

Abb. 5. Die bei den Bedingungen von Abb. 3 erreichten Dichten der in das Drahtmaterial eingekoppelten Energie.

großes L auf günstige Werte gebracht werden kann. Die Abhängigkeit vom Drahtdurchmesser ist gering, da mit d nicht nur das Strommaximum, sondern auch die aufzuheizende Masse zunimmt.

Aus Abb. 5 sind schließlich noch die Abhängigkeiten der zur Aufheizung des Drahtmaterials pro Masseneinheit verbleibenden Energie zu entnehmen. (Die Expansionsverluste sind dabei mitberücksichtigt). Danach ist es ungünstig, zu kleine Drahtdurchmesser zu wählen. Der Einfluß der Kreisinduktivität wird nach dem zu Abb. 3 bzw. Abb. 4 bezüglich L Gesagten verständlich. Wie in einer gesonderten Arbeit noch gezeigt wird, ist für eine Erzielung hoher Energiedichten jedoch nicht der kleinste Wert für L am günstigsten, sondern es gibt dafür einen zwar kleinen aber doch ganz bestimmten Optimalwert.

Die langwellige Fluoreszenz des Pyren-3-aldehyds

P. KRÖNING

Institut für Physikalische Chemie der Universität Stuttgart

(Z. Naturforsch. 28a, 109–116 [1973]; eingegangen am 31. Oktober 1972)

The long wave fluorescence of pyrene-3-aldehyde

On concentrating liquid solutions of pyrene-3-aldehyde a fluorescence of long wave length appears with increasing intensity. It reminds of the excimer fluorescence of pyrene but behaves differently in some respects.

It shows a distinct dependence on solvent and excitation wave length: Whereas it may be observed with high intensity in an unpolar solvent such as n-heptane, it is completely suppressed in the strongly polar acetic acid. When it is excited in the weak long wave length part of the first absorption band, the quantum yield is higher than with excitation at shorter wave lengths.

In hydrogen free liquid solvents the fluorescence also could be detected as a delayed emission.

It is assumed that weakly bound dimers are present already in the ground state of the aldehyde, these being directly excited to the excimer state.

Pyren-3-aldehyd besitzt in verdünnter Lösung ($c = 10^{-4}$ Mol/l) in unpolaren Lösungsmitteln wie n-Heptan ein nur geringes Fluoreszenzvermögen ($\Phi_F < 10^{-3}$). In polaren Lösungsmitteln – und besonders in jenen, die zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken befähigt sind, wie Alkohole und Carbonsäuren – erscheint in verdünnter Lösung eine kräftige Monome-

renfluoreszenz (Äthanol $\Phi_F = 0,10$, Eisessig $\Phi_F = 0,25$)¹. (Zur Erklärung wird angenommen, daß in unpolaren Lösungsmitteln der $n-\pi^*$ und in stärker polaren der $\pi-\pi^*$ Anregungszustand der niedrigste ist).

Dieser Arbeit wurde die Beobachtung zugrunde gelegt, daß Pyren-3-aldehyd in unpolaren Lösungsmitteln wie n-Heptan bei Konzentrierung der Lösung

Sonderdruckanforderungen an Dr. P. KRÖNING, Institut für Physikalische Chemie der Universität Stuttgart, D-7000 Stuttgart 80, Pfaffenwaldring 55.

¹ K. BREDERECK, Th. FÖRSTER, H. G. ÖSTERLIN, H. KALLMANN, and G. M. SPRUCH, Luminescence of Organic and Inorganic Materials, John Wiley & Sons, New York 1962.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

fluoreszenzfähig wird. Dabei erscheint eine unstrukturierte Fluoreszenzbande, deren Maximum ($530\text{ m}\mu$) langwelliger liegt als die Maxima der Monomerenfluoreszenzen des Aldehyds in den polaren Lösungsmitteln ($\lambda_{\text{CH}_3\text{CN}} = 428\text{ m}\mu$, $\lambda_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 450\text{ m}\mu$, $\lambda_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 463\text{ m}\mu$).

Diese langwellige Fluoreszenz erinnert an die Excimerenfluoreszenz des Pyrens, die jedoch auf Kosten der Monomerenfluoreszenz anwächst². Die Fluoreszenzquantenausbeute einer $5 \cdot 10^{-3}$ molaren Pyren-3-aldehydlösung in n-Heptan wurde bei Anregung mit $\lambda = 405\text{ m}\mu$ zu $\Phi_F = 0,03$ bestimmt und liegt daher weit höher als die Quantenausbeute der Monomerenfluoreszenz in verdünnter Lösung in n-Heptan.

Abbildung 1a und b zeigt das Anwachsen der Intensität der langwelligen Fluoreszenz des Aldehyds mit der Konzentration in n-Heptan. Bis zu einer Konzentration $c = 10^{-2}\text{ Mol/l}$ wurde für die Intensitätszunahme eine lineare Beziehung gemessen. Bei weiterer Erhöhung der Konzentration wurde fast ohne Übergang keine weitere Zunahme der Fluoreszenzintensität mehr beobachtet. (Dieses Verhalten ist sicherlich auf einen Löslichkeitseffekt und nicht auf das Auftreten eines „echten“ Sättigungsgebiets zurückzuführen) (Löslichkeitsgrenze des Aldehyds in n-Heptan $c = 1,3 \cdot 10^{-2}\text{ Mol/l}$).

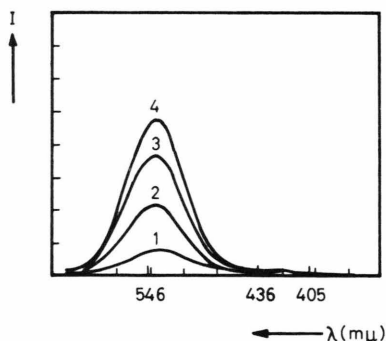


Abb. 1a. Konzentrationsabhängigkeit der langwelligen Fluoreszenzintensität des Pyren-3-aldehyds in n-Heptan. 1: $c = 10^{-3}\text{ Mol/l}$; 2: $c = 4 \cdot 10^{-3}\text{ Mol/l}$; 3: $c = 7 \cdot 10^{-3}\text{ Mol/l}$; 4: $c = 10^{-2}\text{ Mol/l}$, Anregung: $366\text{ m}\mu$

Für die langwellige Fluoreszenz des Aldehyds wurde außerdem zur Excimerenfluoreszenz des Pyrens folgendes abweichende Verhalten beobachtet:

1. Es wurde praktisch keine Viskositätsabhängigkeit der Fluoreszenzintensität gefunden (Vergleichs-

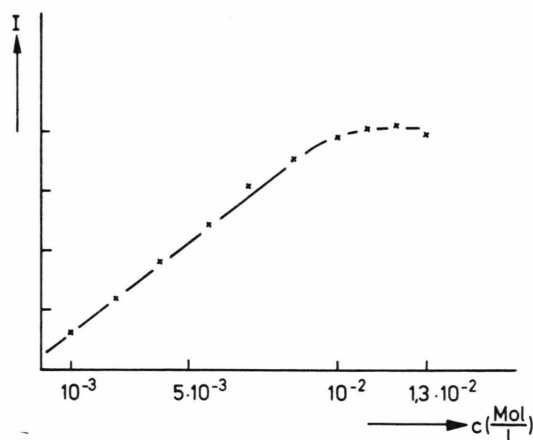


Abb. 1b. Konzentrationsabhängigkeit der langwelligen Fluoreszenzintensität des Pyren-3-aldehyds in n-Heptan. Anregung: $366\text{ m}\mu$.

lösungsmittel: n-Heptan und Paraffinöl, untersuchte Konzentrationen: $c = 5 \cdot 10^{-3}\text{ Mol/l}$, $2 \cdot 10^{-3}\text{ Mol/l}$, Anregung: $405\text{ m}\mu$).

2. Es wurde eine Sauerstofflöschung der Fluoreszenz um einen von der Konzentration an Aldehyd unabhängigen Faktor gefunden, was nicht für eine Konkurrenz zwischen Aldehyd und Sauerstoff um den Anregungszustand spricht (bei den Untersuchungen wurden die Lösungen mit Stickstoff begast).

3. Die Absorptionsspektren der Lösungen $c = 5 \cdot 10^{-3}\text{ Mol/l}$ ($0,1\text{ mm}$ Schichtdicke) und $c = 5 \cdot 10^{-5}\text{ Mol/l}$ (1 cm Schichtdicke) (Lösungsmittel: n-Heptan) zeigen fast keine meßbaren Abweichungen voneinander. Vergleicht man jedoch die Absorptionsspektren der Lösungen $c = 5 \cdot 10^{-3}\text{ Mol/l}$ ($0,5\text{ cm}$ Schichtdicke) und $c = 5 \cdot 10^{-4}\text{ Mol/l}$ (5 cm Schichtdicke), dann ist im schwachen langwelligen Ausläufer der ersten Absorptionsbande für die konzentrierte Lösung eine deutliche Zunahme des Extinktionskoeffizienten zu erkennen. Dabei ist die prozentuale Zunahme umso größer je langwelliger die Absorption liegt.

4. Es wurde eine ausgeprägte Wellenlängenabhängigkeit der Quantenausbeute der langwelligen Fluoreszenz festgestellt (siehe auch Experimente weiter unten). Bei langwelliger Anregung einer $5 \cdot 10^{-3}$ molaren Lösung in n-Heptan mit $405\text{ m}\mu$ ($\epsilon_{405\text{ m}\mu} = 340$) wurde für die Fluoreszenz eine deutlich höhere Quantenausbeute beobachtet als bei kurzwelliger Anregung mit $366\text{ m}\mu$ ($\epsilon_{366\text{ m}\mu} = 22000$).

² Th. FÖRSTER u. K. KASPER, Z. Elektrochem. 59, 976 [1955].

Fluoreszenz in fester Matrix

In Methylcyclohexan, das bei tiefen Temperaturen im festen Zustand ein Glas bildet, tritt für die langwellige Fluoreszenz beim Übergang von der flüssigen in die feste Phase eine sprunghafte Erhöhung der Quantenausbeute auf. (Bereits in flüssiger Phase wird mit fallender Temperatur eine Zunahme der Quantenausbeute beobachtet. Dabei verschiebt sich die spektrale Lage der Bande wenig nach längeren Wellen). Die Lumineszenzquantenausbeute einer $2 \cdot 10^{-4}$ molaren Aldehydlösung in fester Methylcyclohexanmatrix liegt in der Größenordnung von 10 % (Anregung: $366 \text{ m}\mu$). Das Maximum der Lumineszenzbande liegt dabei bei $\lambda = 550 \text{ m}\mu$. Die Lebensdauer der spontanen Fluoreszenz wurde mit Hilfe des Phasenfluorometers zu $t = 2,5 \cdot 10^{-8} \text{ sec}$ gemessen (bei Zimmertemperatur in flüssiger Lösung wurde die Lebensdauer etwa um die Hälfte kleiner ermittelt).

Da der Aldehyd wie das Pyren eine intensive Kristallfluoreszenz besitzt, könnte man die Bildung von Mikrokristalliten in der festen Phase vermuten. Das Maximum der Kristallfluoreszenz wurde jedoch noch etwas langwelliger ($\lambda = 555 \text{ m}\mu$) als das der Lumineszenz in fester Matrix gemessen. In äthanolischer fester Matrix wurde bei gleicher Konzentration nur die Monomerenfluoreszenz des Aldehyds beobachtet.

Fluoreszenz in verschiedenen polaren Lösungsmitteln

In Abb. 2 sind die Fluoreszenzspektren von $5 \cdot 10^{-3}$ molaren Lösungen in n-Heptan, Acetonitril und Äthanol bei Anregung mit $\lambda = 405 \text{ m}\mu$ dargestellt. Die Fluoreszenzquantenausbeuten (kurzwellige und langwellige Fluoreszenz) in den Lösungsmitteln betrugen wie folgt (Anregung: $405 \text{ m}\mu$):

L. M.	Φ_F
n-Heptan	0,03
Acetonitril	0,015
Äthanol	0,10

Man erkennt, daß mit wachsender Assoziationsneigung des Lösungsmittels zur Carbonylgruppe die Monomerenfluoreszenz im kurzwelligen Spektralbereich an Intensität zunimmt und die langwellige Fluoreszenz abnimmt. In Äthanol ist die langwellige Fluoreszenz

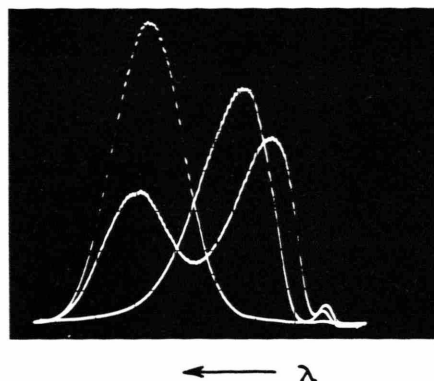


Abb. 2. $5 \cdot 10^{-3}$ molarer Pyren-3-aldehydlösungen in n-Heptan, Acetonitril und Äthanol (in abnehmender Folge der langwelligen Fluoreszenzintensität). Verstärkungen: n-Heptan, 0,25 V/cm; Acetonitril, 0,1 V/cm; Äthanol, 1 V/cm; Anregung: $405 \text{ m}\mu$.

zenz nicht völlig unterdrückt; beim Übergang zu höheren Konzentrationen hebt sie sich noch deutlich neben der kurzwelligen Monomerenfluoreszenz ab.

In Eisessig konnte auch bei sehr hohen Konzentrationen ($c \approx 5 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/l}$) neben der kräftigen Monomerenfluoreszenz keine weiteren Lumineszenz mehr beobachtet werden.

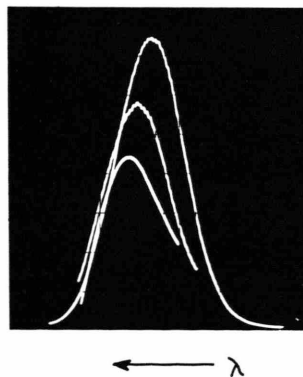


Abb. 3. Rotverschiebung der langwelligen Fluoreszenz durch polare Lösungsmittel. n-Heptan, $I_{\max} = 530 \text{ m}\mu$; Acetonitril, $I_{\max} = 550 \text{ m}\mu$; Äthanol, $I_{\max} = 565 \text{ m}\mu$.

In Abb. 3 sind die spektralen Lagen der langwelligen Fluoreszenz in den verschiedenen Lösungsmitteln dargestellt. Ähnlich wie sich die Monomerenfluoreszenzen mit wachsender Assoziationsneigung des Lösungsmittels zur Carbonylgruppe nach längeren Wellen versetzen, findet eine Rotverschiebung der langwelligen Fluoreszenz statt.

Wellenlängenabhängigkeit der Fluoreszenz in Acetonitril

Wird der Aldehyd in Acetonitril mit verschiedenen Wellenlängen angeregt, dann wird eine starke Abhängigkeit des Fluoreszenzspektrums von der Anregungswellenlänge beobachtet. Dabei verändern sich die relativen Intensitäten der kurz- und langwelligen Bande zueinander, während ihre spektralen Lagen unverändert bleiben.

In Abb. 4 ist das Verhältnis der kurz- und langwelligen Fluoreszenzintensität (I_K/I_L) einer $5 \cdot 10^{-3}$ molaren Lösung in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge aufgetragen (bei Anwesenheit von Luft-sauerstoff). Die Abnahme von I_K/I_L im langwelligen Ausläufer der ersten Absorptionsbande ist von einer Zunahme der Quantenausbeute der langwelligen Fluoreszenz begleitet.

Bei Anregung der Lösung mit $436 \text{ m}\mu$ (dabei liegt die Anregungswellenlänge langwelliger als das Maxi-

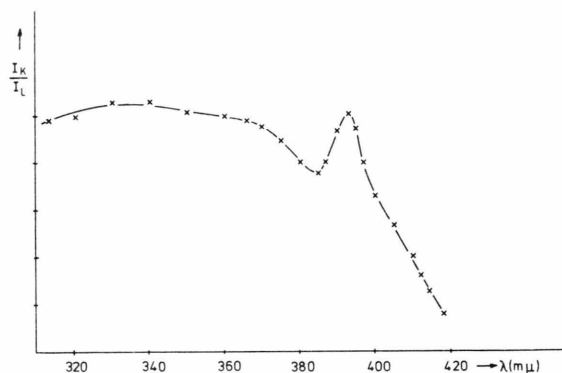


Abb. 4. Verhältnis der kurzwelligen zur langwelligen Fluoreszenzintensität in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge einer $5 \cdot 10^{-3}$ molaren Pyren-3-aldehydlösung in Acetonitril (die Intensitäten sind unkorrigiert direkt vom Schirmbild übernommen).

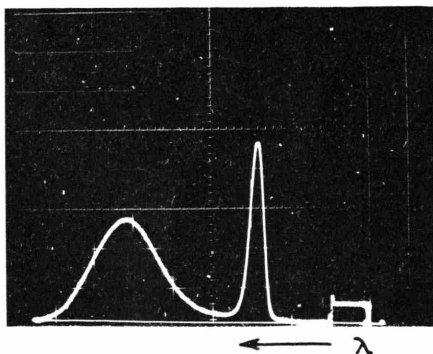


Abb. 5. Anregung einer $5 \cdot 10^{-3}$ molaren Pyren-3-aldehydlösung in Acetonitril mit $436 \text{ m}\mu$.

um der Monomerenfluoreszenz) wird nur noch die langwellige Fluoreszenz beobachtet ($\epsilon_{436} \approx 5$) (Abb. 5). Die Gestalt der Kurve in Abb. 4 wurde unabhängig von der Konzentration an Aldehyd gefunden ($c = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l} - 2 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/l}$). Das Vorhandensein von Mikrokristalliten in der Lösung scheidet aus, da die Löslichkeit des Aldehyds in Acetonitril bei $c \approx 0,1 \text{ Mol/l}$ liegt. Das erste Maximum ($393 \text{ m}\mu$) und Minimum ($385 \text{ m}\mu$) der Kurve stimmen recht gut mit dem ersten Maximum und Minimum des Absorptionsspektrums des Aldehyds in Acetonitril überein (Abb. 6).

Wäre das gemessene Verhältnis I_K/I_L eine Funktion der Extinktion E der Lösung, dann müßte z. B. bei Anregung mit $313 \text{ m}\mu$ ein kleineres Verhältnis gemessen werden (siehe Absorptionsspektrum).

Die Abhängigkeit von I_K/I_L von der Anregungswellenlänge kann an Pyren in fluider Lösung nicht beobachtet werden.

Vergleicht man in Acetonitril die Absorptionsspektren der Lösungen $c = 10^{-2} \text{ Mol/l}$ ($0,1 \text{ mm}$ Schichtdicke) und $c = 10^{-4} \text{ Mol/l}$ (1 cm Schichtdicke) miteinander, dann zeigt die konzentrierte Lösung gegenüber der verdünnten eine geringe Verbreiterung der ersten Absorptionsbande unter Absenkung des Bandenmaximums. (In *n*-Heptan konnten bei diesen Konzentrationen und Schichtdicken die Spektren nicht verglichen werden, da in *n*-Heptan die erste Absorptionsbande eine höhere Extinktion als in Acetonitril besitzt).

Wechselwirkung des Aldehyds mit Pyren

Da Pyren im Gegensatz zum Pyren-3-aldehyd mit einer Wellenlänge $\lambda = 405 \text{ m}\mu$ nicht mehr angeregt werden kann, wurde zu einer Pyren-3-aldehydlösung in *n*-Heptan Pyren zugegeben, um den Einfluß auf die langwellige Fluoreszenz des Aldehyds zu beobachten.

Tatsächlich kommt es zu einer Wechselwirkung der verschiedenartigen Moleküle, wobei eine Intensitätserhöhung und spektrale Verschiebung der Bande nach etwas kürzeren Wellenlängen in Richtung des „reinen“ Pyren-Excimeren stattfindet (Abb. 7). Im Absorptionsspektrum läßt sich dabei auch bei höherer Zugabe von Pyren nur eine geringe Verbreiterung der ersten Absorptionsbande des Aldehyds feststellen.

Wird zur Lösung 3 % Eisessig gegeben, dann verschwindet die Bande weitgehend und die Monomerenfluoreszenz des Aldehyds erscheint (Abb. 7, unten). (Zugabe von Eisessig besitzt auf das „reine“ Pyren-Excimere überhaupt keinen Einfluß).

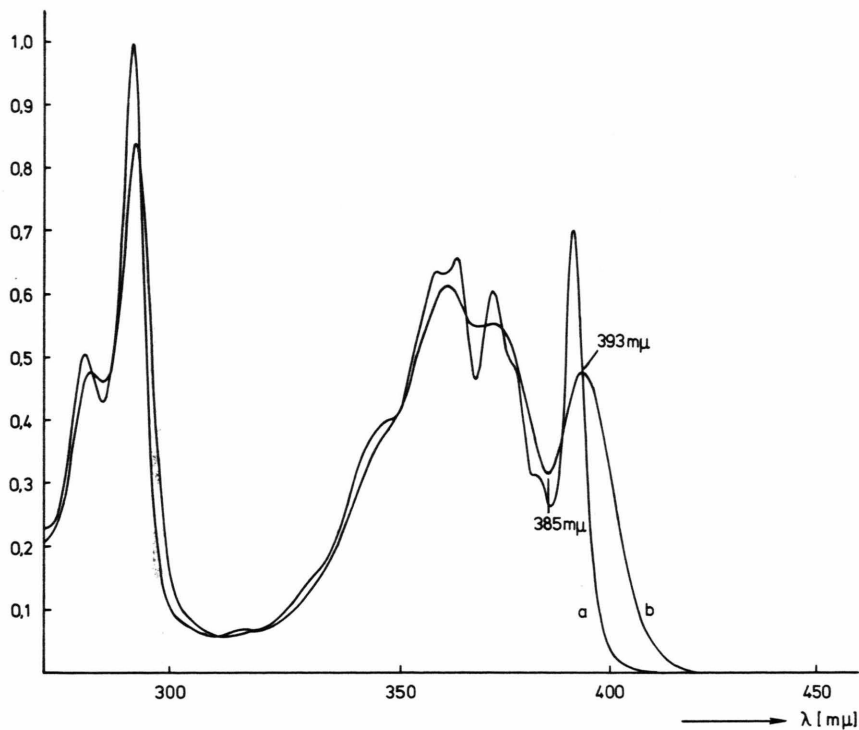


Abb. 6. Absorptionsspektren des Pyren-3-aldehyds in n-Heptan (a) und Acetonitril (b). $c = 2,5 \cdot 10^{-5}$ Mol/l, $d = 1$ cm.

Abb. 7. Oben (von kurzen nach langen Wellen): Fluoreszenzspektrum einer a) $4 \cdot 10^{-2}$ molaren Pyrenlösung in n-Heptan, $I_{\max} = 477$ m μ , Anregung: 366 m μ , Verst.: 5 V/cm; b) $5 \cdot 10^{-3}$ molaren Pyren-3-aldehyd- und $3 \cdot 10^{-2}$ molaren Pyrenlösung in n-Heptan, $I_{\max} = 520$ m μ , Anregung:

Für die Zunahme der Fluoreszenzintensität bei Zugabe von Pyren wurde bis zu einer Pyrenkonzentration $c = 6 \cdot 10^{-2}$ Mol/l eine lineare Beziehung gemessen. Auch bei noch höheren Zugaben von Pyren konnte kein „echtes“ Sättigungsgebiet gemäß einer Stern-Volmer-Beziehung erreicht werden.

Bei den Konzentrationen $c = 5 \cdot 10^{-3}$ Mol/l Pyren-3-aldehyd und $c = 5 \cdot 10^{-2}$ Mol/l Pyren wurde bei Anregung mit $\lambda = 405$ m μ unter Stickstoff eine Fluoreszenzquantenausbeute von $\Phi_F = 0,20$ gemessen. (Es läßt sich zeigen, daß die gleiche Zugabe einmal von Pyren-3-aldehyd und einmal von Pyren zu einer Pyren-3-aldehydlösung in n-Heptan bei der ersteren eine stärkere Zunahme der Lumineszenzintensität bewirkt. In der Nähe der Sättigungskonzentration des Aldehyds in n-Heptan wurde bei Anregung mit $\lambda = 405$ m μ für ihn eine Fluoreszenzquantenausbeute von

405 m μ , Verst.: 2 V/cm; c) $5 \cdot 10^{-3}$ molaren Pyren-3-aldehydlösung in n-Heptan, $I_{\max} = 530$ m μ , Anregung: 405 m μ , Verst.: 2 V/cm. Unten: Zugabe von 3% Eisessig zur Lösung b), Anregung: 405 m μ , Verst.: 2 V/cm.

Abb. 8. Spontane und langlebige Lumineszenz des Pyren-3-aldehyds in festem Methylcyclohexan bei $t = -135^\circ\text{C}$. I_{\max} (spontan): 550 m μ , I_{\max} (langlebige): 570 m μ , $c = 2 \cdot 10^{-4}$ Mol/l, Anregung: 366 m μ .

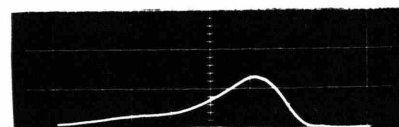
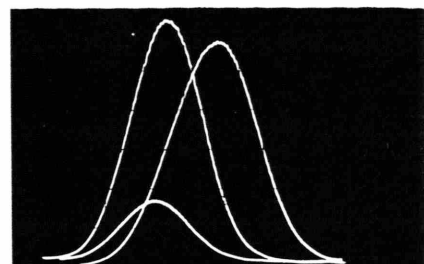


Abb. 7

← λ

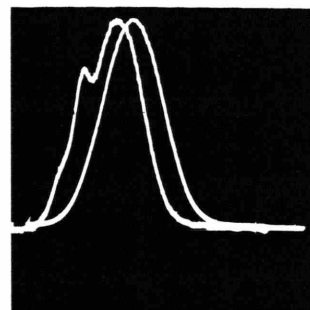


Abb. 8

← λ

Langlebige Lumineszenzen

Wiederholte Versuche, die langwellige Fluoreszenz des Aldehyds im wasserstoffhaltigen fluiden Lösungsmittel (n-Heptan) mittels eines Phosphoroskops (Auflösungsvermögen $t \approx 2,5 \cdot 10^{-4}$ sec) verzögert zu beobachten, waren ohne Erfolg.

Lösungen des Aldehyds in 1,1,2-Trichlortrifluoräthan ($c = 6 \cdot 10^{-4}$ Mol/l) mit der Quecksilberdiffusionspumpe sorgfältig entgast, zeigen die langwellige Fluoreszenz auch in verzögerter Beobachtung. Die Empfindlichkeit war um einen Faktor 250 größer als bei normaler Beobachtung. Die spektrale Lage bleibt gegenüber der spontanen Fluoreszenz völlig unverändert. (In fluorierten, wasserstofffreien Lösungsmitteln wird die Lebensdauer des Triplets von Carbonylen mit $n-\pi^*$ -Charakter oder -Anteil erhöht³). Die Lebensdauer der verzögerten Fluoreszenz wurde zu $t = 7 \cdot 10^{-4}$ sec gemessen. Die Abhängigkeit der verzögerten Fluoreszenzintensität von der Anregungsintensität wurde praktisch linear gefunden. (Die Temperaturabhängigkeit der verzögerten Fluoreszenz wurde nicht untersucht, da das Spektrum nach einiger Zeit Bestrahlung schnell an Intensität verliert (Bildung von Chlorradikalen?).)

An sauerstofffreien Aldehydlösungen in fester Methylcyclohexanmatrix indessen wurde bei tiefer Temperatur mittels des Phosphoroskops eine langlebige Lumineszenz beobachtet, die etwas langwelliger liegt als die spontane Fluoreszenz, was für eine Phosphoreszenz spricht. Abbildung 8 zeigt die spontane und langlebige Lumineszenz einer $2 \cdot 10^{-4}$ molaren Lösung bei Anregung mit $\lambda = 366 \text{ m}\mu$ und einer Temperatur $t = -135^\circ\text{C}$. Das Bandenmaximum der spontanen Lumineszenz liegt bei $550 \text{ m}\mu$, das der langlebigen bei $570 \text{ m}\mu$. Die Quantenausbeute der Phosphoreszenz wurde sehr klein gefunden ($\Phi_F < 10^{-4}$). Beim Übergang zu einer Temperatur $t = -170^\circ\text{C}$ strukturiert sich die Phosphoreszenzbande stärker, wobei die bei einer Temperatur $t = -135^\circ\text{C}$ nur angedeutete Bande stärker hervortritt. Das Maximum dieser Bande liegt bei $640 \text{ m}\mu$.

Diskussion

Die Beobachtung, daß bei Konzentrierung des Pyren-3-aldehyds im unpolaren Lösungsmittel eine langwellige Fluoreszenz erscheint, ohne daß eine Monomerenfluoreszenz entsprechender Intensität in verdünnter Lösung vorhanden ist, läßt sich mit a) einer Excimerenbildung im Anregungszustand, die in Konkurrenz zu einem schnellen strahlungslosen Prozeß des Moleküls steht oder b) einer Assoziation bereits im Grundzustand erklären.

Die lineare Zunahme der Fluoreszenzintensität mit der Konzentration läßt sich theoretisch mit einer Assoziierung der Moleküle sowohl im Grund- als auch angenähert im Anregungszustand in Einklang bringen. Das Fehlen einer Stern-Volmer-Beziehung gemäßen Sättigungsgebiets (alle angeregten Moleküle werden dann von Molekülen im Grundzustand abgefangen) spricht jedoch für eine Assoziierung bereits im Grundzustand. (Bei Lösung des Aldehyds in Acetonitril konnte bis zu einer Konzentration $c = 0,09$ Mol/l kein „echtes“ Sättigungsgebiet erreicht werden).

Die fehlende Viskositätsabhängigkeit, die von der Konzentration des Aldehyds unabhängige Sauerstofflöschung, die ausgeprägte Wellenlängenabhängigkeit der Quantenausbeute der Fluoreszenz und die geringen Veränderungen im Absorptionsspektrum sind weitere Hinweise für eine Assoziierung bereits im Grundzustand. Da die spektrale Lage der langwelligen Fluoreszenz im gleichen Lösungsmittel und bei konstanter Temperatur bei verschiedenen Aldehydkonzentrationen immer konstant beobachtet wurde, werden nur Dimerassoziationen in Betracht zu ziehen sein. Dabei würde es sich um Dimere handeln, die durch schwache Kräfte physikalischer Art (polare Kräfte, Dispersionskräfte) zusammengehalten werden (van der Waals-Dimere).

Die kräftige langwellige Fluoreszenz des Aldehyds bei tiefen Temperaturen in fester Methylcyclohexanmatrix ist dann den im Grundzustand vorgebildeten Aldehydassoziaten (und Mikrokristalliten?) zuzuschreiben.

Bereits in flüidier Lösung wird – im Gegensatz zur Excimerenreaktion des Pyrens – ein direkter Übergang vom Grund- in den fluoreszierenden Anregungszustand des Dimeren angenommen. Dieser Übergang wurde auch für 3,4-Benzpyren in wäßrigen Seifenlösungen (Mizellen) postuliert⁴. Ein direkter Übergang vom Grund- in den Anregungszustand des Dimeren wird ebenfalls für Pyren im Kristall und für die Sandwich-Dimere des Anthracens und seine Derivate in fester Matrix angenommen⁵. Für das Dimere des Anthracens und seiner Derivate wurde ein etwas anderes Absorptionsspektrum mit langwelligerer Absorption als für das Monomere gemessen⁵).

Die Wellenlängenabhängigkeit des Fluoreszenzspektrums z. B. in Acetonitril läßt sich daher als Konkurrenz zwischen Monomeren- und Dimerenabsorp-

³ C. A. PARKER u. T. A. JOYCE, Trans. Faraday Soc. 65, 2823 [1969].

⁴ G. RESKE, Z. Naturforsch. 24a, 17 [1969].

⁵ E. A. CHANDROSS u. J. FERGUSON, J. Chem. Phys. 45, 3554 [1966].

tion um das eingestrahle Licht deuten. Man muß dann annehmen, daß das Dimere in Acetonitril in kleinerer Konzentration als das Monomere vorhanden ist, jedoch eine weit größere Fluoreszenzquantenausbeute als das Monomere besitzt. Da das Dimerenspektrum ohnehin nicht sehr stark von dem Monomerenspektrum abweichen wird, treten die Abweichungen des Absorptionsspektrums einer konzentrierten von dem einer verdünnten Lösung nur wenig in Erscheinung.

Ähnliche Beobachtungen der Wellenlängenabhängigkeit des Fluoreszenzspektrums machten MATAGE u. a.⁶ und LOEWENTHAL u. a.⁷ an Pyren, jedoch in fester Matrix in Cyclohexan bzw. Methylcyclohexan. Für die Excimeren- und Monomerenfluoreszenz wurden verschiedene Anregungsspektren gefunden, wobei bei langwelliger Anregung die Excimerenfluoreszenz bevorzugt erscheint. Während Matage u. a. dieses Verhalten auf die Konkurrenz zwischen Pyren-Dimeren und -Monomeren um das eingestrahle Licht zurückführen, vertreten Loewenthal u. a. die Auffassung, daß es sich dabei auch um eine „wahre“ Wellenlängenabhängigkeit handelt, insofern, als für gewisse Anregungswellenlängen Excimere bevorzugt gebildet werden. Je höher der Schwingungszustand liegt, in den das Dimere gelangt, umso größer wäre auch die Wahrscheinlichkeit seiner Dissoziation. Bei sehr langwelliger, Franck-Condon „verbotener“ Einstrahlung ist danach eine Excimerenfluoreszenz mit höherer Quantenausbeute zu erwarten.

Aufgrund der Beobachtungen ist es wenig wahrscheinlich, daß der die Monomerenfluoreszenz ausstrahlende solvatisierte π - π^* -Zustand des Aldehyds zur Excimerenbildung neigt. Die Zunahme der Fluoreszenzquantenausbeute des Monomeren in verdünnter Lösung ist beim Übergang vom unpolaren n-Heptan zum polaren Äthanol größer als hundertfach; dennoch profitiert die langwellige Fluoreszenz nicht an Intensität, sondern sie nimmt sogar ab.

In Eisessig, der kräftige Wasserstoffbrücken zur Carbonylgruppe ausbildet – wo ja keine langwellige Fluoreszenz mehr beobachtet werden konnte – wird das Aldehydassoziat zerstört (offenbar Abschirmung der Aldehydmoleküle infolge Solvation).

Im unpolaren n-Heptan wurde zwischen Pyren-3-aldehyd und Pyren gleichfalls Dimerenwechselwirkung beobachtet (dabei wurde nur der Pyren-3-aldehyd angeregt). Da die langwellige Fluoreszenzintensität bei Konzentrierung der Lösung an Pyren in kein „echtes“

Sättigungsgebiet einmündet, ist man geneigt, auch hier schwache Wechselwirkungskräfte – wenn auch schwächere als zwischen den Aldehydmolekülen selbst – bereits im Grundzustand anzunehmen, die zu einem lockeren Assoziat zwischen den verschiedenartigen Molekülen führen. (Außer den Dispersionskräften ist noch eine polarisierende Wirkung des Aldehyds auf das Pyren in Betracht zu ziehen.)

Interessant ist die Beobachtung, daß bereits das „schwach polare“ Acetonitril als Lösungsmittel genügt, um den Aldehyd vor dem unpolaren Pyren „abzuschirmen“ und so die Dimerenwechselwirkung zwischen diesen Molekülen zu verhindern.

Die Rotverschiebung der langwelligen Fluoreszenz durch polare Lösungsmittelmoleküle (Abb. 3) läßt auf eine Wechselwirkung des Aldehyddimeren selbst mit den polaren Lösungsmittelmolekülen schließen, was jedoch ein resultierendes Dipolmoment des angeregten Dimeren voraussetzt (siehe dazu auch²). Man kann annehmen, daß der niedrigste Anregungszustand des Dimeren überwiegend π - π^* -Charakter besitzt, da der n- π^* im Gegensatz zum π - π^* -Zustand des Aldehyds aufgrund seines kleinen Übergangsmoments bei Wechselwirkung mit dem Nachbarmolekül nur geringe Aufspaltung erfährt (dabei wird es sich nicht um einen reinen π - π^* -Zustand handeln, sondern n- π^* -Anteile werden dem Zustand beigemischt sein).

Wird die Beobachtung der verzögerten Dimerenfluoreszenz des Aldehyds im wasserstofffreien, fluiden Lösungsmittel aufgrund ihrer linearen Abhängigkeit von der Anregungsintensität als E-Typ verzögerte Fluoreszenz gedeutet, dann wird die Triplett-Spezies als ein Triplett-Dimeres aufzufassen sein. Da beim Pyren-3-aldehyd Wechselwirkungskräfte zwischen den Molekülen bereits im Grundzustand anzunehmen sind, können diese auch im Triplett-Zustand wirksam sein und das Triplett-Dimere zusammenhalten.

Da in fluidem Lösungsmittel die verzögerte Fluoreszenz nur im wasserstofffreien Lösungsmittel beobachtet werden konnte, wird der Triplett-Zustand noch einen gewissen n- π^* -Charakter besitzen.

Tatsächlich konnte nun in fester Matrix in Methylcyclohexan bei tiefer Temperatur eine langlebige Lumineszenz beobachtet werden, die bei nur wenig niedrigeren Energien als die spontane Dimerenfluoreszenz des Aldehyds liegt. Man ist geneigt, zumindest einen Anteil dieser Phosphoreszenz dem Triplett-Dimeren des Aldehyds zuzuschreiben.

⁶ N. MATAGA, Y. TORIHASHI u. Y. OTA, Chem. Phys. Letters 1, 385 [1967].

⁷ E. LOEWENTHAL, Y. TOMKIEWICZ u. A. WEINREB, Chem. Phys. Letters 2, 29 [1968].

Experimentelles

Pyren-3-aldehyd – nach der Vilsmeier-Haag-Synthese aus Pyren dargestellt – wurde je zweimal aus Äthanol und n-Heptan umkristallisiert. Anschließend wurde der Aldehyd in Acetonitril über eine Silikagelsäule bei Lichtausschluß chromatographiert. Pyren wurde aus Äthanol umkristallisiert und zonengeschmolzen.

Als Lösungsmittel wurden n-Heptan, Acetonitril, 1,1,2-Trichlortrifluoräthan, Paraffin (flüssig), (alle Uvasole, Merck) und Äthanol und Eisessig (beide p. A. Merck) verwendet, die ohne weitere Reinigung eingesetzt wurden. Methylcyclohexan (Schuchardt) wurde mit Natrium gekocht und über eine Kolonne destilliert.

Die Lösungen wurden mit einer 500 Watt Quecksilber-Hochdrucklampe (OSRAM) angeregt. Das Anregungslicht wurde durch einen Gittermonochromator (BAUSCH und LOMB) zerlegt, wobei auch Linien aus dem Quecksilberkontinuum herausgefiltert wurden.

Das Lumineszenzlicht wurde im rechten Winkel zum Anregungslicht abgenommen. Da es durch einen Prismenmonochromator (Leiss) zerlegt wurde, ist die Wellenlängenskala der Oszillographenschirmbilder nicht linear, sondern rückt nach längeren Wellen entsprechend zusammen.

Im langwelligen Spektralbereich ist der Photomultiplier (EMI 9558 QA) weniger empfindlich als im kurzwelligen, so daß die Lumineszenzintensitäten auf den Schirmbildern im kurz- und langwelligen Bereich nicht exakt vergleichbar sind.

Als Standard zur Bestimmung der Quantenausbeuten wurde eine Perylenlösung in Methylcyclohexan benutzt, wobei der Lösung eine Quantenausbeute von $\Phi_F = 0,9$ zugrunde gelegt wurde.

Herrn Professor Dr. Th. FÖRSTER danke ich für wertvolle Diskussionen. Herrn Dr. G. HEIDT danke ich für die Messung der Abklingzeit der spontanen Fluoreszenz; außerdem danke ich Herrn Dr. M. HAUSER und Herrn Dipl.-Chem. U. STEINER für anregende Gespräche.