

Fluoreszenzlöschung alternierender und nicht-alternierender polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe durch Nitroverbindungen

M. Zander

Rütgerswerke AG, 4620 Castrop-Rauxel

U. Breymann, H. Dreeskamp, und E. Koch *

Lehrstuhl B für Physikalische Chemie
der Technischen Universität Braunschweig

(Z. Naturforsch. **32a**, 1561—1563 [1977];
eingegangen am 17. November 1977)

Fluorescence Quenching of Alternant and Non-alternant Polycyclic Hydrocarbons by Nitro Compounds

Fluorescence quenching of polycyclic aromatic hydrocarbons by nitromethane or nitrobenzene in fluid solutions is due to an electron transfer mechanism. The non diffusion controlled rate constant of quenching is very much greater for alternant than for non-alternant hydrocarbons with equal singlet excitation energy. This is explained by the known more positive reduction potential of non-alternant compared to alternant hydrocarbons.

Bei gleicher Fluoreszenzenergie wird die Fluoreszenz von polycyclischen alternierenden Kohlenwasserstoffen in fluider Lösung durch Nitromethan sehr viel stärker gelöscht als die von nichtalternierenden Kohlenwasserstoffen¹. Diese experimentelle Beobachtung ist schon früher als analytische Methode in der organischen Spurenanalyse verwendet worden², stellt aber darüber hinaus ein wertvolles Hilfsmittel in der Konstitutionsaufklärung von polycyclischen Aromaten dar³. In der früheren Publikation¹ wurde gezeigt, daß

1. im nicht-diffusionskontrollierten Bereich eine lineare Korrelation besteht zwischen dem Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten k_q der bimolekularen Löschreaktion und der Wellenzahl der Fluoreszenzbande $\tilde{\nu}_{0-0}(F)$ der alternierenden Kohlenwasserstoffe und
2. auch die nicht-alternierenden Kohlenwasserstoffe der Fluoranthenreihe meßbar gelöscht werden, falls die Energie des Fluoreszenzüberganges genügend ($\tilde{\nu}_{0-0} > 23.500 \text{ cm}^{-1}$) groß ist.

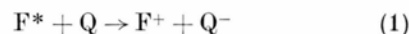
Sonderdruckanfragen an Prof. Dr. H. Dreeskamp, Lehrstuhl B für Physikalische Chemie der Technischen Universität Braunschweig, Hans-Sommer-Straße 10, D-3300 Braunschweig.

* Jetzige Anschrift: Pädagogische Hochschule Niedersachsen, Abteilung Lüneburg.

In der vorliegenden Notiz werden weitere experimentelle Daten zur Fluoreszenzlöschung von alternierenden und nicht-alternierenden Kohlenwasserstoffen durch Nitroverbindungen angegeben, mit denen auf den Löschmechanismus geschlossen wird.

Zwischen den beiden grundsätzlichen Möglichkeiten, die in der vorhergegangenen Arbeit¹ für den inneren Mechanismus der Fluoreszenzlöschung diskutiert wurden, nämlich Energie- oder Elektronenübertragung, sollte durch Verwendung von Löschern mit verschiedenen Reduktionspotentialen unterschieden werden können.

Seit den Arbeiten von Leonhardt und Weller⁴ ist der Löschmechanismus durch Elektronenübertragung ausführlich untersucht worden. Insbesondere ist bekannt⁵, daß für eine Löschung durch Elektronendonoren und -akzeptoren die Geschwindigkeitskonstante k_q der bimolekularen Löschreaktion von der freien Enthalpieänderung ΔG für die Elektronenübertragung im Begegnungskomplex abhängt. Im Falle der Fluoreszenzlöschung durch Elektronenakzeptoren (hier: Nitroverbindungen) ist für die Reaktion



bei einer Änderung der freien Enthalpie von $\Delta G < -10 \text{ kcal/Mol}$ eine diffusionskontrollierte Geschwindigkeitskonstante k_q zu erwarten und für $\Delta G > 5 \text{ kcal/Mol}$ eine exponentielle Abnahme von k_q mit steigendem ΔG . Die Änderung der freien Reaktionsenthalpie ΔG hängt unter anderem linear von dem elektrochemischen Oxidationspotential $E(F/F^+)$ des aromatischen Kohlenwasserstoffes und dem Reduktionspotential $E(Q^-/Q)$ der Löschsubstanz ab.

In dieser Arbeit wurden daher die schon in l.c.¹ untersuchten alternierenden und nicht-alternierenden polycyclischen Aromaten auf ihre Fluoreszenzlöschung durch einen Elektronenakzeptor mit positiverem Reduktionspotential als Nitromethan, und zwar Nitrobenzol, untersucht.

In Abb. 1a sind die Logarithmen der Geschwindigkeitskonstanten k_q der Fluoreszenzlöschung mit Nitrobenzol gemessen in Toluol bei Zimmertemperatur und in Abb. 1b die entsprechenden Daten bei Löschung mit Nitromethan aufgetragen. Die Auftragung erfolgte gegen die Energiedifferenz zwischen Grund- und erstem Singlettanregungszustand ($\tilde{\nu}_{0-0}$ gemessen in cm^{-1}) wie sie für die hier behandelten aromatischen Kohlenwasserstoffe nach dem von

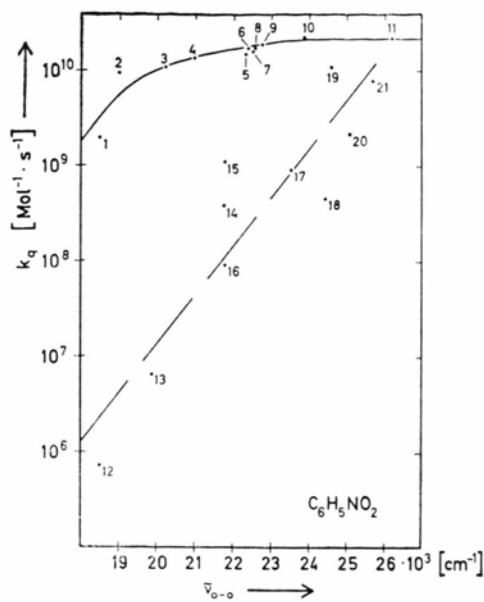


Abb. 1a

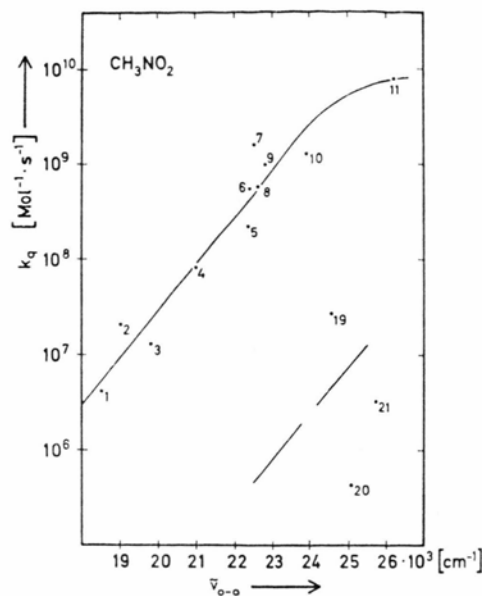


Abb. 1b

Abb. 1. Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeitskonstanten k_q der Fluoreszenzlöschung durch Nitrobenzol (Abb. 1a) bzw. Nitromethan (Abb. 1b) und der Energie des niedrigsten Singletanregungszustandes $\tilde{\nu}_{0-0}$ für alternierende (1–11) und nicht-alternierende (12–21) Kohlenwasserstoffe (bei 22°C in Toluol).

Verbindung 1 = Rubren (15,5 ns); 2 = 1,2; 8,9-Dibenzpentaacen (7,4 ns); 3 = Anthraceno-(2',3'; 1,2)-coronen (15,2 ns); 4 = Tetracen (4,8 ns); 5 = 1,2-Benznapththo-(2'',3''); 4,5)-pyren (7,4 ns); 6 = Peropyren (3,2 ns); 7 = 2,3; 10,11-Dibenzperylen (3,3 ns); 8 = Perylen (5,0 ns); 9 = 2,3; 8,9-Dibenzperylen (3,2 ns); 10 = Anthanthren (4,3 ns); 11 = Anthracen (3,8 ns); 12 = Rubicen (6,9 ns); 13 = 1,16-Benzperiflanthen (14,2 ns); 14 = 2,3-o-Phenylpyren (11 ns); 15 = 2,3; 5,6-Dibenzfluoranthren (10,8 ns); 16 = Dekacyclen (28 ns); 17 = 10,11-(peri-Naphtylen)-Fluoranthren (19 ns); 18 = 2,13-Benzfluoranthren (45 ns); 19 = 11,12-Benzfluoranthren (10,7 ns); 20 = Fluoranthren (46 ns); 21 = 3,4-Benzfluoranthren (43 ns).

Strukturformeln der Kohlenwasserstoffe siehe: E. Clar, Polycyclic Hydrocarbons, Academic Press, London-New York 1964.

Grabowski und Grabowska⁶ empfohlenen Verfahren — nämlich als der Schnittpunkt der auf gleiche Höhe normierten Fluoreszenz- und Absorptionsbanden — erhalten wurden.

Wie ersichtlich, wird durch Nitrobenzol die Mehrzahl der untersuchten alternierenden Kohlenwasserstoffe mit einer diffusionskontrollierten Geschwindigkeitskonstanten ($k_q \approx 2,0 \cdot 10^{10} [\text{Mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$) gelöst im Gegensatz zu den nicht-alternierenden Kohlenwasserstoffen, welche bei gleicher Anregungsenergie ($\tilde{\nu}_{0-0}$) bedeutend schlechter gelöscht werden.

Beim Übergang von Nitromethan zu Nitrobenzol als Löscher verschieben sich die Korrelationskurven von k_q mit $\tilde{\nu}_{0-0}$ sowohl für die alternierenden wie auch für die nicht-alternierenden Kohlenwasserstoffe um ca. 6000 cm^{-1} zu niedrigeren Energien.

Diese Beobachtungen lassen sich wie folgt interpretieren:

1. Die Fluoreszenzlöschung erfolgt durch eine Elektronenübertragungsreaktion nach Gl. (1).

2. Bei Verwendung verschiedener Löscher sollten sich die k_q entsprechend den unterschiedlichen Reduktionspotentialen der Löscher sowohl für alternierende wie auch für nicht-alternierende Kohlenwasserstoffe gleichmäßig ändern. Da die Reduktionspotentiale der Löscher in dem hier verwendeten Lösungsmittel Toluol nicht bekannt sind, seien als Näherungswerte die Reduktionspotentiale in wäßriger Lösung genommen⁷ (gegen SCE; Nitrobenzol: $E_{1/2} = -0,16 \text{ eV}$, Nitromethan: $E_{1/2} = -0,7 \text{ eV}$).

3. Bei gleichem Löscher aber verschiedenen Aromaten beruht ein quantitativer Unterschied in k_q auf dem unterschiedlichen Reduktionspotential der einzelnen Aromaten. In Übereinstimmung mit einer einfachen MO-Theorie⁸ besteht für alternierende Kohlenwasserstoffe eine lineare Korrelation zwischen der Energie der para-Bande (1L_a) und dem elektrochemischen Reduktions-⁹ bzw. Oxidationspotential¹⁰ wie auch dem ersten Ionisationspotential¹¹.

4. Für nicht-alternierende Kohlenwasserstoffe konnte Bergman⁹ zeigen, daß ihre Reduktionspotentiale um ca. 0,3–0,5 eV positiver sind als die der alternierenden Kohlenwasserstoffe mit gleicher Größe von $\tilde{\nu}_{0-0}$. Damit ergibt sich eine Verringerung von k_q bei nicht-alternierenden Kohlenwasserstoffen entsprechend einer positiveren Freien Reaktionsenthalpie der Löschreaktion (1).

Experimentelles

Substanzen: Die untersuchten Kohlenwasserstoffe stammten aus der Sammlung des spektroskopischen Labors der Rütgerswerke AG, Castrop-Rauxel. Sie waren durch Kristallisation, Chromatographie resp. fraktionierte Hochvakuumsublimation bis zur optischen Konstanz gereinigt. Nitrobenzol wurde im eingefrorenen Zustand durch Zonenschmelzen bis

zur Konstanz der Absorption auf der langwelligen Seite des Spektrums gereinigt. Als Lösungsmittel wurde hochgereinigtes Toluol verwendet.

Messungen: Die bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten k_q wurden aus Stern-Volmer-Beziehungen durch Messung von Fluoreszenzlebensdauern bestimmt. Die Fluoreszenzspektren wurden mit einem Perkin-Elmer-Fluoreszenzspektrometer MPF-44, die Fluoreszenzabklingzeiten mit dem Mono-Photon-Abklingzeitengerät der Firma ORTEC gemessen. Die mit der gegenüber l.c.¹ verbesserten Meßtechnik gewonnenen Fluoreszenzlebensdauern τ_0 in Toluol bei 22 °C sind im Text zu Abb. 1 angegeben, wobei die Meßlösungen durch die Ausfriertechnik entgast wurden.

Gefördert mit Hilfe von Forschungsmitteln des Landes Niedersachsen und des Fonds der Chemie.

¹ H. Dreeskamp, E. Koch u. M. Zander, Z. Naturforsch. **30a**, 1311 [1975].

² E. Sawicki, T. W. Stanley u. W. C. Elbert, Talanta **11**, 1433 [1964].

³ G.-P. Blümer, K.-D. Gundermann u. M. Zander, Chem. Ber. **109**, 1991 [1976].

⁴ H. Leonhardt u. A. Weller, Z. physik. Chem. N.F. **29**, 277 [1961].

⁵ D. Rehm u. A. Weller, Israel J. Chem. **8**, 259 [1970].

⁶ Z. R. Grabowski u. A. Grabowska, Z. physik. Chem. N.F. **101**, 197 [1976].

⁷ D. Dobos, "Electrochemical Data", Elsevier 1975, S. 303ff.

⁸ A. T. Watson u. F. A. Matsen, J. Chem. Physics **18**, 1305 [1950]. A. Streitwieser, Molecular Orbital Theory for Organic Chemists. J. Wiley and Sons, Inc. New York 1961, Kap. 7.

⁹ I. Bergman, Trans. Faraday Soc. **50**, 829 [1954].

¹⁰ E. S. Pysh u. N. C. Yang, J. Amer. Chem. Soc. **85**, 2124 [1963].

¹¹ W. Schmidt, J. Chem. Phys. **66**, 828 [1977].