

## Zusammenhang zwischen Schweratom-induzierter Fluoreszenzlösung 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. **28a**, 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 deactivation 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 wird<sup>1</sup>. So wird zum Beispiel die Fluoreszenz von Perylen (I) in Benzol bei einer Methyljodatkonzentration von 80 Vol.-% nur um ca. 15% geschwächt. Dieser Effekt läßt sich zur sehr selektiven fluorimetrischen Bestimmung von Perylen in komplexen Aromatengemischen verwenden<sup>2</sup>. In der vorliegenden Arbeit wird ein Zusammenhang zwischen dem Termschema und dem Fluoreszenzlöscherverhalten aromatischer Kohlenwasserstoffe aufgezeigt, aus dem sich eine Deutung dieser Beobachtungen ergibt.

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

fluoreszenzfähigen Singlettzustand  $S_1$  und Triplettzuständen zurückgeführt<sup>3</sup>. So konnten Medinger und Wilkinson<sup>4</sup> zeigen, daß bei der Fluoreszenzlösung 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 abnimmt<sup>5</sup>.

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 wurde<sup>6</sup>. 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 kK<sup>7</sup>. Die Singlett-Triplett-Aufspaltung für  $L_b$ -Terme ( $\alpha$ -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  $^1L_b - ^3L_a$

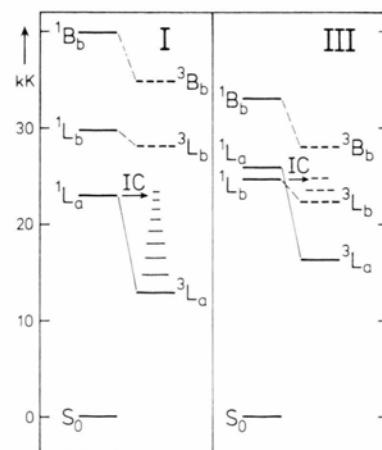


Abb. 1. Termschemata von Perylen (I) und 1,12-Benzoperlylen (III) (Erläuterung siehe Text).

lung Strahlenchemie, D-4330 Mülheim (Ruhr), Stiftstraße 34–36.

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 Arbeiten<sup>8</sup> machen wahrscheinlich, daß die S-T-Aufspaltung der  $L_b$ -Terme weniger als 2 kK und der  $B_b$ -Terme ( $\beta$ -Bande) weniger als 5 kK beträgt. In Abb. 1 sind die Termschemata für Perylen (I) und 1.12-Benzperlylen (III) als Beispiele für Kohlenwasserstoffe, deren Fluoreszenz durch Alkyljodide nur unwesentlich (Perylen) resp. stark gelöscht wird (1.12-Benzperlylen), wiedergegeben. Die ausgezogenen Linien geben spektroskopisch bekannte Terme an<sup>9-11</sup>, 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-Benzperlyens 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 bekannten<sup>1</sup> drei Kohlenwasserstoffen (Perylen, 1.2; 5.6-Dibenzperlylen (II), Rubren (V)), deren Fluoreszenz durch Alkyljodide nur unwesentlich geschwächt wird, ist beim 1.2;5.6-Dibenzperlylen 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.

<sup>1</sup> M. Zander, Z. analyt. Chem. **263**, 19 [1973].

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

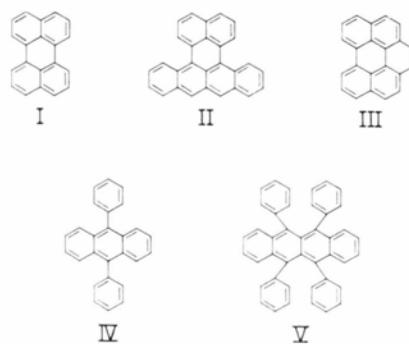
<sup>3</sup> M. Kasha, J. Chem. Phys. **20**, 71 [1952]; S. P. McGlynn, T. Azumi u. M. Kinoshita, Molecular Spectroscopy of the Triplet State, Prentice Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey 1969, S. 307 f.

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

<sup>5</sup> W. Siebrand, J. Chem. Phys. **44**, 4055 [1966].

<sup>6</sup> R. E. Kellogg, J. Chem. Phys. **44**, 411 [1966].

Die hohe Fluoreszenzquantenausbeute von 9.10-Diphenylanthracen (IV) wurde von Ting<sup>12</sup> 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-Diphenylanthracen in benzolischer Lösung bei Raumtemperatur bei einer Methyljodid-Konzentration von 80 Vol.-% nur um 35% vermindert wird. Das mit dem Diphenylanthracen konstitutionell und hinsichtlich des Spektrums verwandte Rubren (V) erfährt ebenfalls durch Alkyljodide nur eine unwesentliche Fluoreszenzschwächung<sup>1</sup>.

### Experimentelles

Anthracen und 9.10-Diphenylanthracen waren spektroskopisch reine Handelspräparat (Aldrich). Die Fluoreszenzmessungen wurden in der l. c.<sup>1</sup> angegebenen Weise durchgeführt.

<sup>7</sup> M. Zander, Phosphorimetry, Acad. Press, New York-London 1968, S. 66.

<sup>8</sup> D. R. Kearns, J. Chem. Phys. **36**, 1608 [1962].

<sup>9</sup> E. Clar, Polycyclic Hydrocarbons, Acad. Press, London-New York 1964.

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

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

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