

Über die Lösung der Excimeren-Fluoreszenz von 4H-Benzo[def]-carbazol durch Pyridin

M. Zander

Laboratorium der Rütgerswerke AG, Castrop-Rauxel

(Z. Naturforsch. **29a**, 979–980 [1974]; eingegangen am 5. April 1974)

Quenching of Excimer Fluorescence of 4H-Benzo[def]-carbazole by Pyridine

The selective quenching of the excimer fluorescence of the title compound (I) by pyridine is due to the formation of a hydrogen bond between I and pyridine.

4H-Benzo[def]carbazol (I) (Strukturformel in Abb. 1) zeigt in konzentrierten Toluol-Lösungen Excimeren-Fluoreszenz bei 23.000 cm^{-1} .¹ Schon in der früheren Arbeit¹ wurde darauf hingewiesen, daß diese Excimeren-Fluoreszenz selektiv, d. h. ohne Beeinflussung der Intensität der Monomeren-Fluoreszenz, durch Pyridin gelöscht wird. Dieses Phänomen ist jetzt eingehender untersucht worden.

In Abb. 1 sind Stern-Volmer-Geraden für die Lösung der Excimeren-Fluoreszenz von I durch Pyri-

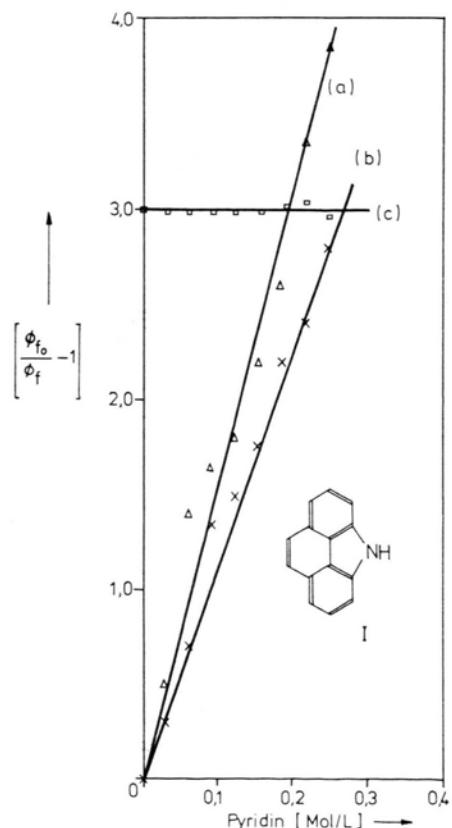


Abb. 1. Stern-Volmer-Geraden (Anregungswellenlänge 330 nm), weitere Erläuterungen siehe Text.

din in 0,05-molarer Toluol-Lösung bei 0 °C (Gerade a) und 20 °C (Gerade b) wiedergegeben. Zum Vergleich ist der Ausdruck $(\Phi_{F_0}/\Phi_F) + 2$ für die Monomeren-Fluoreszenz bei 20 °C mit zunehmender Quencher-Konzentration aufgetragen (Gerade c).

Im IR-Spektrum von I in Toluol (20 °C) beobachtet man eine scharfe NH-Valenzschwingungsbande bei 3425 cm^{-1} . Mit zunehmendem Pyridin-Gehalt in der Lösung wird die Extinktion dieser Bande kleiner und es tritt eine neue, breite Bande bei 3175 cm^{-1} auf, die dem Wasserstoffbrücken-Komplex I-Pyridin zugeordnet werden muß. In Abb. 2 ist das Intensitätsverhältnis von Monomeren- zu Excimeren-Fluoreszenz von I in Toluol (20 °C) gegen die Extinktionsabnahme der freien NH-Valenzschwingungsbande bei zunehmender Quencher-Konzentration aufgetragen. In dem Maße wie die Konzentration des nicht-H-Brücken-komplexier-

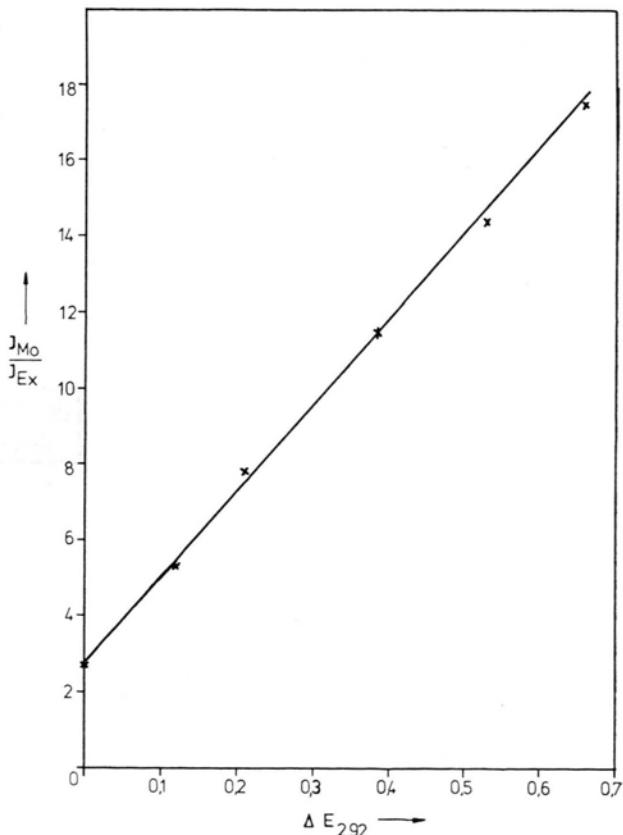


Abb. 2. Abhängigkeit des Intensitätsverhältnisses von Monomeren- zu Excimeren-Fluoreszenz von I von der Extinktionsabnahme der freien NH-Valenzschwingungsbande ($2,92 \mu$) ($E_{\text{c pyr}=0} - E_{\text{c pyr}}$) von I, weitere Erläuterungen siehe Text.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. M. Zander, Rütgerswerke AG, D-4620 Castrop-Rauxel.

ten I in der Lösung abnimmt, verringert sich auch die Intensität der Excimeren-Fluoreszenz. Der in Abb. 2 dargestellte Zusammenhang bestätigt die schon in der früheren Arbeit¹ ausgesprochene Vermutung, daß die Quencher-Wirkung des Pyridins auf der Ausbildung einer Wasserstoffbrücke zu I beruht.

Die Anwesenheit des Quenchers hat auch einen Einfluß auf die Temperaturabhängigkeit der Intensität der Excimeren-Fluoreszenz von I. Ohne Quencher ist die Excimeren-Fluoreszenz in Toluol (0,05-molare Lösung) bei ca. -30°C am intensivsten, bei einer Quencher-Konzentration von 0,044 Mol/l liegt das Intensitätsmaximum bei ca. 0°C . In diesem Unterschied drückt sich die Temperaturabhängigkeit des Wasserstoffbrückengleichgewichts aus.

¹ M. Zander, Z. Naturforsch. **25a**, 1521 [1970].

Die Löschwirkung des Pyridins kann nicht auf Energieübertragung zwischen I und Pyridin zurückgeführt werden, wie das für die Lösung der Monomeren-Fluoreszenz von Carbazol im Wasserstoffbrücken-Komplex mit Acridin angenommen wurde², da alle Anregungszustände von Pyridin höher liegen als die von I. Am wahrscheinlichsten ist, daß sterische Faktoren im Wasserstoffbrücken-Komplex I-Pyridin die Bildung des Excimeren verhindern.

Experimentelles

Reinigung von 4H-Benzo[def]carbazol sowie Durchführung der Fluoreszenz-Messungen siehe l. c.¹

Herrn K. Bullik danke ich für wertvolle experimentelle Hilfe.

² M. A. El-Bayoumi u. M. Kasha, J. Chem. Phys. **34**, 2181 [1961]. Zur Energieübertragung in Wasserstoffbrücken-Komplexen siehe auch: F. Tanaka, M. Kato u. N. Mataga, Z. Phys. Chem. Neue Folge **70**, 104 [1970]; T. S. Spencer u. C. M. O'Donnell, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 4846 [1972].