefundene Benzaldehyd sowie Ammoniak, deren Bildung aus *Lophin* drastische Bedingungen erfordert: durch die Hauptreaktion produziert das *Lophin*-system seinen Fluorophor, der in einer Nebenreaktion elektronisch angeregt wird.

Die für *Lophin* dargelegten Ausführungen gelten sinngemäß auch für das *Lucigenin*-system, dessen CL-Quantenausbeute von ca. 1 % etwa der von Luminol entspricht.

Emittierendes Teilchen ist hier eindeutig N-Methylacridinon, das im Bereich von 440 nm maximale Fluoreszenz zeigt.

Für das Verständnis des zur CL führenden Reaktionswegs ist es auch in diesem System von Bedeutung, daß dasselbe Reaktionsprodukt — das in diesem Falle direkt fluoreszenzfähig ist — auf zwei verschiedenen Wegen entstehen kann: im präparativen Maßstab (Hauptprodukt) als Grundzustandsketon sowie im CL-Umfang in einer intra-intermolekularen Dioxiran-Carben-Oxidation. Das auf diese Weise im angeregten Zustand entstehende Acridon strahlt seine blaue Fluoreszenz aus, bewirkt aber daneben auch durch Anregungsenergie-Transfer auf das Grundmolekül (*Lucigenin*) und daraus entstandene Reaktionsprodukte, daß im CL-Spektrum auch Banden im längerwelligen (grünen) Bereich auftreten.

Zu den ungewöhnlichsten CL-Systemen gehört das extrem elektronenreiche *Tetrakis(dimethylamino)ethylen* (TDE): Schon beim Kontakt mit Luft, die Spuren von Wasser oder andere Protonendonatoren enthält, beginnt die Reinsubstanz in leuchtendem Blau zu erstrahlen. Die TDE-CL ist auch bei kleinsten Sauerstoffspuren so intensiv, daß daraus eine äußerst empfindliche Nachweismethode für Sauerstoff entwickelt wurde.

Da das Grundmolekül einerseits selbst als Fluorophor fungiert, andererseits aber während der Autoxidation unter Bildung bräunlich-mißfarbener Produktgemische abgebaut wird, begünstigen hohe TDE-Konzentrationen (bis hin zum solvensfreien TDE) den CL-Weg.

Als Hauptreaktionsprodukte entstehen bei der TDE-O₂-Umsetzung 68 % Tetramethylharnstoff, 16 % Oxalsäure-bis(dimethyl)amid, 10 % Tetramethylhydrazin, 4 % Bis(dimethylamino)methan sowie geringe Mengen an Dimethylamin [25]. Die maximale CL-Quantenausbeute wird mit $\approx 0,1 \% (2,1 \times 10^{-3}$ Einstein/mol) angegeben — ein sehr hoher Wert bei einer Fluoreszenzquantenausbeute von nur 0,03—0,05 %.

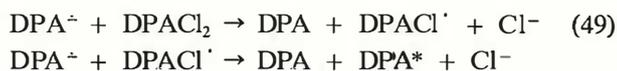
Fletcher und *Heller* [26] schließen aus ihren grundlegenden Untersuchungen zur TDE-CL, daß die Lichtemission aus einer „minor reaction“ resultiert, in der ein offensichtlich CL-entscheidendes langlebiges Intermediat gebildet wird. Dieses Intermediat, das sich bei -30°C unter TDE-Autoxidationsbedingungen anreichern läßt, führt nach Absaugen des Restsauerstoffs und schnellem Erwärmen auf Raumtemperatur zu einem „burst of light“, wobei der aufgenommene Sauerstoff aber nicht wieder abgespalten, sondern über eine irreversible Zersetzung des Intermediats fest gebunden wird. Für die Bildung der Hauptprodukte sollen dabei 585 kJ/mol freigesetzt werden. Solche Energiebeträge sind in einem Schritt — bei Oxidationsreaktionen der vorliegenden Art — nur durch Bildung von C = O-Doppelbindungen aufzubringen, die Dissoziationsenergien von ca. 627 kJ/mol aufweisen. Als Anregungs-Mechanismus kommt daher beim TDE-System — wie beim *Lucigenin* — praktisch nur eine Einschnitt-Carbenoxidation in Betracht, bei der atomarer Sauerstoff aus einem Dioxiran-Intermediat übertragen wird.

Das Carben könnte zusätzlich über ein instabiles TDE-Epoxid entstehen [27], das mit Sauerstoff zum Dioxiran und dieses mit weiterem Carben zu angeregtem Tetramethylharnstoff reagiert.

4.4 Rekombinations-Chemilumineszenz

Unter diesem CL-Typ lassen sich Elektronen-, Ionen- sowie Radikalrekombinationen zusammenfassen.

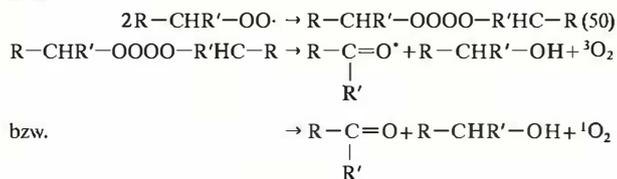
Bei der unter CL verlaufenden Elektronenrekombination handelt es sich nicht um reine CL, da hier zunächst durch externe Bestrahlung Elektronen freigesetzt und in einer Tieftemperatur-Matrix fixiert werden. Anregung und Emission — meist als Phosphoreszenz — erfolgen bei der Rückkehr der Elektronen zu den betreffenden Kationen. Beobachtet wird diese Lumineszenzart z. B. bei organischen Aminen. Anion-Kation-Rekombinationen lassen sich sowohl elektrochemisch als auch chemisch realisieren. Ein gut untersuchtes Beispiel ist die Reaktion des 9,10-Diphenylanthracen-Radikalanions mit 9,10-Dichlor-9,10-diphenyl-9,10-dihydroanthracen als potentiellstem Kation:



Das DPA-Radikalanion wird durch Reaktion von Kalium mit DPA in völlig trockenem Tetrahydrofuran erzeugt. Die Bildung des angeregten DPA^* geschieht in zwei Stufen, in denen jeweils ein Elektron aus dem $\text{DPA}^{\cdot-}$ im Sinne einer nucleophilen Reaktion auf die 9- bzw. 10-Position des DPACl_2 bzw. DPACl unter Austritt von je einem Cl^- übertragen wird. Als Resultat beobachtet man eine helle Chemilumineszenz, die der Fluoreszenz des 9,10-Diphenylanthracens entspricht.

CL als Folge von Radikal-Radikal-Rekombinationen wird meist im Zusammenhang mit Autoxidationen und mit der Reaktion von Peroxy-Radikalen diskutiert.

Der eigentliche Anregungsschritt dürfte in diesen Fällen jedoch nicht in der Radikalrekombination selbst — dazu reichen die Energien der entstehenden Peroxidbindungen bei weitem nicht aus —, sondern in der aus Folgereaktionen resultierenden Bildung von Carbonyl-Gruppen bzw. molekularem Sauerstoff ($^1\text{O}_2$) zu sehen sein, wie bereits ausgeführt wurde, z. B.



4.5 Weitere Chemilumineszenzsysteme

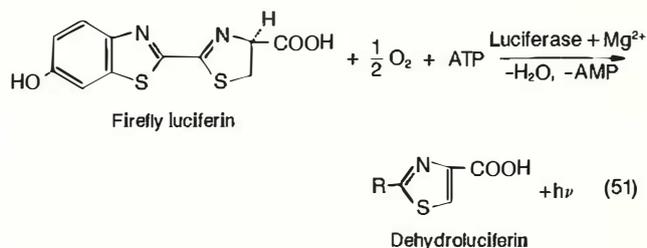
Außer den bereits behandelten gibt es eine Vielzahl weiterer CL-Systeme, die teilweise sehr helle Lichtemission zeigen. Bei einigen dieser Systeme besteht auch noch keine endgültige Klarheit über den Anregungs- bzw. den gesamten CL-Mechanismus. Auf die Besprechung dieser Gruppe, zu der z. B. die Siloxen-, Ruthenium-Chelatkomplex-, Tetralinhydroperoxid/Zinktetraphenylporphin-, Grignardverbindungs- und Indol-CL gehören, soll an dieser Stelle verzichtet werden. Der interessierte Leser sei in diesem Zusammenhang auf die einschlägige Literatur verwiesen.

5 Resümee und Ausblick

Das Studium der CL hat — zumindest in Teilbereichen — tiefe Einblicke in die Kausalität chemischer Abläufe ermöglicht — Abläufe, die nicht auf die in-

vitro-Chemie beschränkt sind, sondern weit in die Biologie hineinreichen: in die subtilen Mechanismen der Biolumineszenz. Insofern ist die Biolumineszenz keine von der CL getrennte Wissenschaft, sondern sie „beschränkt“ sich lediglich auf die molekularbiologische Erforschung von CL-Mechanismen lebender Systeme.

Eine der am besten untersuchten Biolumineszenzen ist das in der Einleitung erwähnte Luciferin/Luciferase-System der amerikanischen Firefly (*Photinus pyralis*), das zur ATP- bzw. Mg^{2+} -Bestimmung Eingang in die medizinische Diagnostik gefunden hat:



Am Beispiel der Bio/Chemilumineszenz hat der Naturwissenschaftler einmal mehr Gelegenheit zu der Feststellung, daß die selbst unter größter Anstrengung entwickelten Systeme nicht nur nach denselben Grundprinzipien wie die in der Natur arbeiten, sondern daß es noch sehr viel größerer Anstrengungen bedarf, die in Jahrtausenden evolutionär entstandenen natürlichen Vorbilder zu erreichen.

Die in den letzten Jahren erzielten Fortschritte im Verständnis chemilumineszenzmechanistischer Zusammenhänge geben jedoch Anlaß zu berechtigtem Optimismus.

Schon heute ist es möglich, noch unbekannte CL-Systeme gezielt zu konstruieren — ein Faktum, das noch in jüngster Vergangenheit utopisch erscheinen mußte. Ob solche „man-made systems“ leistungsfähiger als die heute bekannten sein werden, muß die Zukunft erweisen. Daneben sollte die systematische Verbesserung vorhandener CL unter neuen Randbedingungen verstärkt in Angriff genommen werden. In dieser Hinsicht hat jedoch die tiefgehende Besonderheit aller CL-Reaktionen auch im praktischen ihre besondere Problematik: Es gibt keine isolierten CL-Reaktionen, die nach Art einer Synthesereaktion zu optimieren wären, sondern bestenfalls in den präparativen Bereich hineinreichende chemilumineszente Nebenreaktionen. Dabei ist es wiederum ein besonderes Charakteristikum dieser vielstufigen Reaktionen, daß sie sich kaskadenartig dem mit niedrigster Aktivierungsenergie verbundenen Anregungsschritt nähern, d. h. die Reaktionsgeschwindigkeit erreicht ausgerechnet an diesem entscheidenden Punkt ihr Maximum. Damit erhält der Anregungsschritt selbst die Qualität eines Elementarprozesses, dem die Strahlungsemission als systemerhaltendes Korrektiv nachgeschaltet ist.

Schon heute sind die Konturen der zukünftigen Entwicklung auf dem CL-Sektor zu erkennen: Der Schwerpunkt wird weniger auf dem Gebiet der Beleuchtungssysteme, sondern mehr noch als bereits realisiert im analytisch-diagnostischen Bereich liegen. Eine schon nicht mehr nur im gedanklichen Ansatz befindliche Entwicklung wird möglicherweise noch bedeutender sein: die Integration von CL-Technologie

in die elektronische Datenverarbeitung. Das mit biolumineszenten Impulsen auf zellulärer Ebene arbeitende natürliche „Kommunikationssystem“ mag uns dabei als Vorbild dienen.

Literatur

- [1] *K.-D. Gundermann*, Chemilumineszenz organischer Verbindungen. Springer-Verlag, Berlin 1968
- H. Brandl*, Das Phänomen der Chemolumineszenz. Praxis (Chemie) **29**, 65 (1980)
- F. McCapra*, The Chemiluminescence of Organic Compounds. Pure Appl. Chem. **24**, 611 (1970)
- [2] *H.H. Seliger* und *W.D. McElroy*, Light: Physical and Biological Action. Academic Press, New York und London 1965
- [3] *F. Haber* und *W. Zisch*, Anregung von Gasspektren durch chemische Reaktionen. Z. Phys. **9**, 302 (1922)
- [4] *M. Polanyi* und *G. Schay*, Über hochverdünnte Flammen. III. Die Natrium-Chlorflamme. Beweis und Ausbau des Reaktions- und Leuchtmechanismus. Die beiden Reaktionstypen. Überblick über die ganze Untersuchung. Z. Phys. Chem. **B1**, 30 (1928)
- [5] *W. Grosch*, Der oxidative Fettverderb. ChiuZ **4**, 121 (1970)
- [6] *J. R. Kanojky*, Singlet Oxygen Production from the Reactions of Alkylperoxy Radicals. Evidence from 1268nm Chemiluminescence. J. Org. Chem. **51**, 3386 (1986)
- [7] *G. A. Russell*, Deuterium-isotope Effects in the Autoxidation of Aralkyl Hydrocarbons. Mechanism of the Interaction of Peroxy Radicals. J. Am. Chem. Soc. **79**, 387 (1957)
- [8] *J. A. Howard* und *K. U. Ingold*, The Self-Reaction of sec-Butyl-peroxy Radicals. Confirmation of the Russell Mechanism. J. Am. Chem. Soc. **90**, 1056 (1968)
- [9] *P. A. Hamilton* und *T. P. Murrells*, Mechanism for the Chemiluminescence in Oxygen-Phosphor Systems. J. Phys. Chem. **90**, 182 (1986)
- [10] *J. C. Greaves* und *D. Garvin*, Chemically Induced Molecular Excitation: Excitation Spectrum of the Nitric Oxide-Ozone System. J. Chem. Phys. **30**, 348 (1959)
- [11] *S. Tobby* und *E. Ullrich*, Reaction of Carbon Monoxide with Ozone: Kinetics and Chemiluminescence. Int. J. Chem. Kinet. **12**, 535 (1980)
- [12] *M. F. D. Steinfatt*, Chemiluminescence and Mechanism. Part I. Dioxirane Chemiluminescence on Perhydrolysis of Geminal Organic Dihalides: a Novel Mechanism in Chemiluminescence. J. Chem. Res. (S), **111** (1984)
- J. Chem. Res. (M), 1040—1062 (1984)
- [13] *K.-D. Gundermann* und *F. McCapra*, Chemiluminescence in Organic Chemistry. Springer-Verlag, Berlin 1987
- [14] *A. P. Schaap* und *S. D. Gagnon*, Chemiluminescence from a Phenoxide-Substituted 1,2-Dioxetane: A Model for Firefly Bioluminescence. J. Am. Chem. Soc. **104**, 3504 (1982)
- [15] *W. Adam* und *G. Cilento*, Viergliedrige cyclische Peroxide als Äquivalente angeregter Zustände: Eine neue Dimension der Bioorganischen Chemie. Angew. Chem. **95**, 525 (1983)
- [16] *N. J. Turro*, *J. A. Butcher, Jr.* und *G. J. Hefferson*, Chemiluminescence from Carbene Oxidation. Photochem. Photobiol. **34**, 517 (1981)
- [17] *W. Adam*, Biologisches Licht. ChiuZ **7**, 182 (1973); *N. J. Turro* und *M.-F. Chow*, Chemiluminescent Thermolysis of α -Peroxylactones. J. Am. Chem. Soc. **102**, 5058 (1980)
- [18] *M. F. D. Steinfatt*, Zum Mechanismus der Peroxyoxalat-Chemilumineszenz. Bull. Soc. Chim. Belg. **94**, (1), 85 (1985)
- [19] *J. E. Hardy*, *W. C. Gardiner* und *A. Burcat*, Recombination of Carbon Monoxide and Oxygen Atoms. Int. J. Chem. Kinet. **10**, 503 (1978)
- [20] *M. F. D. Steinfatt*, Revealing the Mechanism of Lumol-Type Chemiluminescence. Bull. Soc. Chim. Belg. **94**, (6), 407 (1985)
- [21] *H. O. Albrecht*, Über die Chemilumineszenz des Aminophthal-säurehydrazids. Z. Phys. Chem. **136**, 321 (1928)
- [22] *E. H. White* und *M. J. C. Harding*, The Chemiluminescence of Lophine and its Derivatives. J. Am. Chem. Soc. **86**, 5686 (1964)
- [23] *F. McCapra*, Chemiluminescence of Organic Compounds. Prog. Org. Chem. **8**, 231 (1973)
- [24] *J. S. Sonnenberg* und *D. M. White*, Chemiluminescent and Thermoluminescent Lophine Hydroperoxide. J. Am. Chem. Soc. **86**, 5685 (1964)
- [25] *N. Wiberg*, Tetraaminoäthylene als starke Elektronendonoren. Angew. Chem. **80**, (20), 809 (1986);
- N. Wiberg* und *J. W. Buchler*, Tetrakis(dimethylamino)-äthylen: ein starker Elektronendonator. Angew. Chem. **74**, (14), 490 (1962)
- [26] *A. N. Fletcher* und *C. A. Heller*, Oxidation and Chemiluminescence of Tetrakis(dimethylamino)ethylen. III. Kinetics, Quantum Yield, and Mechanism of Luminescence. J. Phys. Chem. **71** (5), 1507 (1967)
- [27] *R. W. Hoffmann*, Reaktionen elektronenreicher Olefine. Angew. Chem. **80**, (20), 823 (1968)
- [28] *H. Brandl*, Eine oszillierende Reaktion mit sichtbarer Chemolumineszenz. Praxis (Chemie) **33**, 47 (1984)

Anschrift des Verfassers:

Dr. Manfred Steinfatt, Am Rollberg 11/Postf. 1224, 3392 Clausthal-Zellerfeld