

Zusammenhang zwischen Schweratom-induzierter Fluoreszenzlöschung und Termschema von mehrkernigen aromatischen Kohlenwasserstoffen

H. Dreeskamp

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung,
Abteilung Strahlenchemie, Mülheim a. d. Ruhr

und

M. Zander

Laboratorium der Rütgerswerke AG, Castrop-Rauxel
(Z. Naturforsch. **28 a**, 1743–1744 [1973]; eingegangen
am 5. September 1973)

*Correlation between Heavy-atom induced Fluorescence
Quenching and Energy Levels of Polynuclear Aromatic
Hydrocarbons*

The observation that the fluorescence of certain polynuclear aromatic hydrocarbons (perylene, 1,2;5,6-dibenzoperylene, 9,10-diphenylanthracene and rubrene) is quenched by alkyl iodides only slightly is explained on the basis of the energy levels of these hydrocarbons. In these systems an effective radiationless desactivation of the fluorescing state S_1 by intersystem crossing into the triplet manifold is prevented by a wide energy gap between S_1 and the lowest triplet state, and the absence of excited triplet states below S_1 .

Die Fluoreszenz mehrkerniger aromatischer Kohlenwasserstoffe in fluider Lösung wird in der überwiegenden Mehrzahl der bisher untersuchten Fälle schon durch sehr geringe Konzentrationen an Alkyljodiden gelöscht. Zum Beispiel beträgt die Halbwertskonzentration an Methyljodid für die Löschung der Anthracen-Fluoreszenz in benzolischer Lösung bei Raumtemperatur 0,4 Vol.-%. In Abweichung von diesem üblichen Verhalten wurde nun in neuerer Zeit beobachtet, daß es zumindest einige Aromaten gibt, deren Fluoreszenz auch bei sehr viel höheren Konzentrationen an Alkyljodid nur unwesentlich gelöscht wird¹. So wird zum Beispiel die Fluoreszenz von Perylen (I) in Benzol bei einer Methyljodidkonzentration von 80 Vol.-% nur um ca. 15% geschwächt. Dieser Effekt läßt sich zur sehr selektiven fluorimetrischen Bestimmung von Perylen in komplexen Aromatengemischen verwenden². In der vorliegenden Arbeit wird ein Zusammenhang zwischen dem Termschema und dem Fluoreszenzlöschverhalten aromatischer Kohlenwasserstoffe aufgezeigt, aus dem sich eine Deutung dieser Beobachtungen ergibt.

Allgemein wird die Löschung der Fluoreszenz von Aromaten im äußeren Schweratomeffekt auf eine Erhöhung der Interkombination zwischen dem

fluoreszenzfähigen Singlettzustand S_1 und Triplettzuständen zurückgeführt³. So konnten Medinger und Wilkinson⁴ zeigen, daß bei der Fluoreszenzlöschung von Aromaten durch einen äußeren Schweratomeffekt der niedrigste Triplettzustand T_1 in dem Maße besetzt wie der S_1 -Zustand entleert wird. Aus theoretischen und experimentellen Untersuchungen ist bekannt, daß die Häufigkeit von strahlungslosen Interkombinationen mit zunehmendem Abstand der schwingungslosen Terme der Singlett- und Triplettzustände abnimmt⁵.

Aus diesem Grunde wird die strahlungslose Desaktivierung des S_1 -Zustandes begünstigt, wenn angeregte Triplettzustände T_n unterhalb S_1 vorhanden sind. Das scheint zum Beispiel beim Anthracen der Fall zu sein, wo ein derartiger Triplettzustand spektroskopisch nachgewiesen wurde⁶. Daraus folgt, daß in Aromaten, in denen zwischen T_1 (3L_a) und S_1 keine Zustände T_n liegen und der Termabstand zwischen S_1 und T_1 groß ist, eine Interkombination sehr erschwert ist. Ein derartiges Termschema scheint nun gerade bei den Kohlenwasserstoffen vorzuliegen, bei denen man mit Alkyljodiden nur eine geringe Schwächung der Fluoreszenz beobachtet.

Bekannterweise beträgt die Singlett-Triplett-Aufspaltung zwischen den L_a -Termen (para-Bande) aromatischer Kohlenwasserstoffe mit mehr als drei Ringen nahezu konstant ca. 10 kK⁷. Die Singlett-Triplett-Aufspaltung für L_b -Terme (α -Bande) ist sicherlich kleiner, da auch in all den Fällen, in denen S_1 ein L_b -Zustand ist, der niedrigste Triplett ein L_a -Zustand ist. Ein ausgeprägter Fall ist Coronen, aus dessen experimentell bekanntem $^1L_b - ^3L_a$ -

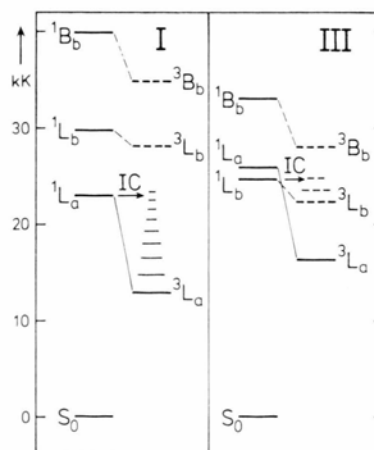
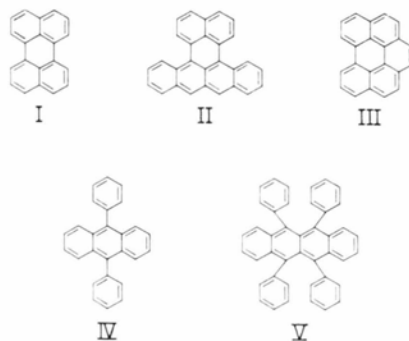


Abb. 1. Termschemata von Perylen (I) und 1,12-Benzperylen (III) (Erläuterung siehe Text).

Abstand von 4,7 kK folgt, daß der Maximalwert für die S-T-Aufspaltung des L_b -Zustandes kleiner als ca. 5 kK sein muß. Theoretische Arbeiten⁸ machen wahrscheinlich, daß die S-T-Aufspaltung der L_b -Terme weniger als 2 kK und der B_b -Terme (β -Bande) weniger als 5 kK beträgt. In Abb. 1 sind die Termschemata für Perylen (I) und 1.12-Benzperylene (III) als Beispiele für Kohlenwasserstoffe, deren Fluoreszenz durch Alkyljodide nur unwesentlich (Perylen) resp. stark gelöscht wird (1.12-Benzperylene), wiedergegeben. Die ausgezogenen Linien geben spektroskopisch bekannte Terme an⁹⁻¹¹, die punktierten Linien die mit obigen Annahmen abgeschätzten Lagen der höheren Triplett-Terme. Auffallend ist der ungewöhnlich große Abstand vom S_1 -Zustand zu den höheren angeregten Singlett-Zuständen beim Perylen. Damit wird es sehr wahrscheinlich, daß kein angeregter Triplett-Zustand — wie in der Abb. 1 skizziert — unterhalb S_1 liegt, während im Falle des 1.12-Benzperylens zwischen S_1 (1L_b) und T_1 zumindest der 3L_b -Term liegt. S_1 ist beim Perylen ein L_a -Zustand, so daß die Differenz zu T_1 ca. 10 kK beträgt. Von den bisher bekannten¹ drei Kohlenwasserstoffen (Perylen, 1.2; 5.6-Dibenzperylene (II), Rubren (V)), deren Fluoreszenz durch Alkyljodide nur unwesentlich geschwächt wird, ist beim 1.2;5.6-Dibenzperylene ähnlich wie beim Perylen der Abstand zwischen S_1 , der auch hier ein L_a -Zustand ist, und den höheren Singlett-Anregungszuständen sehr groß. Andererseits beobachtet man in all den Fällen, in denen die Fluoreszenz durch Alkyljodide leicht zu löschen ist und in denen der S_1 -Term ein L_a -Zustand ist, einen wesentlich geringeren Abstand zwischen S_1 und den höheren Singlett-Anregungszuständen.

Die hohe Fluoreszenzquantenausbeute von 9.10-Diphenylantracen (IV) wurde von Ting¹² auf der Basis von PPP-Rechnungen darauf zurückgeführt,



daß in diesem Fall alle angeregten Triplett-Zustände über dem S_1 -Niveau (1L_a) liegen. In Übereinstimmung damit und mit unserer Deutung beobachteten wir, daß die Fluoreszenz von 9.10-Diphenylantracen in benzolischer Lösung bei Raumtemperatur bei einer Methyljodid-Konzentration von 80 Vol.-% nur um 35% vermindert wird. Das mit dem Diphenylantracen konstitutionell und hinsichtlich des Spektrums verwandte Rubren (V) erfährt ebenfalls durch Alkyljodide nur eine unwesentliche Fluoreszenzschwächung¹.

Experimentelles

Anthracen und 9.10-Diphenylantracen waren spektroskopisch reine Handelspräparate (Aldrich). Die Fluoreszenzmessungen wurden in der l. c.¹ angegebenen Weise durchgeführt.

¹ M. Zander, Z. analyt. Chem. **263**, 19 [1973].

² M. Zander, Z. analyt. Chem. **229**, 352 [1967]; Erdöl und Kohle **22**, 81 [1969].

³ M. Kasha, J. Chem. Phys. **20**, 71 [1952]; S. P. McGlynn, T. Azumi u. M. Kinoshita, Molecular Spectroscopy of the Triplet State, Prentice Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey 1969, S. 307 f.

⁴ T. Medinger u. F. Wilkinson, Trans. Faraday Soc. **61**, 620, 3393 [1965].

⁵ W. Siebrand, J. Chem. Phys. **44**, 4055 [1966].

⁶ R. E. Kellogg, J. Chem. Phys. **44**, 411 [1966].

⁷ M. Zander, Phosphorimetry, Acad. Press, New York-London 1968, S. 66.

⁸ D. R. Kearns, J. Chem. Phys. **36**, 1608 [1962].

⁹ E. Clar, Polycyclic Hydrocarbons, Acad. Press, London-New York 1964.

¹⁰ C. A. Parker u. T. A. Joyce, Chem. Comm. **1966**, 108; J. B. Birks, Photophysics of Aromatic Molecules, John Wiley, London 1970, S. 184.

¹¹ E. Clar u. M. Zander, Chem. Ber. **89**, 749 [1956].

¹² C.-H. Ting, Chem. Phys. Lett. **1**, 335 [1967].