

Der Konzentrationsumschlag der Fluoreszenz aromatischer Kohlenwasserstoffe in mizell-kolloidaler Lösung

Von TH. FÖRSTER und B. SELINGER

Laboratorium für physikalische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart

(Z. Naturforschg. **19 a**, 38–41 [1964]; eingegangen am 2. Oktober 1963)

Herrn Prof. Dr. W. GROTH zum 60. Geburtstag gewidmet

Concentration effects in fluorescence spectra, resulting from transient dimer formation in excited singlet states, have been studied in the presence of a detergent in aqueous solution. 2-methyl-naphthalene and pyrene have been used as fluorescers, and cetyl-dimethyl-benzylammonium-chloride as the detergent. The intensity ratio of dimer to monomer fluorescence components has been measured for dilution of the fluorescer alone and also of fluorescer and detergent. The results show that with 2-methyl-naphthalene transient dimer formation depends on the fluorescer concentration within the micelles. With pyrene, where dimer formation occurs at very low concentrations, it seems to depend on the number of single fluorescer molecules per micelle.

Verschiedene aromatische Kohlenwasserstoffe zeigen in geeigneten Lösungsmitteln einen Konzentrationsumschlag der Fluoreszenz^{1–5}. Dieser besteht darin, daß das in verdünnter Lösung auftretende Spektrum mit zunehmender Konzentration an Intensität verliert, wobei aber eine neue Fluoreszenzkomponente bei längeren Wellen erscheint, die bis zu den höchsten Konzentrationen erhalten bleibt. Besonders ausgeprägt ist dieser Konzentrationsumschlag an Pyren und einigen seiner Derivate zu beobachten, doch tritt er unter geeigneten Bedingungen auch bei Naphthalin-Derivaten und anderen aromatischen Verbindungen auf^{6, 7}. Die langwellige Fluoreszenzkomponente wird von angeregten Dimeren emittiert, die nach erfolgter Lichtabsorption aus je einem angeregten und einem unangeregten Monomeren (alle in Singlett-Zuständen) gebildet werden.

Bisher wurden solche Konzentrationsumschläge nur in homogenen organischen Lösungsmitteln untersucht. Die Quantenausbeute η der Fluoreszenz des Monomeren nimmt dabei nach einer STERN-VOLMER-Gleichung¹

$$\eta = \eta_m \frac{1}{1 + c/c_h} \quad (1)$$

mit zunehmender Konzentration c ab, während umgekehrt die Quantenausbeute η' des Dimeren nach

der entsprechenden reziproken Beziehung

$$\eta' = \eta'_m \frac{1}{1 + c_h/c} \quad (2)$$

zunimmt. Dabei sind η_m und η'_m die maximalen Ausbeuten der beiden Komponenten, die sich in den Grenzfällen der Konzentrationen 0 und ∞ ergeben. c_h ist die Halbwertskonzentration, bei welcher jede der beiden Quantenausbeuten die Hälfte ihres Maximalwerts besitzt. Diese Beziehungen entsprechen einem bimolekularen Bildungsmechanismus des angeregten Dimeren.

Aromatische Kohlenwasserstoffe lassen sich mit Hilfe geeigneter Detergentien auch in wäßrige Lösung bringen. Dabei ist allerdings zu erwarten, daß sie darin nicht homogen gelöst, sondern in den von den Molekülen des Detergens gebildeten Mizellen konzentriert sind. Daher sollte das Intensitätsverhältnis der beiden Fluoreszenzkomponenten nicht durch die Bruttokonzentration des Aromaten in der Lösung, sondern durch seine *lokale* Konzentration in der Mizelle bestimmt sein.

Ein für solche Untersuchungen geeignetes Detergens ist Cetyl-dimethyl-benzylammonium-chlorid (CDBA), welches die Fluoreszenz der Aromaten nicht löscht und auch das zur Erregung notwendige Ultraviolettlicht nicht wesentlich streut oder absor-

¹ TH. FÖRSTER u. K. KASPER, Z. Phys. Chem., N. F. **1**, 275 [1954].

² TH. FÖRSTER u. K. KASPER, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **59**, 976 [1955].

³ E. DÖLLER u. TH. FÖRSTER, Z. Phys. Chem., N. F. **34**, 132 [1962].

⁴ E. DÖLLER, Z. Phys. Chem., N. F. **34**, 151 [1962].

⁵ J. B. BIRKS u. L. G. CHRISTOPHOU, Spectrochim. Acta **19**, 401 [1963].

⁶ E. DÖLLER u. TH. FÖRSTER, Z. Phys. Chem., N. F. **31**, 274 [1962].

⁷ TH. FÖRSTER, Pure Appl. Chem. **7**, 73 [1963].



biert. Damit wurden Stammlösungen folgender Zusammensetzung hergestellt:

M: CDBA, $4 \cdot 10^{-2}$ Mol/l;
2-Methylnaphthalin, $3 \cdot 4 \cdot 10^{-2}$ Mol/l;

P: CDBA, $4 \cdot 10^{-2}$ Mol/l;
Pyren, $2 \cdot 3 \cdot 10^{-3}$ Mol/l.

Beide Lösungen zeigen nahezu ausschließlich das Fluoreszenzspektrum des entsprechenden Dimeren, während die Absorptionsspektren denen der monomeren Aromaten entsprechen, wie sie z. B. in Cetan im ganzen Konzentrationsbereich auftreten. Aus diesen Stammlösungen wurden Lösungen mit geringeren Konzentrationen der Aromaten in zwei verschiedenen Verdünnungsreihen hergestellt. In den Reihen Ma und Pa geschah diese Verdünnung mit Wasser, also unter proportionaler Konzentrationsabnahme des Aromaten und des Detergens. In den beiden anderen Reihen Mb und Pb wurde mit einer ebenfalls $4 \cdot 10^2$ -molaren Lösung von CDBA verdünnt, so daß dessen Konzentration bei abnehmender Konzentration des Aromaten konstant blieb.

An den so erhaltenen Lösungen wurden die Fluoreszenzspektren in üblicher Weise bei Anregung unter einem Winkel von etwa 45° mit Licht der Wellenlängen $312/3 \text{ m}\mu$ (Hg-Hochdrucklampe) gemessen. Die Lösungen hatten Raumtemperatur. Auf den Ausschluß von Luftsauerstoff wurde verzichtet, da bei Kontrollversuchen kein wesentlicher Einfluß festzustellen war. Aus den so ohne Berücksichtigung der Empfindlichkeitsverteilung unseres Instruments gemessenen Spektren wurden die Maximalintensitäten I und I' der beiden Fluoreszenzkomponenten entnommen und die Quotienten I'/I berechnet. Diese Werte sind in Abb. 1 als Funktionen der Bruttokonzentration c' des Aromaten auf beiderseits logarithmischen Skalen aufgetragen. Man erkennt, daß die Konzentrationsabhängigkeit wesentlich von der Art der Verdünnung abhängt. In den Reihen Ma und Pa ändert sich das Intensitätsverhältnis der beiden Fluoreszenzkomponenten nur wenig, so daß auch in den verdünnten Lösungen noch die dimere Komponente überwiegt. In diesen Reihen nimmt mit der Bruttokonzentration des Aromaten auch das Gesamtvolumen der Mizellen ab, und die effektive Konzentration c des Aromaten in der Mizelle bleibt konstant. Die nur geringe Änderung des Quotienten I'/I bestätigt die Erwartung, daß nur deren Größe den Konzentrationsumschlag der Fluoreszenz bestimmt, dagegen die Bruttokonzentration c' keine Rolle spielt.

Der bei Pyrenlösungen sehr geringer Konzentration beobachtete Anstieg des Intensitätsverhältnisses könnte mit dem Zerfall der Mizellen zusammenhängen.

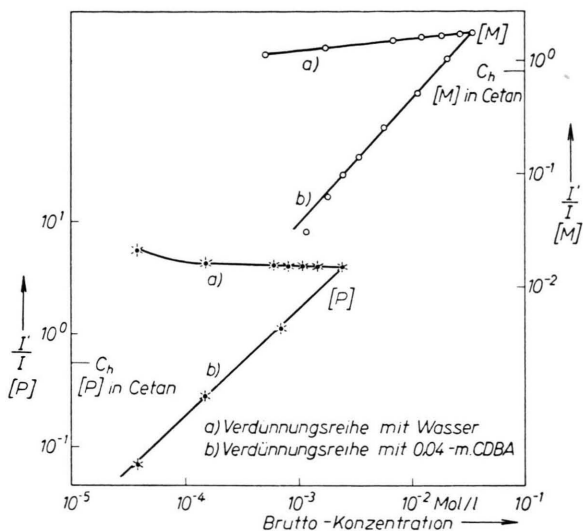


Abb. 1. Verhältnis I'/I der Fluoreszenzintensitäten (willkürliche Einheiten) von dimerer und monomerer Fluoreszenzkomponente von 2-Methylnaphthalin (M) und Pyren (P) als Funktion der Bruttokonzentration des Aromaten. Ausgangslösungen 0,04-molar an CDBA-Lösung.

In den Versuchsreihen Mb und Pb bleibt das Gesamtvolumen der Mizellen unverändert, so daß mit der Bruttokonzentration c' auch die effektive Konzentration des Aromaten in der Mizelle im gleichen Verhältnis abnimmt. Wie Abb. 1 zeigt, nimmt dabei das Intensitätsverhältnis I'/I wesentlich ab, die dimere Fluoreszenzkomponente tritt wie in homogenen Lösungen gegenüber der monomeren zurück. In der gewählten doppelt-logarithmischen Darstellung liegen die Meßpunkte in guter Näherung auf Geraden mit dem Neigungstangens 1, was einer Proportionalität zwischen dem Intensitätsverhältnis I'/I und der Bruttokonzentration c' entspricht. Diese Abhängigkeit ist unter den hier vorliegenden Bedingungen zu erwarten. Da die gemessenen Fluoreszenzintensitäten den entsprechenden Quantenausbeuten proportional sind ($I = \sigma \eta$, $I' = \sigma' \eta'$), erhält man nach den Gln. (1) und (2):

$$\frac{I'}{I} = \frac{\sigma' \eta'}{\sigma \eta} = \frac{\sigma' \eta'_m}{\sigma \eta_m} \frac{1 + c/c_h}{1 + c_h/c} = \frac{\sigma' \eta'_m}{\sigma \eta_m} \cdot \frac{c}{c_h}.$$

Dabei ist c_h die effektive Konzentration in der Mizelle, die den Halbwert des Fluoreszenzumschlags ergibt. Wegen der Proportionalität von c und c' er-

gibt sich daraus auch

$$\frac{I'}{I} = \frac{\sigma' \eta'_m c'}{\sigma \eta_m c_h} = K \frac{c'}{c_h}, \quad (3)$$

was der in den Reihen Mb und Pb gefundenen Konzentrationsabhängigkeit entspricht. c_h' ist dabei die *Bruttokonzentration* für den Halbwert des Fluoreszenzumschlags.

Diese Größe selbst ist wegen des in (3) auftretenden Proportionalitätsfaktors K aus Abb. 1 nicht direkt zu entnehmen. Man darf aber annehmen, daß dieser Faktor nicht wesentlich von demjenigen für homogene Lösungen in Cetan abweicht, für das Messungen beider Fluoreszenzkomponenten im ganzen Konzentrationsbereich vorliegen. Da die beiden Komponenten dort die gleiche spektrale Verteilung wie in unseren Lösungen besitzen, haben σ und σ' dieselben Werte. Außerdem sollten aber auch die maximalen Quantenausbeuten η_m und η'_m in beiden Systemen nicht wesentlich verschieden sein, da auch in der Mizelle die fluoreszierenden Moleküle von Cetylresten umgeben sind. In Cetan entsprechen die Halbwerte der Konzentrationsumschläge von 2-Methylnaphthalin und Pyren den Intensitätsverhältnissen 0,85 und 0,56, die in Abb. 1 ebenfalls eingetragen sind. Mit den entsprechenden Geraden für Mb und Pb ergeben sich hieraus Halbwerts-Bruttokonzentrationen c_h' von $1,7 \cdot 10^{-2}$ Mol/l (2-Methylnaphthalin) und $3,0 \cdot 10^{-4}$ Mol/l (Pyren). Die entsprechenden effektiven Halbwertskonzentrationen der Aromaten in der Mizelle lassen sich unter der Annahme abschätzen, daß den fluoreszierenden Aromaten nur das von der hydrophoben Cetylgruppe (Molegewicht 225) eingenommene Volumen zur Verfügung steht und daß die Dichte derjenigen von Cetan ($0,775 \text{ g/cm}^3$) entspricht. Das so berechnete effektive Molvolumen beträgt 290 cm^3 . Für die $4 \cdot 10^{-2}$ -molare Lösung des Detergens ergibt sich so ein Lösungsvolumen von 1,16% des Gesamtvolumens und damit für die effektive Konzentration das 86-fache der Bruttokonzentration. Man erhält so für 2-Methylnaphthalin $c_h = 1,46 \text{ Mol/l}$ und für Pyren $c_h = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/l}$. Es ist interessant, diese Werte mit den Halbwertskonzentrationen in einem homogenen Lösungsmittel zu vergleichen. Wir wählen dafür wieder Cetan, dessen Eigenschaften am ehesten

mit denjenigen des Innern der Mizelle vergleichbar sein sollten. Die darin gemessenen Halbwertskonzentrationen sind $1,35 \text{ Mol/l}$ bzw. $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}$.

Für 2-Methylnaphthalin stimmt die aus unseren Messungen berechnete effektive Halbwertskonzentration mit derjenigen im homogenen Lösungsmittel gut überein. Dagegen ist der für Pyren berechnete Wert sehr viel größer. Diese Abweichung läßt sich aber verstehen, wenn man die endliche Größe der Mizelle berücksichtigt. Diese ist für CDDBA nicht gemessen worden, sie dürfte aber nicht wesentlich von derjenigen des Cetyl-pyridiniumchlorids abweichen, für das ein Mizellradius von $27,2 \text{ \AA}$ gemessen wurde⁸. Man erhält daraus ein Mizellvolumen von $v = 8,4 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^3$. Auf dieses Volumen entfallen bei der an 2-Methylnaphthalin in Cetan gemessenen effektiven Halbwertskonzentration mehr als 70 Moleküle. Die endliche Größe der Mizelle spielt daher hier im Bereich der zu betrachtenden Konzentrationen keine Rolle.

Bei der sehr viel geringeren Halbwertskonzentration des Fluoreszenzumschlags von Pyren in Cetan ($1,2 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}$) entfallen dagegen auf die einzelne Mizelle im Mittel nur 0,06 Moleküle. Daher enthält die überwiegende Mehrzahl der Mizellen überhaupt kein Pyrenmolekül, und in denjenigen, die ein solches enthalten, ist nur selten ein zweites vorhanden, das mit dem ersten ein angeregtes Dimeres bilden könnte. Daher ist hier die effektive Halbwertskonzentration in der Mizelle durch deren Größe bestimmt und muß wesentlich höher sein. Der von uns erhaltene Wert $c_h = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/l}$ entspricht einem Durchschnitt von 1,3 Pyrenmolekülen pro Mizelle, liegt also in der richtigen Größenordnung.

Nach diesen Ergebnissen erscheint es aussichtsreich, den Konzentrationsumschlag der Fluoreszenz auf Probleme der Mizellstruktur anzuwenden⁹. Es sollte möglich sein, damit nicht nur die Größe von Mizellen und deren Veränderung durch äußere Einflüsse, sondern auch die Mizellbildung selbst im Bereich der kritischen Mizellkonzentration zu untersuchen. Gegenüber ähnlichen Absorptionsmethoden¹⁰ unter Verwendung assoziierender Farbstoffe besitzt die Fluoreszenzmethode den Vorteil, daß dabei auch kleinere Moleküle verwendbar sind, welche die Mi-

⁸ G. S. HORTLEY u. D. F. RUHNIGLES, Proc. Roy. Soc., Lond. A **138**, 420 [1938].

⁹ B. A. PETHICA, III. Int. Kongr. der Grenzflächen-aktiven Stoffe, Verlag der Universitätsdruckerei Mainz GmbH, 1960, Band I, S. 212.

¹⁰ N. SATU u. H. SASAKI, Proc. II. Int. Congr. Surface Activity, Butterworths Publications Ltd. London 1957, Bd. I, S. 340.

zellstruktur weniger verändern und außerdem — im unangeregten Zustand — nicht selbst assoziieren.

Umgekehrt sollten Lösungsmittel mit Mizellstruktur auch für die Untersuchung des Konzentrationsumschlags selbst und anderer Fluoreszenzerscheinungen vorteilhaft anwendbar sein. Optische Untersuchungen an konzentrierten Lösungen sind häufig durch die starke Lichtabsorption erschwert, die sehr geringe Schichtdicken notwendig macht. Diese Notwendigkeit entfällt bei Lösungen mit Mizellstruktur, da in ihnen hohe lokale Konzentrationen bei mäßigen Bruttokonzentrationen erreichbar sind. Auch die

weitere Möglichkeit, Mizellen als „molekulare Gefäße“ zu verwenden, in denen einzelne Moleküle eingeschlossen werden können, dürfte zumindest für Fluoreszenzuntersuchungen interessant sein. In Anbetracht der thermodynamischen Stabilität von Mizellen bestehen keine Bedenken gegen die Reproduzierbarkeit der an ihnen erhaltenen Ergebnisse.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie für die Gewährung von Sachmitteln für diese Untersuchung. Der eine von uns (B. S.) ist dem Deutschen Akademischen Austauschdienst für die Gewährung eines Studienstipendiums zu besonderem Dank verpflichtet.

Die IR-Spektren 9,10-disubstituierter Anthracene

Von R. MECKE, W. BRUHN und A. CHAFIK

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Freiburg i. Br.

(Z. Naturforschg. **19 a**, 41—44 [1964]; eingegangen am 15. Oktober 1963)

Herrn Prof. Dr. W. GROTH zum 60. Geburtstag gewidmet

Ausgehend von der bekannten Zuordnung des Anthracenschwingungsspektrums können die IR-Spektren von 9,10-Dihalogenanthracenen gedeutet werden.

Unter den mehrkernigen aromatischen Kohlenwasserstoffen mit 3 Ringsystemen besitzt das Anthracen $C_{14}H_{10}$ mit linear verknüpften Ringen die höchste Symmetrie: Punktgruppe D_{2h} .

Im IR-Spektrum sind damit von 66 Eigenschwingungen des Anthracens nur 28 beobachtbar¹. Im Kristall (Raumgruppe $P2_1/a = C_{2h}^5$ ² besetzen die Moleküle spezielle Punktlagen der Symmetrie C_i , so daß nur das „Alternativverbot“ bestehen bleibt und im IR-Spektrum nun 33 Eigenfrequenzen zu erwarten sind. Wird den Molekülen als Bauverbänden im Kristall die Pseudosymmetrie D_{2h} zugeschrieben, so lassen sich die Schwingungsrassen der Bauverbände durch Vergleich der gemessenen dichroitischen Verhältnisse mit berechneten Erwartungswerten voneinander unterscheiden. Nach dieser Methode haben mehrere Autoren unabhängig voneinander das Schwingungsspektrum des Anthracens^{1, 3, 4} und Anthracens- d_{10} ⁴ untersucht. Die Ergebnisse stimmen, abgesehen von einigen niederfrequenten Gerüstschwingungen, sehr gut überein, so daß die Zuord-

nung des Anthracenspektrums im wesentlichen als abgeschlossen gelten kann.

Über die IR-Spektren einer größeren Anzahl 9- und 9,10-substituierter Anthracene wurde in den letzten Jahren berichtet⁵, ohne daß jedoch im einzelnen ein Zuordnungsversuch unternommen wurde. An Hand der IR-Spektren von Anthracenderivaten mit D_{2h} - (Abb. 1 a, b, d, e) und C_{2v} -Symmetrie (Abb. 1 c) ist zu erkennen, daß die Halogene Brom und Chlor sogar bei unsymmetrischer Substitution in 9,10-Stellung einen wesentlich geringeren Einfluß auf die Kraftkonstanten des Anthracengerüsts ausüben als die beiden Nitrilgruppen im 9,10-Dicyan-anthracen. Auf die Konjugationsstellung ist die hohe Intensität und die Frequenzlage 2220 cm^{-1} der Nitrilbande zurückzuführen, die etwa 20 bis 30 cm^{-1} unterhalb derjenigen isolierter Nitrilgruppen liegt⁶. Zur Deutung der in ihrer Intensität und Frequenz gegenüber dem Anthracenspektrum verschobenen Banden bedarf es weiterer Meßgrößen, z. B. des Dichroismus, mit dessen Hilfe z. Zt. ver-

¹ W. BRUHN u. R. MECKE, Z. Elektrochem. **65**, 543 [1961].

² D. W. J. CRUICKSHANK, Acta Cryst. **9**, 915 [1956]; **10**, 470 [1957].

³ L. COLOMBO, Croat. Chem. Acta **33**, 111 [1961].

⁴ S. CALIFANO, J. Chem. Phys. **30**, 903 [1962] und Mol. Phys. **5**, 601 [1962].

⁵ J. M. LEBAS u. M. L. JOSIEN, Compt. Rend. Congr. Intern. G.A.M.S., Lyon 1961, S. 77 und Advances in Molecular Spectroscopy (IV. International Meeting on Molecular Spectroscopy 1962), Vol. 2, S. 849.

⁶ L. J. BELLAMY, The Infra-red Spectra of Complex Molecules, John Wiley & Sons, 2. Aufl., New York 1958.