

Die Abhängigkeit der Fluoreszenzquantenausbeute von der Anregungswellenlänge bei Carbonylverbindungen des Pyrens

P. Kröning

Institut für Physikalische Chemie der Universität Stuttgart

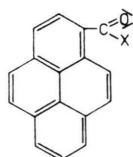
(Z. Naturforsch. **29 a**, 804–809 [1974]; eingegangen am 19. Dezember 1973)

The Dependence of Fluorescence Quantum Yield on Excitation Wave Length for Carbonyl Derivatives of Pyrene

Pyrene-3-aldehyde, 3-acetylpyrene and 3-benzoylpyrene show almost no fluorescence in dilute solution in non-polar solvents. In more concentrated solutions, however, a long wave fluorescence is observed, showing the existence of weak intermolecular forces, even in the ground state. In polar solvents, pyrene-3-aldehyde and 3-acetylpyrene exhibit short wave fluorescence whilst 3-benzoylpyrene does not fluoresce. The intensity for both long and short wave fluorescence is dependent upon the excitation wave length and is a maximum for excitation in the weak long wave tail of the first absorption band. Molecules are thought to have a greater absorption in this region if they interact strongly with their polar or polarizable surroundings. Due to the very short singlet lifetime of isolated monomers ($\tau < 10^{-10}$ sec), such molecules have a greater probability of forming a fluorescence state than more weakly interacting ones.

Einleitung

In einer früheren Arbeit wurde die langwellige Fluoreszenz des Pyren-3-aldehyds beschrieben, die an die Excimerenfluoreszenz des Pyrens erinnert, sich in verschiedener Hinsicht jedoch anders verhält¹. Es wurde beobachtet, daß ihre Intensität nicht von der Viskosität, jedoch von der Polarität des Lösungsmittels abhängt. Sie ist am intensivsten im unpolaren Lösungsmittel (n-Heptan, spektrale Lage: $\lambda_{\max} = 530 \text{ m}\mu$), wo der Aldehyd praktisch keine Monomerenfluoreszenz zeigt, in Eisessig hingegen, wo letztere am intensivsten ist² (spektrale Lage: $\lambda_{\max} = 463 \text{ m}\mu$), wird sie völlig unterdrückt. Ihre Intensität nimmt linear mit der Konzentration an Aldehyd zu, mündet jedoch bei höherer Konzentration in kein der Stern-Volmer-Gleichung gemäßes Sättigungsgebiet ein. Bei langwelliger Anregung in



[X=H(alde),CH₃(ac),C₆H₅(be)]

die erste Absorptionsbande wurde ihre Quantenausbeute bedeutend größer als bei kurzwelliger Anregung beobachtet. Obwohl zwischen den Absorptions-

Sonderdruckerfordernungen an Dr. P. Kröning, Institut für Physikalische Chemie der Universität Stuttgart, D-7000 Stuttgart 80 (Vaihingen), Pfaffenwaldring 55.

spektren einer verdünnten und konzentrierten Pyren-3-aldehydlösung in n-Heptan kaum ein Unterschied auftritt, außer daß sich die langwellige Flanke der ersten Absorptionsbande bei der konzentrierteren Lösung ganz geringfügig verbreitert (s. dazu Lit.¹), wurde doch angenommen, daß bereits im Grundzustand zwischen den Aldehydmolekülen Wechselwirkungskräfte – wenn auch nur sehr schwache – existieren, die das Fluoreszenzverhalten des Moleküls im Anregungszustand mitbestimmen. Daher unterscheidet sich Pyren-3-aldehyd von Pyren hinsichtlich seiner zwischenmolekularen Wechselwirkungskräfte in Lösung im Grundzustand; denn bei Pyren werden im Grundzustand praktisch keine Wechselwirkungen angenommen und die Excimerenbildung im Anregungszustand erfolgt diffusionskontrolliert.

In dieser Arbeit wird die zunächst nur qualitativ gemachte Beobachtung der Abhängigkeit der Quantenausbeute von der Anregungsenergie näher untersucht, wobei diese Untersuchung auf die Monomerenfluoreszenz des Aldehyds im polaren Lösungsmittel ausgedehnt wird. Außerdem wird das Fluoreszenzverhalten von 3-Acetyl- und 3-Benzoylpyren in verschiedenen polaren Lösungsmitteln kurz beschrieben.

Experimente

Tabelle 1 zeigt bei den gegebenen Anregungsenergien die Fluoreszenzquantenausbeute folgender Carbonylderivate des Pyrens: Pyren-3-aldehyd (alde), 3-Acetylpyren (ac) und 3-Benzoylpyren (be).



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.

3-Acetyl- und 3-Benzoylpyren zeigen in konzentrierter Lösung in n-Heptan langwellige Fluoreszenz (ac, $\lambda_{\max} = 525 \text{ m}\mu$; be, $\lambda_{\max} = 505 \text{ m}\mu$) — in verdünnter Lösung in n-Heptan sind beide Moleküle

praktisch fluoreszenzuntüchtig — deren Intensität, wie die des Pyren-3-aldehyds, mit der Konzentration linear zunimmt. Ihre Quantenausbeute nimmt vom Pyren-3-aldehyd zum 3-Benzoylpyren ab. Während

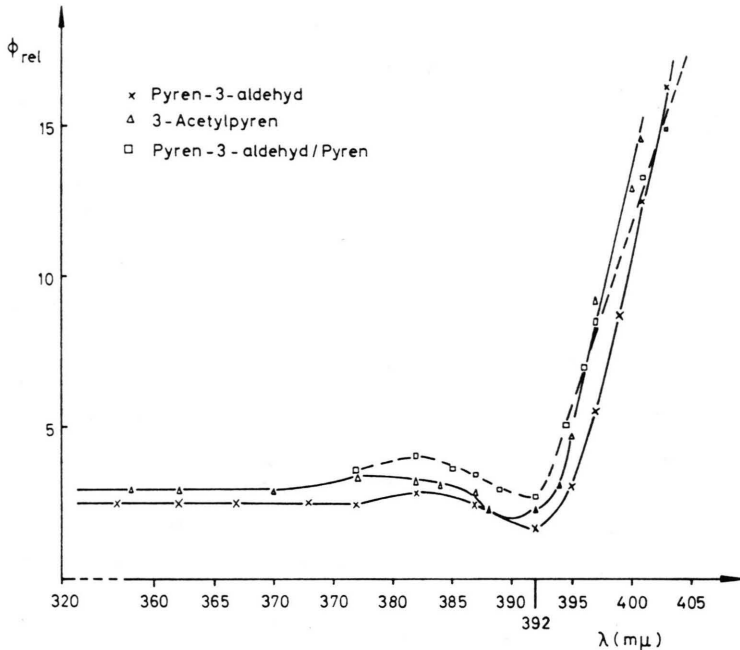


Abb. 1. Abhängigkeit der relativen Fluoreszenzquantenausbeute von der Anregungswellenlänge einer $5 \cdot 10^{-3}$ molaren Pyren-3-aldehyd-, einer 10^{-2} molaren 3-Acetylpyren- und einer $5 \cdot 10^{-3}$ molaren Pyren-3-aldehyd/ $7 \cdot 10^{-2}$ molaren Pyrenlösung in n-Heptan.

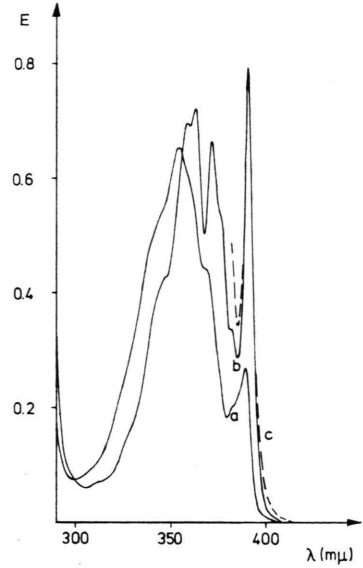


Abb. 2. Absorptionsspektrum einer $5 \cdot 10^{-5}$ molaren 3-Acetylpyren-, einer $5 \cdot 10^{-5}$ molaren Pyren-3-aldehyd- (b) und einer $5 \cdot 10^{-5}$ molaren Pyren-3-aldehyd/ $6 \cdot 10^{-2}$ molaren Pyrenlösung (c) in n-Heptan ($d=0,5 \text{ cm}$).

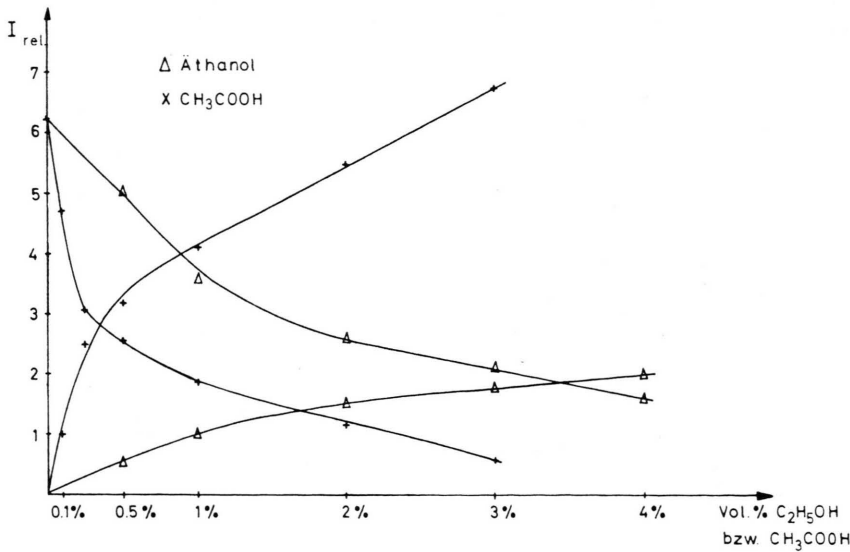


Abb. 3. Ab- bzw. Zunahme der lang- bzw. kurzwelligen Fluoreszenz einer $7 \cdot 10^{-3}$ molaren Pyren-3-aldehydlösung in n-Heptan bei Zugabe von Äthanol bzw. Eisessig (Beobachtungswellenlänge: $405 \text{ m}\mu$).

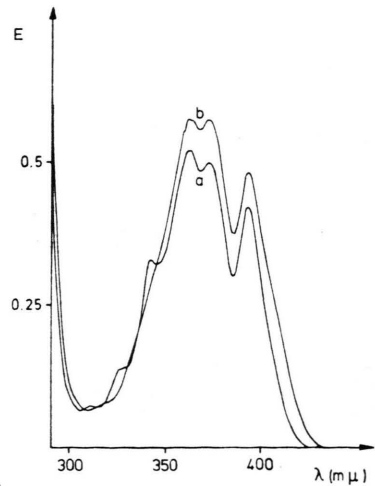


Abb. 5. Absorptionsspektrum einer $5 \cdot 10^{-5}$ molaren Pyren-3-aldehydlösung in Äthanol (a) und Eisessig (b) ($d=0,5 \text{ cm}$).

Tab. 1.

	Φ_L n-Heptan, 405 m μ	Φ_K C ₂ H ₅ OH, 366 m μ	Φ_K CH ₃ COOH, 366 m μ
ald	0,07 ^a	0,11 ^b	0,26 ^b
ac	0,025 ^a	0,02 ^c	0,06 ^c
be	0,008 ^a	—	—

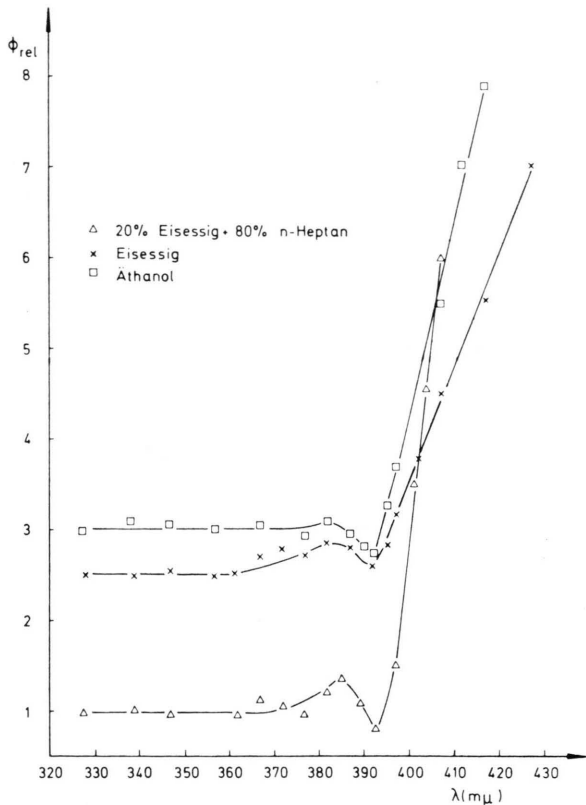
Φ_L und Φ_K : Quantenausbeuten der lang- bzw. kurzwelligen Fluoreszenz. ^a Werte beziehen sich auf 10⁻² molare Lösungen. ^b Aus Literatur². ^c Werte beziehen sich auf 5·10⁻⁴ molare Lösungen.

3-Acetylpyren in polarer Lösung wie der Aldehyd – jedoch mit kleinerer Intensität – noch Monomerenfluoreszenz zeigt, ist 3-Benzoylpyren in polaren Lösungsmitteln praktisch fluoreszenzuntüchtig.

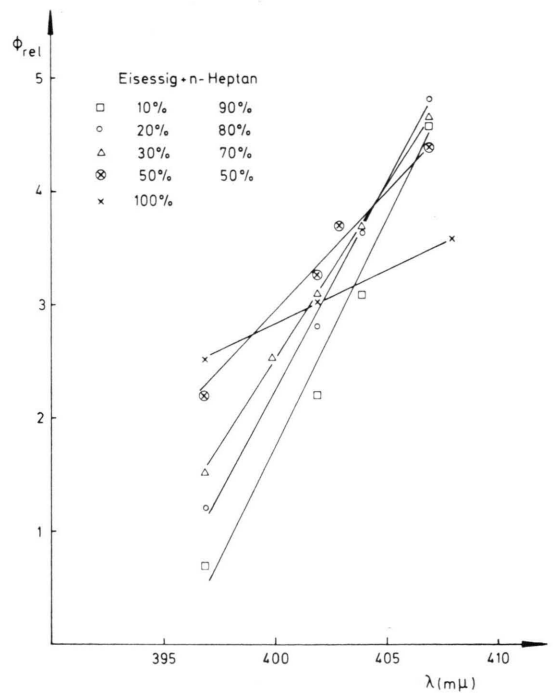
Abbildung 1 zeigt die Abhängigkeit der relativen Fluoreszenzquantenausbeute von der Anregungswellenlänge einer 5·10⁻³ molaren Pyren-3-aldehyd- und einer 10⁻² molaren Acetylpyrenlösung in

n-Heptan. Man erkennt, daß die Fluoreszenzquantenausbeute bei energiereicherer Anregung in die Flanke der ersten Absorptionsbande schnell kleiner wird (s. Absorptionsspektrum, Abbildung 2). Zwischen dem ersten Absorptionsmaximum und -minimum nimmt die Intensität wieder schwach zu, um dann bei noch höheren Anregungsenergien praktisch konstant zu werden. Die spektrale Lage der Fluoreszenz wurde immer unabhängig von der Anregungsenergie beobachtet.

Die langwellige Fluoreszenzintensität des Pyren-3-aldehyds nimmt im unpolaren Lösungsmittel bei Anwesenheit von Pyren (s. dazu Lit¹) ungefähr linear mit der Pyrenkonzentration zu, wobei in der Nähe der Löslichkeitsgrenze des Pyrens in n-Heptan ($c \approx 0,09$ Mol/l) die Kurve in eine Sättigung einmündet. Es wird so langwellig eingestrahlt, daß nur der Aldehyd angeregt wird. Man beobachtet, daß die relative Veränderung der langwelligen Fluoreszenzintensität bei wechselnder Anregungswellenlänge in



4 a



4 b

Abb. 4. Abhängigkeit der relativen Monomerenfluoreszenzquantenausbeute von der Anregungswellenlänge einer 5·10⁻³ molaren Pyren-3-aldehydlösung, a) in Äthanol, Eisessig und 20% Eisessig/80% n-Heptan, b) in Mischungen von Eisessig mit n-Heptan.

Anwesenheit von Pyren in der Lösung kleiner ist als in reiner Pyren-3-aldehydlösung (vgl. Kurven \times und \square der Abbildung 1). 3-Acetyl- und 3-Benzoylpyren zeigen im unpolaren Lösungsmittel ebenfalls Wechselwirkung mit Pyren.

Wird zu einer konzentrierten Pyren-3-aldehydlösung in n-Heptan wenig Äthanol oder Eisessig zugegeben, dann geht die Intensität der langwelligen Fluoreszenz zurück und die kurzwellige Monomerenfluoreszenz erscheint (Abbildung 3). Bei weiterer Zugabe von polarem Lösungsmittel nimmt die Intensität der Monomerenfluoreszenz weiter zu und ihre spektrale Lage verschiebt sich kontinuierlich nach längeren Wellen. Dabei tritt nur eine ganz geringfügige spektrale Verschiebung der ersten Absorptionsbande nach längeren Wellen auf (maximal etwa $2 m\mu$), im wesentlichen verbreitert sie sich kräftig.

Abbildung 4 zeigt die Abhängigkeit der relativen Monomerenfluoreszenzquantenausbeute von der Anregungswellenlänge einer $5 \cdot 10^{-3}$ molaren Aldehydlösung in Äthanol, Eisessig und in Mischungen des Eisessigs mit n-Heptan, wobei die spektrale Lage der Fluoreszenz bei der betreffenden Lösung immer unabhängig von der Anregungswellenlänge beobachtet wurde.

Ähnlich wie bei der langwelligen Fluoreszenz nimmt die Quantenausbeute mit wachsender Anregungsenergie bis zum ersten Absorptionsmaximum ab (s. Absorptionsspektrum, Abb. 5), nimmt dann wieder wenig zu, um schließlich bei noch höheren Anregungsenergien konstant zu werden (es wurde

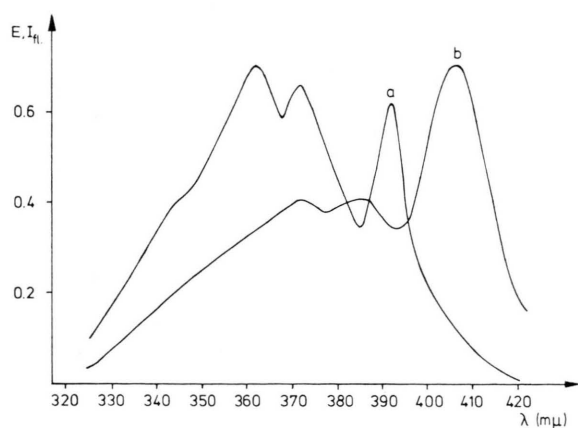


Abb. 6. (a) Absorptionsspektrum ($5 \cdot 10^{-5}$ Mol/l, $d=0,5$ cm), (b) Anregungsspektrum (korrigiert um Anregungsintensität) ($2 \cdot 10^{-4}$ Mol/l) einer Pyren-3-aldehydlösung in 20% Eisessig/80% n-Heptan.

bis etwa $320 m\mu$ gemessen). Die Monomerenfluoreszenz des 3-Acetylpyrens zeigt ähnliches Verhalten. Es ist auffallend, daß die relative Veränderung der Monomerenquantenausbeute bei wechselnder Anregungswellenlänge in Eisessigmischungen stark von der Konzentration des Eisessigs im unpolaren Lösungsmittel abhängt.

In Abb. 6 ist das Anregungs- und Absorptionsspektrum einer verdünnten Pyren-3-aldehydlösung in einer Eisessigmischung mit n-Heptan dargestellt.

Diskussion

Das Erscheinen einer langwelligen Fluoreszenz im unpolaren Lösungsmittel beim 3-Benzoylpyren, ohne daß sogar im polaren Lösungsmittel kurzwellige Monomerenfluoreszenz vorhanden ist, wird als weiterer Hinweis einer Grundzustandswechselwirkung bei den Carbonylverbindungen des Pyrens betrachtet. Die Fluoreszenzunfähigkeit des Monomeren des 3-Benzoylpyrens wird zum einen auf einen schnelleren strahlungslosen Prozeß seines angeregten Singletts als der des Pyren-3-aldehyds zurückgeführt, zum anderen jedoch auch auf schwächere Assoziation des Moleküls mit den polaren Lösungsmittelmolekülen bereits im Grundzustand (s. dazu weiter unten). Beim 3-Benzoylpyren verbreitert sich die erste Absorptionsbande durch Wechsel der Polarität des Lösungsmittels in weit geringerem Maß als beim Pyren-3-aldehyd.

Der Befund der Abhängigkeit der kurzwelligen und langwelligen Fluoreszenzintensität von der Anregungswellenlänge bei den Carbonylverbindungen des Pyrens stellt keinen Widerspruch zur Wawilow-Regel³ dar, da die Fluoreszenzfähigkeit dieser Moleküle erst durch Wechselwirkung mit ihrer polaren bzw. polarisierbaren Umgebung entsteht. Dieser Befund wird für die kurz- und auch langwellige Fluoreszenz auf eine ähnliche Ursache zurückgeführt. Es wird angenommen, daß die Moleküle im Grundzustand bei Wechselwirkung mit sich selbst bzw. mit Pyren oder dem polaren Lösungsmittel in einer flachen Potentialmulde liegen (van der Waals-Mulde), wo eine breite Streuung von Konfigurationen möglich ist. (Aus der Zunahme der langwelligen Fluoreszenzintensität mit abnehmender Temperatur in Methylcyclohexan wurde mittels der van't Hoff'schen Reaktionsisobare die Tiefe der Grundzustandspotentialmulde des Pyren-3-aldehyd-Dimeren zu $\Delta H = -1,5$ kcal/Mol abgeschätzt. Im Vergleich dazu

beträgt die Reaktionsenthalpie der Excimerenbildung des Pyrens $\Delta H = -11$ kcal/Mol^{4, 5}. Die Konfiguration des fluoreszenzfähigen Anregungszustands ist hingegen durch eine relativ tiefe Potentialmulde sehr viel besser festgelegt, was der Excimerenbildungs-enthalpie bzw. dem höheren Dipolmoment des Moleküls in seinem Anregungszustand entspricht.

Es wird nun angenommen, daß im langwelligen Ausläufer der ersten Absorptionsbande bevorzugt solche Moleküle absorbieren, die in besonders starker Wechselwirkung mit ihrer polaren bzw. polarisierbaren Umgebung stehen (z. B. ald-ald, ald-Pyren, ald-polare L.M.-Moleküle). Diese assoziierten Moleküle, die man für das Dimere auch angenähert als kurzlebige Stoßkomplexe beschreiben kann, unterliegen natürlich laufend dynamischen Veränderungen. Da nach dem Franck-Condon-Prinzip ihre Konfiguration in bezug auf ihre Umgebung direkt nach dem Absorptionsakt erhalten bleibt und die strahlungslose Desaktivierung des Monomeren in erfolgreicher Konkurrenz zur Relaxation der Dipolmoleküle des Lösungsmittels bzw. zur Excimerenbildung steht, haben die bereits im Grundzustand mit ihrer Umgebung stärker wechselwirkenden Moleküle eine größere Chance, unter Absenkung der Energie des $\pi\pi^*$ -Zustands zu einem fluoreszenzfähigen Zustand stabilisiert zu werden als schwächer wechselwirkende (dabei wird angenommen, daß die Energie des $\pi\pi^*$ -Zustands niedriger als die des $n-\pi^*$ -Zustands zu liegen kommt; s. Lit.²).

Je energiereicher im langwelligen Ausläufer der ersten Absorptionsbande angeregt wird, um so geringere Wechselwirkung besitzen die Monomeren direkt nach dem Absorptionsakt zu ihrer Umgebung und desto eher können sie sich strahlungslos desaktivieren (via Triplet) (siehe Anmerkung⁶).

Danach wäre in gewisser Weise die Fluoreszenzfähigkeit der Carbonylverbindungen des Pyrens bereits im Grundzustand infolge schwacher Wechselwirkung mit ihrer Umgebung vorgeprägt.

Ist indessen die Singlettlebensdauer lang gegenüber der Relaxationszeit der polaren Lösungsmittelmoleküle ($\tau = 10^{-10} - 10^{-12}$ sec), dann wird nach dieser Vorstellung keine Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität von der Anregungswellenlänge zu beobachten sein.

Die geringere relative Veränderung der lang- bzw. kurzwelligen Fluoreszenzintensität mit wechselnder Anregungswellenlänge bei höherer Pyren- bzw. Eisessigkonzentration in n-Heptan (s. Abb. 1 und 4)

läßt sich im Sinn einer vermehrten Grundzustandswechselwirkung des Pyren-3-aldehyds mit den Pyren- bzw. Eisessigmolekülen deuten.

Die Abnahme der langwelligen und die Zunahme der kurzwelligen Fluoreszenzintensität bei Zugabe von Äthanol bzw. Eisessig zu Pyren-3-aldehyd in n-Heptan läßt sich aus einer gewissen Konkurrenz zwischen den polaren Lösungsmittelmolekülen und einem Nachbaraldehyd um das polare Feld des Pyren-3-aldehyds im Grund- und Anregungszustand verstehen. Dabei erfolgt die Veränderung der Fluoreszenzintensitäten um so schneller, je assoziationsfähiger das Lösungsmittel mit der Carbonylgruppe ist.

Zum Schluß sei noch erwähnt, daß Pringsheim⁷ den Befund von Wawilow⁸, daß eine wäßrige Fluoreszeinlösung bei größer werdender Anregungswellenlänge im langwelligen Ausläufer der ersten Absorptionsbande eine kräftige Abnahme der Fluoreszenzintensität erfährt, ähnlich erklärte, indem er annahm, daß im schwachen Ausläufer solche Moleküle verborgen sind, die eine besonders feste Solvathülle besitzen (die sich in diesem Fall nach der Anregung bevorzugt strahlungslos desaktivieren). Später wurde dieser Befund jedoch auf das Vorhandensein von fluoreszenzunfähigen Dimeren in diesem Gebiet zurückgeführt⁹.

Experimentelles

Die Fluoreszenzmessungen wurden mit einem Fluorispec, Modell SF-1 der Baird-Atomic Inc., Cambridge/Mass., durchgeführt. Die Intensitätsverteilung der Xenon-Hochdrucklampe (150 Watt) über die Wellenlängen wurde mit einer 10^{-3} bzw. 10^{-2} molaren Dimethylanthrazenlösung in n-Heptan bzw. $5 \cdot 10^{-4}$ molaren Perylenlösung in Benzol getestet, wobei angenommen wurde, daß bei diesen Lösungen keine Quantenausbeutenabhängigkeit von der Anregungswellenlänge auftritt. Danach wurden die gemessenen Fluoreszenzintensitäten des Pyren-3-aldehyds bei den Wellenlängen entsprechend korrigiert. In dem Gebiet zwischen 410 und 395 m μ , wo die beobachteten Fluoreszenzintensitätsänderungen sehr groß beobachtet wurden, besitzt das Anregungslicht praktisch konstante Intensität. Das Fluoreszenzlicht wurde von der Vorderfläche der Küvette abgenommen. Da die erste langwellige Absorptionskante des Dimethylanthrazens in ähnlichem Spektralgebiet wie die des Pyren-3-aldehyds liegt, konnte gezeigt werden, daß es sich bei dem beobachteten Effekt der Abhängigkeit der Quantenausbeute von der Anregungswellenlänge nicht um einen aufgrund verschiedener

Extinktionen der Lösung bei den Wellenlängen vorgetäuschten Trivialeffekt handelt (s. dazu auch Anregungsspektrum der Abbildung 6). (Außerdem erfolgt bei Abnahme der Extinktion im kurzwelligen keine Zunahme der Fluoreszenzquantenausbeute.) Es wurde mit $5 \cdot 10^{-3}$ molaren Lösungen gearbeitet,

um auch bei langwelliger Anregung vollständige Absorption des Anregungslichts zu erhalten.

Herrn Dr. U. Steiner danke ich für wertvolle Diskussionen; außerdem danke ich vielmals Frau H. Seidel für ihre Mithilfe bei den Messungen.

¹ P. Kröning, Z. Naturforsch. **28 a**, 109 [1973].

² K. Brederick, Th. Förster, H. G. Österlin; H. Kallmann u. G. M. Spruch, Luminescence of Organic and Inorganic Materials, John Wiley & Sons, New York 1962.

³ S. J. Wawilow, Z. Physik **22**, 266 [1924]; **42**, 311 [1927].

⁴ E. Döller u. Th. Förster, Z. physik. Chem. N. F. **34**, 132 [1962].

⁵ Stellt man sich auf den Standpunkt, daß nur zwei wohldefinierte Spezies des Pyren-3-aldehyds in konzentrierter Lösung im unpolaren Lösungsmittel vorliegen — Monomeres und Dimeres —, dann liegt bei einer Grundzustandsreaktionsenthalpie von $\Delta H = -1,5$ kcal/Mol und $\Delta S = 20$ cal/grad Mol (Reaktionsentropie des Pyrenexcimeren) das Gleichgewicht ganz auf der Seite des Monomeren, was jedoch mit der relativ hohen Fluoreszenzquantenausbeute nicht verträglich ist. Die Vorstellung, daß es von einem nicht wechselwirkenden zu einem im Potentialminimum sitzenden Aldehyd einen kontinuierlichen Übergang von Wechselwirkungen gibt, wobei die Verteilung eine Funktion der Temperatur ist, ist mit den experimentellen Ergebnissen am besten verträglich.

⁶ Als Alternativerklärung der Abhängigkeit der Quantenausbeute von der Anregungsenergie wurde auch folgendes Modell betrachtet: Je größer die Anregungsenergie ist, um so mehr Wärme wird an die unmittelbare Umgebung

des Moleküls abgeführt, wobei es zu lokalen Erhitzungen kommt, was Dissoziationsprozesse des angeregten Dimeren begünstigt bzw. Relaxationen der polaren Lösungsmittelmoleküle erschwert.

Trifft es zu, daß lokale Erhitzungen bei höherer Anregung der Quantenausbeute entgegenwirken, dann ist jedoch schwer einzusehen, warum bei Erhöhung der Anregungsenergie wieder eine Zunahme der Quantenausbeute — wenn auch nur eine schwache — erfolgen kann. Zum anderen tritt beim Pyren-3-aldehyd in Isobutanol mit zunehmender Temperatur (ab 230 °K) wohl eine Abnahme der Quantenausbeute auf, was indessen eine spektrale Verschiebung der Fluoreszenz nach kürzeren Wellen zur Folge hat (Lit.²). Die spektrale Lage der Fluoreszenz der untersuchten Systeme war jedoch immer unabhängig von der Anregungsenergie. Außerdem sollte dann auch die relative Veränderung der Quantenausbeute bei wechselnder Anregungsenergie beim Pyren-3-aldehyd/Pyren-System unabhängig von der Konzentration an Pyren sein, was jedoch nicht beobachtet wurde.

⁷ P. Pringsheim, Fluorescence and Phosphorescence, Interscience Publishers Inc., New York 1949, S. 308.

⁸ S. J. Wawilow, Z. Physik **42**, 311 [1927].

⁹ Th. Förster, Fluoreszenz organischer Verbindungen, Van denhoek & Ruprecht, Göttingen 1951, S. 152.