

Löschung der Perylen-Fluoreszenz durch Schweratom-induzierte intermolekulare Singlett \rightarrow Triplett-Energieübertragung

M. Zander, H. Dreeskamp und E. Koch

Laboratorium der Rütgerswerke AG, Castrop-Rauxel
Institut für Strahlenchemie im Max-Planck-Institut
für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr
(Z. Naturforsch. **29 a**, 1518–1519 [1974];
eingegangen am 5. Juli 1974)

Fluorescence Quenching of Perylene by Heavy-atom induced Intermolecular Singlet \rightarrow Triplet Energy Transfer

The fluorescence of perylene is quenched by bromonaphthalene but not by bromobenzene. This is explained with the assumption of an intermolecular energy transfer from the fluorescing state S_1 of perylene to the lowest triplet state T_1 of the halogen-naphthalene.

Perylen(I) (Strukturformel in Abb. 1) unterscheidet sich von der überwiegenden Mehrzahl der in dieser Hinsicht untersuchten mehrkernigen aromatischen Kohlenwasserstoffe, daß seine Fluoreszenz in fluider Lösung bei Raumtemperatur durch die bislang angewandten äußeren Schweratom-Komponenten (Methyljodid, n-Propyljodid, Äthylbromid) nur unwesentlich gelöscht wird¹. So ist die bimolekulare Geschwindigkeitskonstante der Fluoreszenzlöschung von I für n-Propyljodid als Löcher um mehr als vier Zehnerpotenzen kleiner als für leicht lösliche Fluoreszenzen z. B. von Anthracen².

Diese Beobachtung des anomalen Fluoreszenzlöschverhaltens von I führte zu einem Modell der Fluoreszenzlöschung mehrkerniger aromatischer Kohlenwasserstoffe im äußeren Schweratom-Effekt, das für eine effektive Fluoreszenzlöschung einen genügend kleinen Energieabstand zwischen dem fluoreszenzfähigen niedrigsten Singlett-Anregungszustand S_1 und dem nächst benachbarten, tiefer liegenden Triplettzustand fordert^{2,3}. Da bei dem Interkombinationsübergang zwischen diesen Termen, der zur strahlungslosen Desaktivierung des fluoreszenzfähigen Zustandes führt, Elektronenanregungsenergie in Schwingungsanregungsenergie umgewandelt werden muß, ist es plausibel, daß die Übergangsrate um so kleiner, je größer der Betrag der dabei umzuwandelnden Energie ist. Bei I beträgt nun der Energieabstand zwischen S_1 und dem niedrigsten Triplett-Zustand T_1 ca. 10 kK, und aus dem experimentell bekannten Termschema von I ergibt sich, daß zwischen S_1 und T_1 keine weiteren angeregten Triplett-Zustände T_n liegen, die bei der Desaktivierung von S_1 primär besetzt werden könnten^{2,3}. Vergleichsweise beträgt der Energieabstand

zwischen den interkombinierenden Termen beim Anthracen, dessen Fluoreszenz leicht gelöscht wird, ca. 0,7 kK⁴.

Die extrem schwere Lösbarkeit der Fluoreszenz von I durch Halogenalkane und unsere hierfür gegebene Deutung ließen am Beispiel von I die Verifizierung eines offenbar bisher nicht bekannten Fluoreszenzlöschtyps möglich erscheinen: Die Fluoreszenzlöschung durch Schweratom-induzierte intermolekulare Singlett \rightarrow Triplett-Energieübertragung. Die intermolekulare Singlett-Triplett-Umwandlung ist wie der analoge innermolekulare Vorgang spinverboten. Für die intermolekulare Triplett \rightarrow Singlett-Energieübertragung im System Benzophenon-(Donator)-Xanthen-Farbstoff (Acceptor) wurde eine Zunahme der Übergangshäufigkeit beobachtet, wenn Donator und/oder Acceptor Schweratom-(Chlor, Brom, Jod)-substituiert waren⁵.

Der niedrigste Triplett-Zustand T_1 von 1-Bromnaphthalin (20,65 kK⁶) liegt nur ca. 1,6 kK unter dem S_1 -Zustand von I (22,20 kK, Toluol), während alle Singlett-Anregungszustände von 1-Bromnaphthalin oberhalb des S_1 -Zustandes von I liegen. Beim Brombenzol liegen der T_1 - und der S_1 -Zustand höher als der S_1 -Zustand von I⁷. In der Tat verhalten sich 1-Bromnaphthalin und Brombenzol im Fluoreszenzlöschexperiment mit I grundsätzlich verschieden.

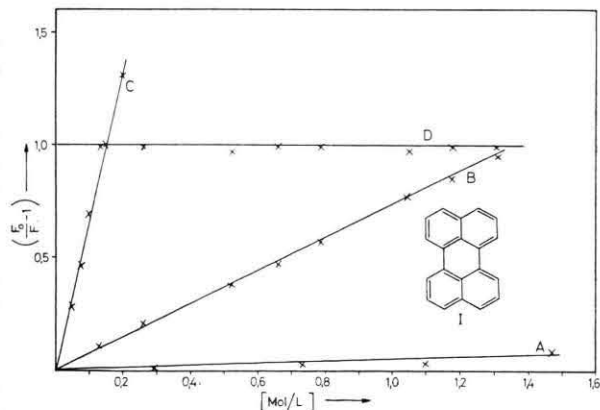


Abb. 1. Stern-Volmer-Geraden für die Fluoreszenzlöschung von Perylen (I) in Toluol bei Raumtemperatur (Anregungswellenlänge 436 nm). Löscher: 1-Chloronaphthalin (Gerade A), 1-Bromnaphthalin (B), 1-Jodnaphthalin (C), Brombenzol (D). Der Übersichtlichkeit halber ist die Gerade D um eine Einheit zu positiven Werten verschoben.

Während Brombenzol ebenso wie Alkylhalogenide auch bei hohen Löscherkonzentrationen praktisch keine Fluoreszenzlöschung bewirkt, beobachtet man einen deutlichen Löscheffekt mit 1-Bromnaphthalin. Gerade B in Abb. 1 gibt in einer Stern-Volmer-Auf-

tragung das Fluoreszenzlöschverhalten im System Perylen-Bromnaphthalin in Toluol bei Raumtemperatur wieder. Die Erregung erfolgte in die längstwellige Absorptionsbande von I (436 nm). Die Halbwertslöschkonzentration beträgt ca. 1,4 mol/l. Zum Vergleich ist der Ausdruck (F_0/F) für das System Perylen-Brombenzol unter sonst gleichen Bedingungen aufgetragen (Gerade D).

Daß es sich bei der beobachteten Löschung der I-Fluoreszenz durch Bromnaphthalin in der Tat um eine Schweratom-induzierte intermolekulare Singlett \rightarrow Triplett-Energieübertragung und nicht um den trivialen Prozeß einer Absorption von I-Fluoreszenz durch den Löscher oder Verunreinigungen handelt, ergibt sich aus zwei Argumenten: Man erhält 1. aus Messungen der Lebensdauer und der Intensität der Fluoreszenz von I bei Zugabe von 1-Bromnaphthalin identische Stern-Volmer-Geraden und 2. eine signifikante Zunahme der Löschwirkung in der Reihenfolge 1-Chlornaphthalin, 1-Bromnaphthalin, 1-Jodnaphthalin. A und C in Abb. 1 sind die für 1-Chlor- resp. 1-Jodnaphthalin als Löscher gemessenen Stern-Volmer-Geraden. Die Lage der Anregungszustände ist bei den drei Halogen-naphthalinen sehr ähnlich; wie beim Bromnaphthalin liegt auch beim Chlor- und Jodnaphthalin der T_1 -Zustand wenig unterhalb des S_1 -Zustandes von I, während die Singlettanregungszustände der Halogen-naphthaline oberhalb des S_1 -Zustandes von I liegen.

Neben I gehört auch Rubren (5,6,11,12-Tetraphenyl-tetracen) zu den Aromaten, deren Fluoreszenz durch Alkylhalogenide praktisch nicht gelöscht wird¹, wofür die gleichen Gründe wie bei I verantwortlich gemacht worden sind^{2,3}. Der fluoreszenzfähige Singlettanregungszustand S_1 von Rubren liegt bei 18,00 kK⁸, d. h. unterhalb des T_1 -Zustandes von 1-Bromnaphthalin. In Übereinstimmung damit wird die Rubren-Fluoreszenz in Toluol bei Raumtemperatur durch 1-Bromnaphthalin auch bei hohen Löscherkonzentrationen nicht gelöscht.

Experimentelles

Substanzen: Perylen und Rubren waren hochreine Handelspräparate (Rütgerswerke AG bzw. Aldrich-Europe, Düsseldorf), die ohne weitere Reinigung verwendet wurden. Ihre Fluoreszenz- und Absorptionsspektren stimmten mit Literaturspektren überein.

Die verwendeten Halogen-aromaten waren ebenfalls Handelspräparate (Fluka AG, Buchs; Merck, Darmstadt; Schuchardt, München), die durch Adsorption an Aluminiumoxyd und anschließende fraktionierte Vakuumdestillation gereinigt wurden. Bei allen für die Stern-Volmer-Messungen verwendeten Lösungen von 1-Chlor- resp. 1-Bromnaphthalin sowie Brombenzol in Toluol lag die Extinktion bei der für die Fluoreszenzmessungen benutzten Anregungswellenlänge für eine Schichttiefe von 1,0 cm unter 0,01. Lediglich die Lösungen von 1-Jodnaphthalin in Toluol zeigten Extinktionen von 0,02 bis 0,04.

Messungen: Alle Fluoreszenzmessungen wurden an einem Aminco-Bowman-Spektrofluorimeter unter Verwendung quadratischer Küvetten der Schichttiefe 1,0 cm bei Raumtemperatur durchgeführt. Lösungsmittel war in allen Fällen Toluol. Die Konzentration der Lösungen an Perylen resp. Rubren betrug immer $2 \cdot 10^{-5}$ [Mol/l]. Beim Perylen wurde mit 405 resp. 436 nm angeregt, wobei die Meßergebnisse innerhalb der Meßgenauigkeit unabhängig von der Anregungswellenlänge waren. Bei den Messungen mit Rubren wurde mit 508 nm angeregt. — Die Fluoreszenzabklingfunktionen wurden mit einem Gerät der Firma TRW gemessen.

Der eine von uns (M. Z.) dankt Herrn K. Bullik für wertvolle Hilfe bei der Durchführung der experimentellen Arbeiten.

¹ M. Zander, Z. analyt. Chem. **229**, 352 [1967]; Erdöl und Kohle **22**, 81 [1969]; Z. analyt. Chem. **263**, 19 [1973].

² H. Dreeskamp, E. Koch u. M. Zander, Vortrag auf der Hauptversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie, 23. — 25. 5. 1974, Kassel.

³ H. Dreeskamp u. M. Zander, Z. Naturforsch. **28a**, 1743 [1973].

⁴ J. B. Birks, Organic Molecular Photophysics, vol. 1, John Wiley, London 1973; R. E. Kellog, J. Chem. Phys. **44**, 411 [1966].

⁵ M. Höfert, Ber. Bunsenges. **72**, 306 [1968].

⁶ J. Ferguson, T. Iredale u. J. A. Taylor, J. Chem. Soc. London **1954**, 3160.

⁷ J. B. Birks, Photophysics of Aromatic Molecules, John Wiley, London 1970, S. 256 ff.

⁸ J. B. Birman, Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules, 2. ed. Academic Press, New York 1971, S. 374.