

# Fluoreszenzlöschung von protonierten Aza-arenen durch äußere Schweratomstörer (Methyliodid und Silberperchlorat)

M. Zander

Rütgerswerke AG, Castrop-Rauxel, BRD

Z. Naturforsch. **46a**, 923–924 (1991);  
eingegangen am 19. Juli 1991*Fluorescence Quenching of Protonated Aza-arenes  
by External Heavy-Atom Perturbers  
(Methyl Iodide and Silver Perchlorate)*

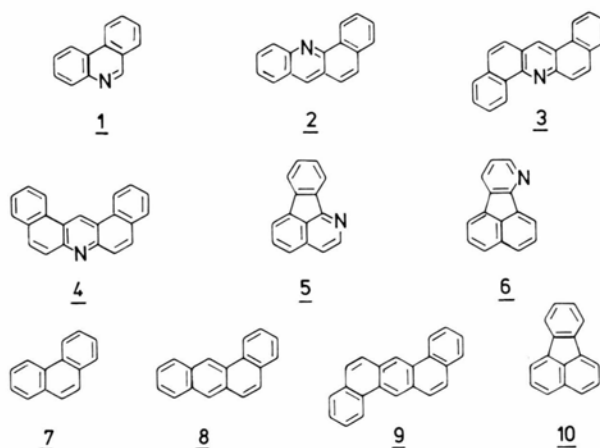
In contrast to arenes, the fluorescence of protonated aza-arenes in fluid solution is more readily quenched by methyl iodide than by silver perchlorate. This is probably due to the Coulomb repulsion between the fluorescent ion and the silver ion, thus inhibiting the formation of a non-fluorescent complex.

Aza-arene (N-Ar) vom Typ des Phenanthridins (**1**) werden in Gegenwart von Säuren leicht protoniert und geben die Aza-arenium-ionen ( $\text{HN}^+\text{-Ar}$ ). Die UV/VIS-Absorptions- und Fluoreszenzspektren der Ionen sind gegenüber den Spektren der unprotonierten Verbindungen deutlich zu längeren Wellenlängen verschoben (Tabelle 1a). Die Fluoreszenzanregungsspektren stimmen mit den Absorptionsspektren überein.

Die Fluoreszenz der ( $\text{HN}^+\text{-Ar}$ ) Ionen wird in fluiden Lösung durch äußere Schweratomstörer gelöscht. In der vorliegenden Arbeit wurde das Fluoreszenzlöschverhalten (Ethanol, Raumtemperatur) der sich von den Aza-arenen **1–6** ableitenden ( $\text{HN}^+\text{-Ar}$ ) Ionen durch Methyliodid und Silberperchlorat untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1a zusammengestellt. Angegeben sind die Lage der jeweils kürzestwelligen Fluoreszenzbande der Verbindungen in Ab- resp. Anwesenheit von  $10^{-2}$  M  $\text{HClO}_4$  sowie die Halbwertslöschkonzentrationen (aus Stern-Volmer-Auftragungen) für die Löschung der Fluoreszenz der Ionen durch Methyliodid resp. Silberperchlorat. Für die protonierten Aza-arene **1–6** sind die Halbwertslöschkonzentrationen für Silberperchlorat als Löscher um einen Faktor ca. 6 höher als für Methyliodid. Bei den strukturanalogen Arenen **7–10**, deren Fluoreszenzspektren sich in Gegenwart von Perchlorsäure erwartungsgemäß praktisch nicht ändern (Tabelle 1b), lie-

Tabelle 1. Fluoreszenzdaten (kürzestwellige Fluoreszenzbande [ $\text{cm}^{-1}$ ] in Abwesenheit von  $\text{HClO}_4$ ,  $\nu_f$ ; kürzestwellige Fluoreszenzbande [ $\text{cm}^{-1}$ ] in Anwesenheit von  $10^{-2}$  M Perchlorsäure,  $\nu_f^{\text{HClO}_4}$ ; Halbwertslöschkonzentrationen [Mol/l] der Fluoreszenzlöschung in Anwesenheit von  $1 \cdot 10^{-2}$  M Perchlorsäure durch Methyliodid  $[Q]_{1/2}^{\text{CH}_3\text{I}}$  resp. Silberperchlorat,  $[Q]_{1/2}^{\text{Ag}^+}$ . Angewandte Konzentrationen [Mol/l],  $1 \cdot 10^{-4}$ : Verbindungen **1**, **5**, **6**, **7**, **10**;  $1 \cdot 10^{-5}$ : **2**, **3**, **4**, **8**, **9**. (Alle Messungen in Ethanol bei Raumtemperatur.)

Verbindung	$\nu_f$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\nu_f^{\text{HClO}_4}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$[Q]_{1/2}^{\text{CH}_3\text{I}}$ [Mol/l]	$[Q]_{1/2}^{\text{Ag}^+}$ [Mol/l]
a) <b>1</b>	28 490	24 630	0.022	0.130
<b>2</b>	25 125	20 410	0.028	0.170
<b>3</b>	25 000	21 880	0.017	0.150
<b>4</b>	24 390	22 320	0.027	0.140
<b>5</b>	21 280	17 860	0.080	0.400
<b>6</b>	~ 24 100	22 220	0.010	0.057
b) <b>7</b>	28 735	28 650	0.075	0.028
<b>8</b>	25 840	25 710	0.075	0.028
<b>9</b>	25 380	25 250	0.090	0.025
<b>10</b>	22 520	~ 22 220	0.027	0.012



gen die Verhältnisse umgekehrt: die Halbwertslöschkonzentrationen der Fluoreszenzlöschung (in Gegenwart von  $10^{-2}$  M Perchlorsäure) sind für Silberperchlorat um einen Faktor ca. 3 kleiner als für Methyliodid (Tabelle 1b). Dieses Ergebnis bedeutet, daß das Verhältnis der bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten der Fluoreszenzlöschung ( $k_q^{\text{Ag}^+}/k_q^{\text{CH}_3\text{I}}$ ) für Silberperchlorat resp. Methyliodid als Löscher für die Arene größer 1 (ca. 3) und für die ( $\text{HN}^+\text{-Ar}$ ) Ionen kleiner 1 (ca. 0.17) ist.

Die Fluoreszenzlöschung von aromatischen Verbindungen in fluiden Lösung durch äußere Schweratomlöscher [1] erfordert eine Wechselwirkung zwischen

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

0932-0784 / 91 / 1000-0923 \$ 01.30/0. – Please order a reprint rather than making your own copy.



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.

fluoreszierendem Molekül und Löschermolekül, die nur auf relativ kurze Distanzen wirksam ist. Das experimentelle Ergebnis läßt sich in folgender Weise verstehen: 1. Für den jeweils gleichen Löscher (Silberperchlorat resp. Methyljodid) gilt für die Fluoreszenzlöschung der Arene und  $(\text{HN}^{\oplus}\text{-Ar})$ ionen der gleiche Fluoreszenzlöschmechanismus. 2. Zur Fluoreszenzlöschung führende Kontaktsituationen zwischen fluoreszierendem Molekül und Löschermolekül [2] treten bei den  $(\text{HN}^{\oplus}\text{-Ar})$ ionen für  $\text{AgClO}_4$  als Löscher wegen der elektrostatischen Abstoßung zwischen  $\text{Ag}^{\oplus}$ -Ion und  $(\text{HN}^{\oplus}\text{-Ar})$ ion seltener auf als für Methyljodid.

### Experimentelles

Alle untersuchten *Substanzen* stammten aus der Sammlung des spektroskopischen Labors der Rütgerswerke AG, Castrop-Rauxel, und waren bis zur Konstanz von UV/VIS-Absorptions- und Fluoreszenzspektren gereinigt. Ethanol: Merck UVASOL; Silberperchlorat: Riedel-de Haen, No. 31497, > 98,5%.

Die *Fluoreszenzmessungen* wurden am Perkin-Elmer MPF 44 E-Lumineszenzspektrometer durchgeführt.

Herrn K. Bullik danke ich für die Ausführung der experimentellen Arbeiten.

[1] S. P. McGlynn, T. Azumi, u. M. Kinoshita, *Molecular Spectroscopy of the Triplet State*, Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, New Jersey 1969.

[2] H. Masuhara, H. Shioyama, T. Saito, K. Hamada, S. Yasochima u. N. Mataga, *J. Phys. Chem.* **88**, 5868 (1984).