

# Einfluß des Silberkations auf das Fluoreszenzverhalten polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe

Michael Komfort, Jörn Küster und Herbert Dreeskamp

Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Technischen Universität Braunschweig,  
Hans-Sommer-Str. 10, D-38106 Braunschweig

Z. Naturforsch. **49a**, 578–584 (1994); eingegangen am 7. Februar 1994

Herrn Prof. Dr. Maximilian Zander zum 65. Geburtstag gewidmet

*Influence of Silver Cations on the Fluorescence Properties of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*

Combining the results of fluorescence and triplet-triplet absorption measurements, the influence of silver perchlorate on the excited states of pyrene, phenanthrene, 9-cyanophenanthrene, 9,10-diphenylanthracene and 9,10-dicyanoanthracene in fluid solutions has been investigated. In correspondence with a small energy gap between the lowest excited singlet state and the nearest lower triplet state an external heavy atom effect has been found to be responsible for the fluorescence quenching in the case of pyrene, phenanthrene and 9-cyanophenanthrene. In the case of 9,10-diphenylanthracene and 9,10-dicyanoanthracene, where this energy gap is large, an exciplex emission is observed with no significant increase of triplet state formation. Furthermore, 9-cyanophenanthrene and 9,10-dicyanoanthracene under similar experimental conditions form ground state complexes with  $\text{AgClO}_4$  with a red-shifted fluorescence. From time-resolved fluorescence measurements a dynamic equilibrium of association in the excited state is deduced.

**Key words:** Fluorescence quenching; Silver ions; External heavy atom effect; Exciplex; Ground state complexation.

## 1. Einleitung

Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe besitzen im allgemeinen eine recht hohe Lumineszenzfähigkeit, so daß sie über ihre Fluoreszenz in flüider Phase [1] oder ihre Phosphoreszenz in glasigen Medien [2] mit hoher Empfindlichkeit nachgewiesen werden können. Allerdings wird wegen der Breite der Emissionsspektren eine Zuordnung für Substanzgemische schon bald recht schwierig. Einen ganz wesentlichen Fortschritt bei der Lösung dieses Problems eröffnet die Tatsache, daß die Lumineszenzquantenausbeute durch die Zugabe von Fremdstoffen sehr gezielt substanzspezifisch verändert werden kann. So wurde von Zander zuerst beobachtet [3], daß in einem komplexen Gemisch von Polyzyklen im flüider Lösungsmittel bei Zugabe von Jodpropan allein die Fluoreszenz des Perylen durch den sog. Schweratomeffekt nur unwesentlich gelöscht wird.

In einer nachfolgenden Arbeit zu dieser Beobachtung wurde eine Korrelation aufgezeigt zwischen der

Sonderdruckanfragen an Prof. Dr. H. Dreeskamp, Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der TU Braunschweig, Hans-Sommer-Str. 10, 38106 Braunschweig.

Geschwindigkeitskonstanten der Fluoreszenzlösung durch einen äußeren Schweratomeffekt und der Energielücke zwischen dem emittierenden  $S_1$ -Zustand und dem nächst tieferen Tripletztzustand des Aromaten [4]. Für Perylen mit einem niedrigsten  $^1\text{L}_a$ -Anregungszustand ist diese Energielücke groß ( $\leq 11\,000 \text{ cm}^{-1}$ ), für Aromaten mit einem niedrigsten  $^1\text{L}_b$ -Zustand stets bedeutend kleiner ( $\leq 4700 \text{ cm}^{-1}$  in Coronen) [5, 6]. Die bei der strahlungslosen Interkombination zu überwindende Energielücke bestimmt offensichtlich wesentlich die Geschwindigkeit der Fluoreszenzlösung. Diese Hypothese wird erhärtet durch die Beobachtung, daß auch bromsubstituierte Perylene noch eine hohe Fluoreszenzquantenausbeute nahe eins besitzen, während sie z. B. für 2-Brompyren nur 0,02 beträgt [7].

Die Lösung der Fluoreszenz von Aromaten durch Metallkationen andererseits ist in zahlreichen Arbeiten untersucht worden. Speziell im Falle des  $\text{Ag}^+$ -Kations konnten Mataga et al. zeigen [8], daß in den von ihnen untersuchten Systemen ein Energie- oder Elektronentransfermechanismus auszuschließen ist und die Fluoreszenzlösung durch einen Schweratomeffekt unter Bildung von Tripletztzuständen des Aromaten erfolgt. Ferner erfolgt diese Fluoreszenz-

0932-0784 / 94 / 0400-0578 \$ 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 digitized 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.

löschung in einem dynamischen Prozeß, so daß als Ursache für die verringerte Fluoreszenzintensität die Existenz von fluoreszenzunfähigen Grundzustandskomplexen ausgeschlossen werden konnte, die jedoch unter anderen experimentellen Bedingungen für  $\pi$ -Elektronensysteme schon früh nachgewiesen wurden [9–13].

Bemerkenswerterweise beobachtet man jedoch für eben solche Aromaten, deren Fluoreszenz durch Jodpropan oder andere schweratomsubstituierte Moleküle nur schwer zu löschen ist, wie Perylen [14], 9,10-Diphenylanthracen [15] oder 5H-naphtho[2,3-b]-carbazol [15], unter Einwirkung von  $\text{Ag}^+$ -Kationen in polaren, organischen Lösungsmitteln einen Fluoreszenzumschlag zu einer unstrukturierten rotverschobenen Bande. Durch zeitaufgelöste Fluoreszenzspektroskopie wurde nachgewiesen, daß diese unstrukturierte Bande von einem Aromat/ $\text{Ag}^+$ -Exciplex emittiert wird, dessen Stabilität im wesentlichen auf einer Zunahme der Entropie beruht. Für Aromaten wie z. B. Pyren jedoch, deren Fluoreszenz durch Jodpropan leicht zu löschen ist, wurde die Beobachtung von Mataga et al. [8] bestätigt, daß unter dem Einfluß von  $\text{Ag}^+$ -Kationen allein die Intensität der Fluoreszenz verringert, die Form des Spektrums jedoch nicht verändert wird.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es a) durch Laserblitzlichtspektroskopie die im Fall einer Fluoreszenzlösung gebildeten Transienten nachzuweisen und b) nunmehr auch solche geeignet substituierten Aromaten zu untersuchen, bei denen unter ähnlichen experimentellen Bedingungen nach Ausweis der Absorptionsspektren bereits Grundzustandskomplexe gebildet werden.

## 2. Experimentelles

Alle verwendeten Substanzen waren kommerziell erhältlich. Sie wurden absorptions- und fluoreszenzspektroskopisch auf ihre Reinheit hin untersucht und gegebenenfalls nachgereinigt. Das verwendete Lösungsmittel Methanol (Merck) war spektroskopisch rein. Für die Löschexperimente wurde  $\text{AgClO}_4$  wegen seiner guten Löslichkeit in Methanol eingesetzt. Alle in dieser Arbeit vorgestellten Messungen wurden bei Raumtemperatur mit Methanol als Lösungsmittel und einer Konzentration der Aromaten bis maximal  $2 \cdot 10^{-4}$  M und die des  $\text{AgClO}_4$  bis maximal 0,34 M durchgeführt.

Proben mit Silbersalz wurden ausnahmslos im Dunkeln unter Feuchtigkeitsausschluß im Handschuhkasten in abschmelzbaren 1 cm-Quarz- oder Glasküvetten hergestellt. Vor dem Verschließen der Küvetten wurden die Lösungen 20 Minuten mit trockenem Stickstoff (Linde 5,0) begast. UV-VIS Absorptionsspektren wurden mit einem Zweistrahlphotometer der Firma Shimadzu, Modell UV-240, aufgenommen. Zur Messung von Fluoreszenz- und Anregungsspektren stand ein Gerät der Firma Perkin-Elmer, Modell MPF-44, zur Verfügung mit rechnerischer Quantenkorrektur für Emissions- bzw. Anregungsspektren. Zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen wurden nach der Time-Correlated-Single-Photon-Counting Methode mit der in [16] beschriebenen Apparatur durchgeführt. Als Anregungsquelle diente eine Nanosekunden-Blitzlampe (Edinburgh Instruments 199F), die mit Stickstoff (Linde 5,3) als Füllgas betrieben wurde. Als Anregungswellenlänge wurde, wenn nicht anders genannt, stets 358 nm gewählt. Die zur Messung der Triplett-Triplett-Absorption verwendete Apparatur ist in [17] näher beschrieben. Als Anregungsquelle stand ein durch einen Excimerlaser (Lambda Physik EMG 500, 308 nm) gepumpter Farbstofflaser (Fl 500, Lambda Physik) zur Verfügung.

## 3. Ergebnisse

Die Auswahl der untersuchten Systeme und die Darstellung der Ergebnisse erfolgt nach folgenden Kriterien:

- Der Aromat besitzt einen niedrigsten  ${}^1\text{L}_b$ -Anregungszustand, es werden keine Grundzustandskomplexe beobachtet.
- Der Aromat besitzt einen niedrigsten  ${}^1\text{L}_b$ -Anregungszustand, es werden jedoch Grundzustandskomplexe beobachtet.
- Der Aromat besitzt einen niedrigsten  ${}^1\text{L}_a$ -Anregungszustand, Grundzustandskomplexe werden nicht beobachtet.
- Der Aromat besitzt einen niedrigsten  ${}^1\text{L}_a$ -Anregungszustand, Komplexe im Grundzustand werden beobachtet.

In allen untersuchten Systemen wurden neben einer Fluoreszenz ausschließlich Triplettzustände als Transienten beobachtet, in keinem Fall jedoch die oxidierte oder reduzierte Form der Aromaten. Die nachfolgende Diskussion behandelt daher ausschließlich Singulett- und Triplettzustände.

Tab. 1. Photophysikalische Daten der untersuchten Verbindungen, eigene Angaben in Methanol bei Raumtemperatur.

| Verbindung             | $\Phi_F$          | $\Phi_T$          | $S_1$<br>cm <sup>-1</sup> | $T_1$<br>cm <sup>-1</sup> | $\tau_0$<br>ns | Jodpropan   |                              | AgClO <sub>4</sub>                                      |                              |
|------------------------|-------------------|-------------------|---------------------------|---------------------------|----------------|---|------------------------------|---|------------------------------|
|                        |                   |                   |                           |                           |                | $k_q \cdot 10^9$<br>1·mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> | $Q_H$<br>mol·l <sup>-1</sup> | $k_q \cdot 10^9$<br>1·mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> | $Q_H$<br>mol·l <sup>-1</sup> |
| 9-Cyanophenanthren     | 0,16              | 0,73              | 27 680 <sup>a</sup>       | 20 390 <sup>b</sup>       | 22             | 1,42  | 0,032                        |   |                              |
| Phenanthren            | 0,13 <sup>c</sup> | 0,85 <sup>d</sup> | 29 020 <sup>e</sup>       | 21 730 <sup>e</sup>       | 54,4           | 0,77 <sup>f</sup>                                       | 0,02 <sup>f</sup>            | 5,93  | 0,0031                       |
| 9,10 Dicyanoanthracen  | 0,90 <sup>g</sup> |                   | 23 320                    | 14 680 <sup>b</sup>       | 14,8           |   |                              |   |                              |
| Pyren                  | 0,72 <sup>h</sup> | 0,28 <sup>d</sup> | 27 010 <sup>i</sup>       | 17 110 <sup>i</sup>       | 365,8          | 0,12 <sup>f</sup>                                       | 0,024 <sup>f</sup>           | 5,36  | 0,0005                       |
| 9,10-Diphenylanthracen | 0,95 <sup>j</sup> | 0,02 <sup>k</sup> | 24 900                    | 14 490 <sup>i</sup>       | 8,5            | 0,0096 <sup>f</sup>                                     | 14,3 <sup>f</sup>            | 5,88  | 0,02                         |

<sup>a</sup> in N,N-Dimethylformamid, F. D. Lewis u. R. E. Dykstra, J. Photochem. Photobiol. A **49**, 109 (1989).<sup>b</sup> in Isopropylbenzol-Matrix, R. A. Caldwell, D. Creed u. T.-S. Maw, J. Amer. Chem. Soc. **101**, 1293 (1979).<sup>c</sup> in Ethanol, J. B. Birks u. T. A. King, Proc. Roy. Soc. A **291**, 551 (1965).<sup>d</sup> polares Lösungsmittel, A. R. Horrocks u. F. Wilkinson, Proc. Roy. Soc. A **306**, 257 (1968).<sup>e</sup> polares Lösungsmittel, N. J. Turro u. G. J. Kavarnos, Chem. Rev. **86**, 401 (1986).<sup>f</sup> in Benzol, H. Dreesskamp, E. Koch u. M. Zander, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **78**, 1328 (1974).<sup>g</sup> in n-Heptan, S. Schoof, H. Güsten u. C. von Sonntag, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **82**, 1068 (1978).<sup>h</sup> in Ethanol, J. B. Birks, M. D. Lumb u. H. Munro, Proc. Roy. Soc. A **280**, 289 (1964).<sup>i</sup> E. Clar u. M. Zander, Chem. Ber. **89**, 749 (1956).<sup>j</sup> in Ethanol, J. V. Morris, M. A. Mahaney u. J. R. Huber, J. Phys. Chem. **80**, 969 (1976).<sup>k</sup> S. K. Chattopadhyay, Ch. V. Kumar u. P. K. Das, Chem. Phys. Lett. **98**, 250 (1983).<sup>l</sup> unpolares Lösungsmittel, J. B. Birks, Photophysics of Aromatic Molecules, Wiley, New York 1970, p. 70.

### 3a) Pyren und Phenanthren

Sowohl Pyren als auch Phenanthren besitzen einen niedrigsten  $^1L_b$ -Anregungszustand mit den in Tab. 1 angegebenen Fluoreszenzquantenausbeuten  $\Phi_F$ , Fluoreszenzlebenszeiten  $\tau_0$  und Quantenausbeuten der Triplettbildung  $\Phi_T$ . Innerhalb der Fehlgrenzen ist  $\Phi_F + \Phi_T = 1$ .

Bei Anwesenheit von Silberperchlorat im Konzentrationsbereich von 0–0,015 M bei Pyren bzw. 0–0,01 M für Phenanthren bleiben Absorptions-, Fluoreszenz- und Fluoreszenzanregungsspektren unverändert. Die Fluoreszenzintensität und Fluoreszenzlebensdauer nehmen jedoch gleichermaßen ab und gehorchen dem Stern-Volmer-Gesetz mit einer innerhalb von 1,5% bei Phenanthren und 10% bei Pyren identischen Löschkonstanten. Die Fluoreszenzabklingfunktionen sind dabei für alle AgClO<sub>4</sub>-Konzentrationen streng monoexponentiell. Die gemessenen Fluoreszenzlebensdauern  $\tau_0$ , Halbwertslöschkonzentrationen  $Q_H$  und die daraus berechneten Geschwindigkeitskonstanten  $k_q$  des Löschprozesses sind in Tab. 1 angegeben.

Durch Blitzlichtspektroskopie wurden die Quantenausbeuten der Triplettbildung als Funktion der AgClO<sub>4</sub>-Konzentration aus den Triplett-Triplett-Ab-

sorptionsspektren bestimmt. Als Anregungs- bzw. Detektionswellenlänge wurden bei Pyren  $\lambda_{Ex} = 308$  nm und  $\lambda_{Obs} = 412$  nm und bei Phenanthren  $\lambda_{Ex} = 308$  nm und  $\lambda_{Obs} = 483$  nm benutzt.

Die Quantenausbeuten der Triplettbildung wurden jeweils bezogen auf die Quantenausbeuten der ungelöschten Proben. Für beide Systeme wurde gefunden, daß die Zunahme der Triplettbildung mit der Abnahme der Fluoreszenzquantenausbeute einhergeht. Diese Beobachtung ist in Abb. 1a für Pyren dargestellt, an dem sich dieser Effekt wegen der großen Fluoreszenzquantenausbeute der ungelöschten Probe besonders gut nachweisen läßt.

Aus der Konstanz von  $\Phi_F + \Phi_T = 1$  folgt, daß in diesem Fall allein eine Erhöhung der Interkombination, verursacht durch einen dynamischen Löschprozeß, vorliegt. Diese Beobachtung ist somit völlig analog zu den Ergebnissen von Medinger und Wilkinson [18] bei der Fluoreszenzlösung durch Brombenzol oder Xenon.

### 3b) 9-Cyanophenanthren

9-Cyanophenanthren besitzt ebenfalls einen niedrigsten  $^1L_b$ -Anregungszustand mit einer gegenüber

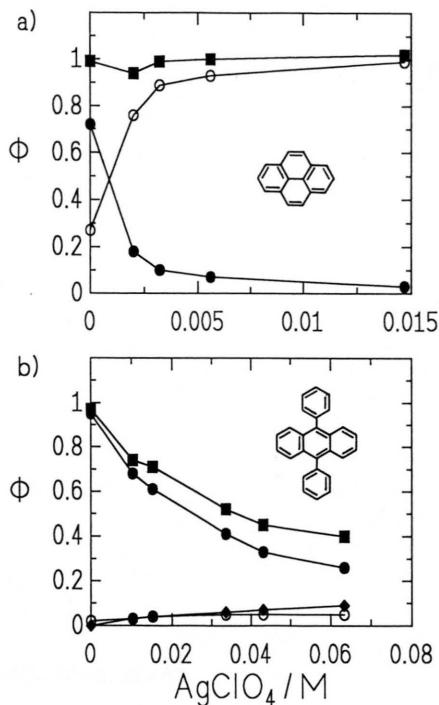


Abb. 1. a) Quantenausbeute der Fluoreszenz  $\Phi_F$  (●), der Tripletbildung  $\Phi_T$  (○) sowie der Summe von  $\Phi_F + \Phi_T$  (■) als Funktion der  $\text{AgClO}_4$ -Konzentration für Pyren in Methanol. b) Quantenausbeute der Monomerenfluoreszenz  $\Phi_M$  (●), der Exciplexfluoreszenz  $\Phi_K$  (◆), der Tripletbildung  $\Phi_T$  (○) sowie der Summe von  $\Phi_M + \Phi_K + \Phi_T$  (■) als Funktion der  $\text{AgClO}_4$ -Konzentration für 9,10-Diphenylanthracen in Methanol.

Phenanthren verkürzt die Fluoreszenzlebensdauer  $\tau_0$  bedingt durch eine erhöhte Oszillationsstärke (s. Tabelle 1). Diese Fluoreszenz wird durch Jodpropan in einem dynamischen Prozeß gelöscht. Die aus Fluoreszenzlebensdauer und Fluoreszenzintensität bestimmte Geschwindigkeitskonstante  $k_q$  des Stern-Volmer-Gesetzes ist in Tab. 1 angegeben.

Bei Zugabe von  $\text{AgClO}_4$  im Bereich der bei Phenanthren gemessenen Halbwertslöschkonzentration beobachtet man eine deutliche Änderung der Absorptionsspektren, allerdings ohne ausgeprägte isosbestische Punkte (s. Abbildung 2). Die Fluoreszenzintensität nimmt mit steigender  $\text{AgClO}_4$ -Konzentration ab, insbesondere im Bereich der 0–0 Bande.

Diese Beobachtung wurde auch für extrem verdünnte Proben (Extinktion  $< 0,03$ ,  $\lambda \geq 355 \text{ nm}$ ) gemacht, für die eine Reabsorption mit Sicherheit auszuschließen ist. Bei Zugabe von  $\text{NaClO}_4$  statt  $\text{AgClO}_4$  blieben Absorptions- und Fluoreszenzspektren unver-

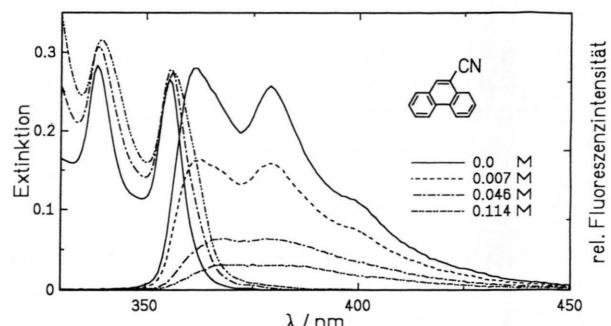


Abb. 2. Absorptions- und Fluoreszenzspektren von 9-Cyanophenanthren in Methanol ( $1.5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ) bei den in der Abbildung angegebenen Konzentrationen an  $\text{AgClO}_4$ .

ändert. Andererseits wurden nach Ausfällen der  $\text{Ag}^+$ -Kationen mit KCl Absorptions- und Fluoreszenzspektren des 9-Cyanophenanthrens beobachtet, die identisch waren mit denen in reinem Methanol. Die Fluoreszenzabklingfunktion hatte mit steigender  $\text{AgClO}_4$ -Konzentration einen zunehmenden nicht-monoexponentiellen Verlauf. Unabhängig von der Anregungswellenlänge ( $\lambda_{\text{Ex}} = 311$  bzw.  $328 \text{ nm}$ ) ließen sich die Abklingfunktionen für Proben mit einer Konzentration des 9-Cyanophenanthrens von  $2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  und einer  $\text{AgClO}_4$ -Konzentration von  $0,006$ – $0,12 \text{ M}$  durch die Differenz von zwei Exponentialfunktionen für Emissionswellenlängen von  $\lambda_{\text{Em}} = 375, 385, 395, 405$  und  $415 \text{ nm}$  darstellen. Aus diesen Beobachtungen schließen wir auf die Existenz eines fluoreszenzfähigen Grundzustandskomplexes zwischen 9-Cyanophenanthren und  $\text{AgClO}_4$  und eines dynamischen Gleichgewichts zwischen komplexierten und nicht komplexierten Aromaten im Anregungszustand.

Die Bestimmung der Triplettquantenausbeute als Funktion der  $\text{AgClO}_4$ -Konzentration erfolgte wiederum blitzlichtspektroskopisch. Als Anregungswellenlänge wurde  $\lambda_{\text{Ex}} = 308 \text{ nm}$  benutzt und zur Abfrage  $\lambda_{\text{Obs}} = 487 \text{ nm}$ , am Maximum der Triplett-Triplett-Absorption des 9-Cyanophenanthrens. Der Triplett-extinktionskoeffizient  $\varepsilon_{\text{TT}}(487 \text{ nm}) = 10\,800 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  für 9-Cyanophenanthren wurde durch Triplett-Triplett-Energieübertragung von 9-Cyanophenanthren auf 9,10-Dimethylanthracen als Akzeptor und die Triplettquantenausbeute  $\Phi_T = 0,73$  nach dem von Löhmansröhben et al. [17] beschriebenen Verfahren, relativ zu Chrysen in Cyclohexan, bestimmt (s. Tabelle 1).

Mit steigender  $\text{AgClO}_4$ -Konzentration wird die Abnahme der Fluoreszenzintensität begleitet durch eine Zunahme der Triplettbildung. Dabei ist die

Summe  $\Phi_F + \Phi_T$  im Bereich der  $\text{AgClO}_4$ -Konzentration bis 0,05 M innerhalb der Meßgenauigkeit konstant. Die Desaktivierung sowohl des assoziierten als auch die des nicht assoziierten Aromaten erfolgt somit überwiegend über den Triplettzustand.

### 3c) 9,10-Diphenylanthracen

9,10-Diphenylanthracen besitzt einen niedrigsten  $^1\text{L}_a$ -Anregungszustand, eine hohe Fluoreszenzausbeute  $\Phi_F$  und einen entsprechend kleinen Wert für  $\Phi_T$  (s. Tabelle 1). In einer früheren Arbeit wurde nachgewiesen, daß 9,10-Diphenylanthracen in Methanol mit  $\text{Ag}^+$ -Kationen nach elektronischer Anregung einen fluoreszenzfähigen Aromat/ $\text{Ag}^+$ -Komplex mit einer rotverschobenen unstrukturierten Emissionsbande bildet [15]. Die Bildung eines Grundzustandskomplexes ist auszuschließen, da sich die Absorptions- und Fluoreszenzanregungsspektren durch die Zugabe von  $\text{AgClO}_4$  nicht ändern. Um zu klären, inwieweit strahlungslose Desaktivierung durch eine Interkombination in das Triplettystem vorliegt, wurde die Quantenausbeute der Fluoreszenz des Monomeren  $\Phi_M$ , der Fluoreszenz des Komplexes  $\Phi_K$  und die der Triplettbildung  $\Phi_T$  als Funktion der  $\text{AgClO}_4$ -Konzentration bestimmt.  $\Phi_M$  wurde über die Intensität der kurzweligen Fluoreszenzbande,  $\Phi_K$  aus dem Integral der langwelligen unstrukturierten Fluoreszenzbande und  $\Phi_T$  aus der Extinktion der Triplett-Triplett-Absorption bestimmt. Dabei wurde die Extinktion relativ zum Wert der ungelöschten Probe gemessen, und für deren  $\Phi_T$ -Wert die Angabe der Literatur benutzt (s. Tabelle 1).

Wie aus Abb. 1 b ersichtlich, wird in diesem Fall die Abnahme der Fluoreszenz nicht von einer Zunahme der Triplettbildung begleitet. Eine wesentliche Erhöhung der strahlungslosen Interkombination durch den Schweratomeffekt ist somit auf der Stufe des Monomeren wie auf der des Exciplexes auszuschließen.

### 3d) 9,10-Dicyanoanthracen

Auch 9,10-Dicyanoanthracen besitzt einen niedrigsten  $^1\text{L}_a$ -Anregungszustand mit hoher Fluoreszenzquantenausbeute, sehr geringer Triplettquantenausbeute und relativ kurzer Fluoreszenzlebenszeit (siehe Tabelle 1). Bei Anwesenheit von  $\text{AgClO}_4$  in Konzentrationen entsprechend den Experimenten mit 9,10-Diphenylanthracen beobachtet man eine Änderung der Absorptionsspektren, jedoch ohne deutliche isosbestische Punkte, und eine drastische

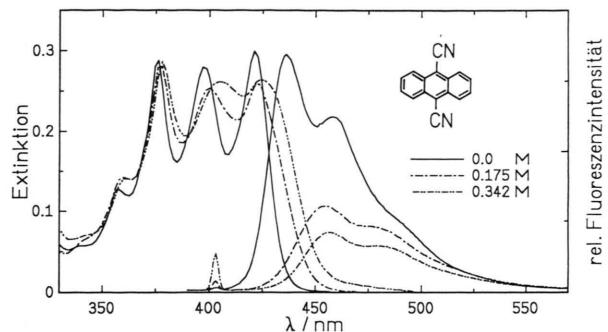


Abb. 3. Absorptions- und Fluoreszenzspektren von 9,10-Dicyanoanthracen in Methanol ( $1.8 \cdot 10^{-5}$  M) bei den in der Abbildung angegebenen Konzentrationen an  $\text{AgClO}_4$ .

Änderung der Fluoreszenzspektren (siehe Abbildung 3). Bei Zugabe von  $\text{NaClO}_4$  bleiben Absorptions- und Fluoreszenzspektrum unverändert. Durch Ausfällen der  $\text{Ag}^+$ -Ionen mit KCl wurden Absorptions- und Fluoreszenzspektren beobachtet, die identisch waren mit denen in reinem Methanol.

Damit ist nachgewiesen, daß bei Anwesenheit von  $\text{AgClO}_4$  unter unseren experimentellen Bedingungen Grundzustandskomplexe zwischen 9,10-Dicyanoanthracen und  $\text{Ag}^+$ -Kationen vorliegen, allerdings nicht in konstanter Stöchiometrie. Die Fluoreszenzspektren waren für alle gewählten Salzkonzentrationen unabhängig von der Anregungswellenlänge im Bereich von 360 bis 450 nm. Ferner ergaben Messungen der Fluoreszenzabklingfunktionen im Bereich von  $358 \text{ nm} \leq \lambda_{\text{Ex}} \leq 440 \text{ nm}$  und  $430 \text{ nm} \leq \lambda_{\text{Em}} \leq 510 \text{ nm}$  eine biexponentielle Abklingkinetik (s. Abbildung 4). Die dabei beobachteten Zeitkonstanten waren unabhängig von der Anregungs- bzw. Emissionswellenlänge. Mit Zunahme der Emissionswellenlänge änderte sich das Verhältnis der Amplituden der beiden Komponenten kontinuierlich von einem positiven Wert bei  $\lambda_{\text{Em}} = 430 \text{ nm}$  (Abb. 4 a) zu einem negativen Wert bei  $\lambda_{\text{Em}} = 500 \text{ nm}$  (Abbildung 4 b). Daraus schließen wir, daß sich nach elektronischer Anregung ein neues Gleichgewicht zwischen fluoreszenzfähigen Monomeren und ebenfalls fluoreszenzfähigen Komplexen ( $M \cdots \text{Ag}^+$ ) einstellt.

Blitzlichtspektroskopisch konnte bei Anwesenheit von  $\text{AgClO}_4$  keinerlei Zunahme der Triplettbildung beobachtet werden. Wie schon im Fall des 9,10-Diphenylanthracens ist also auch hier eine strahlungslose Desaktivierung durch schweratominduzierte Interkombination sowohl für das Monomer als auch für den Komplex zu vernachlässigen.

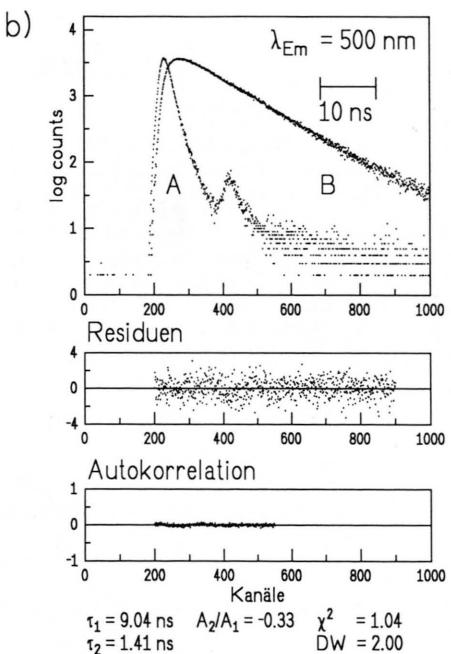
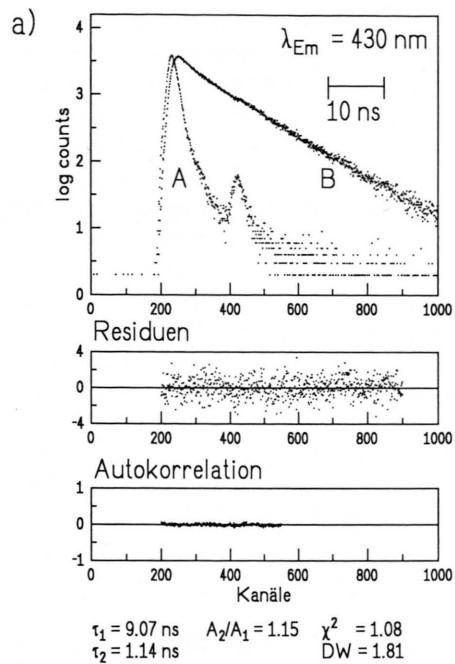


Abb. 4. Lampenpuls A und Fluoreszenzabklingfunktion B mit den Daten einer optimalen Anpassung eines biexponentiellen Zeitgesetzes für  $4 \cdot 10^{-6} \text{ M}$  9,10-Dicyanoanthracen und  $0.03 \text{ M} \text{ AgClO}_4$  in Methanol und der Anregungswellenlänge  $\lambda_{\text{Ex}} = 358 \text{ nm}$  und den Emissionswellenlängen a)  $\lambda_{\text{Em}} = 430 \text{ nm}$  und b)  $\lambda_{\text{Em}} = 500 \text{ nm}$ .

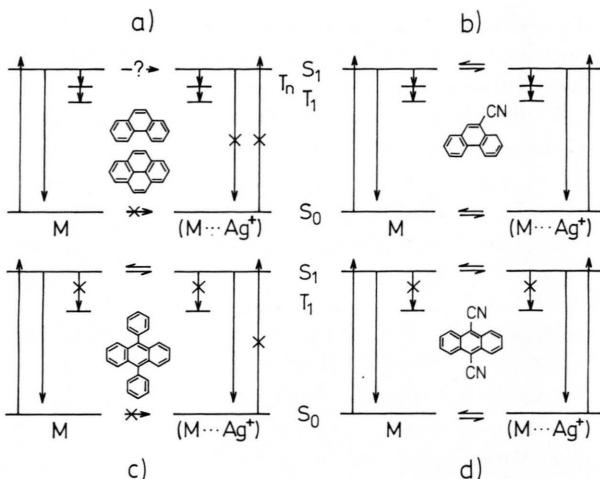


Abb. 5. Postulierte Termschemata zur Deutung der beobachteten Prozesse Absorption, Fluoreszenz, Fluoreszenzumschlag und strahlungslose Interkombination in den vier Fällen dieser Arbeit.

#### 4. Diskussion

Die in dieser und früheren Arbeiten [14, 15] dargestellten Beobachtungen lassen sich zwanglos mit den in Abb. 5 angegebenen schematischen Termschemata deuten, wobei die Energieunterschiede zwischen den unassoziierten ( $M$ ) und den assoziierten Spezies ( $M \cdots Ag^+$ ) zunächst vernachlässigt wurden. Die Fluoreszenz der Polyzyklen mit einem niedrigsten  $^1L_b$ -Anregungszustand wird unter dem Einfluß von  $Ag^+$ -Kationen durch eine strahlungslose Interkombination in das Triplettystem, analog der Löschung durch Jodalkyle, gelöscht. Falls hierbei keine Assoziation im Grundzustand vorliegt, bleiben Absorptions-, Fluoreszenz- und Fluoreszenzanregungsspektren unverändert (Fall a: Pyren und Phenanthren). Die Löschung erfolgt in einem dynamischen Prozeß mit einer nahezu diffusionskontrollierten Geschwindigkeitskonstanten.

Auch für 9-Cyanophenanthren mit einem ebenfalls niedrigsten  $^1L_b$ -Anregungszustand (Fall b), das nach Ausweis der Absorptionsspektren unter den gewählten experimentellen Bedingungen bereits einen Grundzustandskomplex mit Silberperchlorat bildet, beobachtet man eine Fluoreszenzlösung durch strahlungslose Interkombination in das Triplettystem. Die Unabhängigkeit von der Anregungswellenlänge und der nichtmonoexponentielle Verlauf der Fluoreszenzabklingfunktionen weisen auf ein dy-

namisches Gleichgewicht von assoziierten und nicht assoziierten Molekülen im Anregungszustand mit  $\text{Ag}^+$ -Kationen hin.

Völlig andere Beobachtungen macht man an Polyzyklen mit einem niedrigsten  ${}^1\text{L}_a$ -Anregungszustand, deren Fluoreszenz durch z.B. Jodalkyle kaum gelöscht wird (Fall c). Perylen, 5H-naphtho[2,3-b]carbazol und 9,10-Diphenylanthracen bilden im  $S_1$ -Anregungszustand in einem dynamischen Prozeß fluoreszenzfähige Exciplexe, ohne daß eine Komplexierung im Grundzustand vorliegt [14, 15]. Wie bereits früher von Läufer für Perylen beschrieben [19] und in dieser Arbeit für 9,10-Diphenylanthracen nachgewiesen, erfolgt hier die prinzipiell mögliche Interkombination in das Triplettsystem unter dem Einfluß des  $\text{Ag}^+$ -Kations durch den äußeren Schweratomeffekt nicht rasch genug, um mit der Fluoreszenz des nichtassoziierten Aromaten wirksam zu konkurrieren.

Schließlich kann nach Ausweis der Absorptions- und Fluoreszenzanregungsspektren, wie schon im Falle des 9-Cyanophenanthrens, für 9,10-Dicyanoanthracen bei relativ geringen Silbersalzkonzentrationen ein Grundzustandskomplex beobachtet werden (Fall d). Dieser Komplex ist fluoreszenzfähig und steht, nachgewiesen durch zeitaufgelöste Fluoreszenz-

messungen, im elektronischen Anregungszustand in einem dynamischen Gleichgewicht mit einem elektro- nisch angeregten unassoziierten Aromaten. Auch in diesem Fall ist die Bildung von Tripletztzuständen in Konkurrenz zur Fluoreszenz sowohl des assoziierten als auch des unassoziierten Aromaten gering.

Die Existenz fluoreszenzfähiger Komplexe zwischen Aromaten und  $\text{Ag}^+$ -Kationen eröffnet somit die Möglichkeit, Unterschiede der Assoziation in Grund- und Anregungszustand in diesen Systemen zu bestimmen. Allerdings liegt die experimentelle Schwierigkeit dabei in der sehr kleinen spektralen Verschiebung der beiden Emissionsbanden, im Gegensatz zu den Verhältnissen bei den von Förster beschriebenen protolytischen Reaktionen [20]. Ferner weist das Fehlen ausgeprägter isosbestischer Punkte auf das Vorliegen komplexerer Gleichgewichtsreaktionen hin.

#### Danksagung

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fond der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Arbeit, Herrn Frank Schael für die Hilfe bei der Durchführung der blitzlichtspektroskopischen Messungen.

- [1] M. Zander, Fluorimetrie, Springer-Verlag, Berlin 1981.
- [2] M. Zander, Phosphorimetry, Academic Press, New York 1968.
- [3] a) M. Zander, Fresenius Z. Anal. Chem. **229**, 352 (1967).  
b) M. Zander, Fresenius Z. Anal. Chem. **263**, 19 (1973).
- [4] H. Dreeskamp, E. Koch u. M. Zander, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **78**, 1328 (1974).
- [5] H. B. Klevens u. J. R. Platt, J. Chem. Phys. **17**, 470 (1945).
- [6] Zitat [2], p. 66.
- [7] H. Dreeskamp, E. Koch u. M. Zander, Chem. Phys. Lett. **31**, 251 (1975).
- [8] H. Masuhara, H. Shioyama, T. Saito, K. Hamada, S. Yasoshima u. N. Mataga, J. Phys. Chem. **88**, 5868 (1984).
- [9] L. J. Andrews u. R. M. Keefer, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 3644 (1949).
- [10] R. S. Mulliken, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 811 (1952).
- [11] C. D. M. Beverwijk, G. J. M. van der Kerk, A. J. Leusink u. J. G. Noltes, Organometal. Chem. Rev. A **5**, 215 (1970).
- [12] H. Hopf u. M. Zander, Z. Naturforsch. **40a**, 1045 (1985).
- [13] H. Hopf, M. Haase, J. Hunger, W. Tochtermann u. M. Zander, Chem. Phys. Lett. **127**, 145 (1986).
- [14] a) H. Dreeskamp, A. Läufer u. M. Zander, Z. Naturforsch. **38a**, 698 (1983). – b) H. Dreeskamp, A. G. E. Läufer u. M. Zander, Chem. Phys. Lett. **112**, 479 (1984).
- [15] M. Komfort, B. Rohne, H. Dreeskamp u. M. Zander, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. **71**, 39 (1993).
- [16] H. Dreeskamp, T. Salammer u. A. G. E. Läufer, J. Lumin. **44**, 161 (1989).
- [17] C. Burgdorff, S. Ehrhardt u. H.-G. Löhmansröben, J. Phys. Chem. **95**, 4246 (1991).
- [18] T. Medinger u. F. Wilkinson, Trans. Faraday Soc. **61**, 620 (1965).
- [19] A. G. E. Läufer, Dissertation, Braunschweig 1985.
- [20] a) Th. Förster, Naturwiss. **36**, 240 (1949). – b) Th. Förster, Fluoreszenz organischer Verbindungen, Vandenhoeck und Ruprecht, Göttingen 1951, p. 138.