

Energietransport in Lösungen: Szintillation arylsubstituierter Imidazole¹

MANFRED WILK und KARL-HEINZ PETERS

Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt a. M.

(Z. Naturforschg. **20 a**, 401–408 [1965]; eingegangen am 2. September 1964)

Investigations were made of energy-transfer in liquid scintillators under UV- and β -excitation. The influences of n-hexane and methanol as diluting solvents on the scintillation process in p-terphenyl-toluene were measured. Differences of energy transfer under β - and UV-irradiation are discussed. Radiationless energy-transfer occurs over distances from 15 to 32 Ångström units. Quenching effects of phenol on p-terphenyl, 2,5-diphenyl-oxazole, and 2,4 (or 5)-diphenyl-imidazole were studied. Oxygen-quenching in liquid scintillators containing hydroxy-benzenes was investigated. The results are in correspondence with the KALLMANN-mechanism of radiationless energy-transfer. — Further investigations were made of the connection between the chemical structure of aryl-imidazoles and their scintillation properties. Scintillation properties depend on spectral data. The results approve HELLERS postulates, concerning structural requirements for good scintillation properties of organic liquid scintillators.

In den letzten fünfzehn Jahren haben sich für Flüssigkeits-Szintillatoren ständig neue Anwendungsmöglichkeiten ergeben. Im selben Zeitraum versuchten mehrere Arbeitskreise, einerseits den Mechanismus des Energietransportes im Flüssigkeits-Szintillator aufzuklären, andererseits einen Zusammenhang zwischen Szintillationsvermögen und chemischer Konstitution zu finden.

Inzwischen ist der Transportmechanismus im wesentlichen erforscht^{2–16}. Vieles spricht dafür, daß in Lösungen der Anregung von Solvensmolekülen strahlungslose Diffusion der Energie zum Solut über Entfernungen von 20 – 80 Å folgt.

Dieser Prozeß findet statt bei selektiver Anregung des Lösungsmittels mit ultraviolettem Licht und än-

dert sich nur geringfügig, wenn man zur Anregung die hochenergetische Strahlung radioaktiver Isotope benutzt. Bisherige Versuchsergebnisse sprechen für den von KALLMANN vorgeschlagenen Transportmechanismus^{17–19}.

Zahlreiche Versuche, einen Zusammenhang zwischen Szintillationseigenschaften und chemischer Struktur der Solute zu finden, führten zwar zu einer brauchbaren Systematisierung des Erfahrungsschatzes, nicht jedoch zu einer Theorie, die es gestattet hätte, Voraussagen über Soluteigenschaften zu treffen^{20–25}. Im Jahre 1961 stellte HELLER eine Hypothese auf, die den KALLMANNschen Transportmechanismus und das spektrale Verhalten der Szintillator-Solute berücksichtigt^{26–28}. Experimentelle Ergebnisse bestätigen seine Hypothese^{29, 30}.

¹ Teil der Dissertation von K.-H. PETERS, Universität Frankfurt a. M. 1964.
² Aus zahlreichen Veröffentlichungen der unter 3–16 zitierten Autoren wird hier jeweils die jüngste, in diesem Beitrag berücksichtigte Arbeit angegeben. Eine zusammenfassende Darstellung mit Berücksichtigung der Literatur bis 1955 gibt: F. D. BROOKS, *Progr. Nucl. Phys.* **5**, 252 [1956].
³ J. B. BERLMAN u. T. A. WALTER, *J. Chem. Phys.* **37**, 1888 [1962].
⁴ J. B. BIRKS, J. E. GEAKE u. M. D. LUMB, *Brit. J. Appl. Phys.* **14**, 141 [1963].
⁵ E. J. BOWEN u. S. F. A. MISKIN, *J. Chem. Soc. London* **1959**, 3172.
⁶ M. BURTON u. H. DREESKAMP, *Z. Elektrochem.* **64**, 165 [1960].
⁷ Th. FÖRSTER, *Z. Elektrochem.* **64**, 157 [1960].
⁸ B. L. FUNT u. A. HETHERINGTON, *Intern. J. Appl. Radiation Isotopes* **13**, 215 [1962].
⁹ M. FURST u. H. P. KALLMANN, *J. Chem. Phys.* **37**, 2159 [1962].
¹⁰ T. V. IVANOVA et al., *Opt. Spectr.* **12**, 325 [1962].
¹¹ H. P. KALLMANN, *Phys. Rev.* **117**, 36 [1960].
¹² S. F. KILIN et al., *Opt. Spectr.* **11**, 209 [1961].

¹³ H. KNAU, *Z. Naturforschg.* **12 a**, 881 [1957].
¹⁴ G. LAUSTRIAT u. A. COCHE, *C. R. Acad. Sci. Paris* **252**, 2217 [1961].
¹⁵ Yu. A. NEMILOW et al., *Opt. Spectr.* **8**, 292 [1960].
¹⁶ A. WEINREB, *J. Chem. Phys.* **36**, 890 [1962].
¹⁷ H. KALLMANN u. M. FURST, *Phys. Rev.* **79**, 857 [1950].
¹⁸ H. KALLMANN u. M. FURST, *Phys. Rev.* **94**, 503 [1954].
¹⁹ F. H. BROWN, M. FURST u. H. P. KALLMANN, *J. Chim. Phys.* **55**, 688 [1958].
²⁰ M. D. BARNETT et al., *J. Amer. Chem. Soc.* **82**, 2282 [1960].
²¹ F. N. HAYES et al., *Survey of Organic Compounds as Scintillation Solutes*, US Report LA 2176 [1958].
²² S. LOSHEAK u. S. R. SANDLER, *US At. Energy Comm. TID-7612*, 177 [1950].
²³ U. NAY et al., *Z. Elektrochem.* **64**, 1098 [1960].
²⁴ E. NYILAS u. J. L. PINTER, *US At. Energy Comm. TID-7612*, 59 [1960].
²⁵ M. WILK, *Z. Naturforschg.* **15 a**, 806 [1960].
²⁶ A. HELLER, *J. Chem. Phys.* **35**, 1980 [1961].
²⁷ A. HELLER, *J. Chem. Phys.* **36**, 2858 [1962].
²⁸ A. HELLER, *IRE Trans. Nucl. Sci.* **NS-9**, Nr. 3, 52 [1952].
²⁹ A. HELLER u. D. KATZ, *J. Chem. Phys.* **35**, 1987 [1961].
³⁰ A. HELLER, *J. Chem. Phys.* **40**, 2839 [1964].

Unsere Untersuchungen hatten einerseits zum Ziel, einige noch bestehende Unklarheiten beim Transferprozeß aufzuklären, andererseits versuchten wir, einen Zusammenhang zwischen Konstitution und Szintillationsfähigkeit arylsubstituierter Imidazole zu finden. Zu diesem Zweck wurden Aryl-imidazole und -benzimidazole synthetisiert und ihre Spektraleigenschaften im UV-Bereich untersucht. Die Ergebnisse wurden mit den ermittelten Szintillatoreigenschaften verglichen.

Experimentelles

1. UV-Absorptions- und Fluoreszenzmessung

Die sorgfältig gereinigten Solute wurden in optisch reinen Lösungsmitteln gemessen. Absorptionsspektren wurden mit dem Cary, Model 14, Recording Spectrophotometer aufgenommen. Messung der Fluoreszenzspektren erfolgte transversal bei monochromatischer Anregung in 1 cm-Fluoreszenzküvetten aus fluoreszenzfreiem Quarz in einem Aminco-Bowman-Spectrophotofluorimeter. Einbau eines Synchronmotors zur Bewegung des Monochromators auf der Fluoreszenzseite erlaubte die Registrierung der Spektren mit einem Kompensationsschreiber. Die spektrale Quantenverteilung der Xenon-Hochdrucklampe XBO 162 wurde bestimmt und bei der Korrektur der Fluoreszenzspektren ebenso berücksichtigt wie die spektrale Empfindlichkeit der Photokathode des 1 P 28 Photomultipliers (Spektraltyp S 5 nach der Du-Mont-Charakterisierung³¹). Messung erfolgte mit Spaltsatz 3 des Geräts. Zur Berechnung des Fluoreszenzanteils, der in Abhängigkeit von der Extinktion der Lösung aus der Küvette zur Photokathode gelangte, wurden die Blendenweiten dieses Spaltsatzes benutzt. Die rechnerisch erhaltene Korrekturkurve wurde nach Messungen mit PPO steigender Konzentration in n-Hexan empirisch korrigiert. Die Werte der relativen Fluoreszenzquantenausbeute Φ sind auf $2 \cdot 10^{-5}$ -molare PPO-Lösung in n-Hexan, $\Phi = 1$, bezogen. Sie wurden aus der Intensität im Maximum und der Halbwertsbreite ermittelt. Die mehrfachen Korrekturen bedingten, daß die angegebenen Φ -Werte keine größere Genauigkeit als durchschnittlich $\pm 20\%$ des Endwertes haben.

2. Szintillationsmessung

Zur Bestimmung der Transferwahrscheinlichkeit τ wurden die Meßwerte der relativen Fluoreszenzquantenausbeute bei überwiegender Solventanregung durch die entsprechenden Meßwerte bei überwiegender Solutanregung dividiert. Der Absorptionsanteil von Solut und Solvent bei der jeweiligen Anregungswellenlänge wurde aus Absorptionsmessungen bestimmt. Diese er-

gaben für den verwendeten Anregungs-Wellenlängenbereich und die benutzten Lösungskonzentrationen strenge Gültigkeit des LAMBERT-BEERSCHEN Gesetzes. Absorptionsmessungen mit Terphenyl, Phenol oder Hydrochinon in Toluol-Hexan-Gemischen gegen das entsprechende Gemisch oder gegen n-Hexan ergaben Additivität der Extinktionen von Toluol und gelöstem Stoff.

Zur Szintillationsmessung wurde das Große Strahlungsmeßgerät Typ GS der Firma Siemens & Halske verwendet. Einbau eines Synchronmotors erlaubte auch hier die Anzeigen des Mittelwertanzeigers unter kontinuierlicher Verschiebung der Kanallage von hohen zu geringen Spannungen zu registrieren. Der Szintillationskopf enthielt einen 6292-Du-Mont-Photomultiplier. Bis auf eine zusätzlich eingebaute Wasserkühlung ist er mit der in dieser Zeitschrift abgebildeten Apparatur²⁵ identisch. Als Meßgefäße dienten Quarzflaschen mit planparallelem Boden von 35 mm Außendurchmesser. Als Strahlenquelle dienten die Konversionselektronen von ¹³⁷Ba im Gleichgewicht mit ¹³⁷Cs. Das Präparat befand sich 15 mm über dem Küvettenboden und 6 mm über der Meßlösung. Der Reflektor hatte einen Titandioxyd-Überzug. Die RPH-Werte ergaben sich aus den Konversionslinien von Meßprobe und Vergleichsstandard, indem der Quotient aus den jeweiligen Impulshöhen gebildet wurde. Vergleichsstandard war eine Lösung von 3 g PPO pro Liter Toluol (s. Abb. 1).

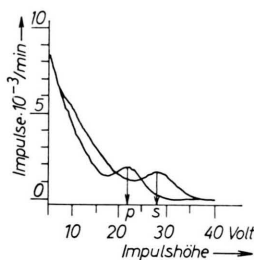


Abb. 1. Differentiale Zählung der Impulse von 3 g/l PPO (2,5-Diphenyl-oxazol) und von 1,42 g/l PPI (2,4 (oder 5)-Diphenyl-imidazol) in Toluol. Geräteeinstellung: 1200 V Hochspannung, Abschwächer 40, Kanalbreite 1 V, statistischer Fehler 0,5%, Schreiber-vorschub 24 cm/h. Die jeweilige Kanallage ergibt sich aus den Abszissenwerten. Die RPH (relative Impulshöhe) errechnet sich bei dieser Messung aus den Abszissenwerten der Maxima von PPO, s , und PPI, p , nach $RPH = p/s$ zu 0,773 in guter Übereinstimmung mit dem aus mehreren Messungen ermittelten Durchschnittswerten von $0,779 \pm 0,006$.

In alle Lösungen wurde vor der Messung 20 Minuten lang sauerstoff-freier Stickstoff eingeleitet. — Bei Zählung der Gesamtimpulse wurden thermische und Rauschimpulse abgezogen. Standardgeräteeinstellungen waren:

1. bei integraler Zählung:

Hochspannung: 1200 Volt
Abschwächer: 4 ~ 10 000-facher Verstärkung
Kanallage: 5 Volt
Impulsvorwahl: 10^6 bei Probe, 10^5 bei Leerwert

2. bei differentialer Zählung:

Hochspannung: 1200 Volt
Abschwächer: 40 ~ 1000-facher Verstärkung

³¹ E. FÜNFER U. H. NEUERT, Zählrohre und Szintillationszähler, Verlag G. Braun, Karlsruhe 1959.

Kanalbreite: 1,0 Volt
 statistischer Fehler: 0,5% (\sim Dämpfung)
 Schreibervorschub: 24 cm/h
 Kanallage: Kanal wurde von hohen zu geringen Spannungen mit einer Geschwindigkeit von 0,5715 Volt/min verschoben.

Falls eine geringere Abschwächung als 40 (höhere Verstärkung als 1000) notwendig war, wurde die zugehörige Impulshöhe des Standards bei gleicher Abschwächereinstellung ermittelt.

Energietransport im p-Terphenyl-Toluol-Szintillator

1. Variation der Solutkonzentration

Fluoreszenz- und Szintillationsmessungen mit p-Terphenyl in Toluol bei steigenden Solutkonzentrationen bewiesen strahlungslosen Transfer vom Toluol zu p-Terphenyl bis zu geringsten Solutkonzentrationen. Bei Terphenylkonzentrationen unterhalb 10^{-5} Mol/l ist ein Reabsorptions-Reemissions-Prozeß wegen der kleinen Fluoreszenzquantenausbeute des Toluols und der geringen Absorption der Toluolfluoreszenz durch Terphenyl auszuschließen. Unabhängig von der Anregungsart ergab sich strahlungsloser Energietransport über Entfernungen von 25 Å, entsprechend einer Solutkonzentration von $3 \cdot 10^{-4}$ Mol/Mol. Unterschiedliches Verhalten der Gesamtimpulszahl und der Impulshöhe bei Solutkonzentra-

tionen zwischen 10^{-5} und 10^{-3} Mol/Mol deutete darauf hin, daß mit steigendem Terphenylzusatz jedes β -Elektron indirekt zur Anregung einer wachsenden Menge von Terphenylmolekülen beiträgt und damit die Bildung einer steigenden Anzahl von Photonen verursacht.

2. Variation der Toluolkonzentration

a) p-Terphenyl in Toluol-n-Hexan-Gemischen

In weiteren Versuchsreihen wurde die Szintillation und Fluoreszenz von 10^{-3} m. Terphenyl in Toluol-Hexan- (Abb. 2 a) bzw. Toluol-Methanol-Gemischen (Abb. 2 b) untersucht. Der Verlauf der Meßwerte in Abb. 2 ist mit trivialer Reemission der Toluolfluoreszenz nicht erklärbar. Bei β -Anregung ist die Konzentration des Solut für direkte Anregung zu gering. Bei UV-Anregung in Hexan-Toluol z. B. nimmt der Absorptionsanteil des Toluols bei Solventanregung zwischen 50 und 100 Mol-Proz. Toluol nur von 97,6 auf 98,9% zu, während τ von 75 auf 100% ansteigt. In n-Hexan-Toluol-Gemischen dürfte der Transferprozeß bei UV- und β -Anregung sehr ähnlich sein, wie aus den Kurven 1 a und 2 a hervorgeht. Bis ca. 50 Mol-Proz. Toluol ist die Terphenylfluoreszenz bei β - oder UV-Anregung nur von der prozentualen Zahl angeregter Toluolmoleküle abhängig. Unterhalb 50 Mol-Proz. Toluol ergeben sich die Ordinatenwerte W der Kurven 1 a und 2 a bei

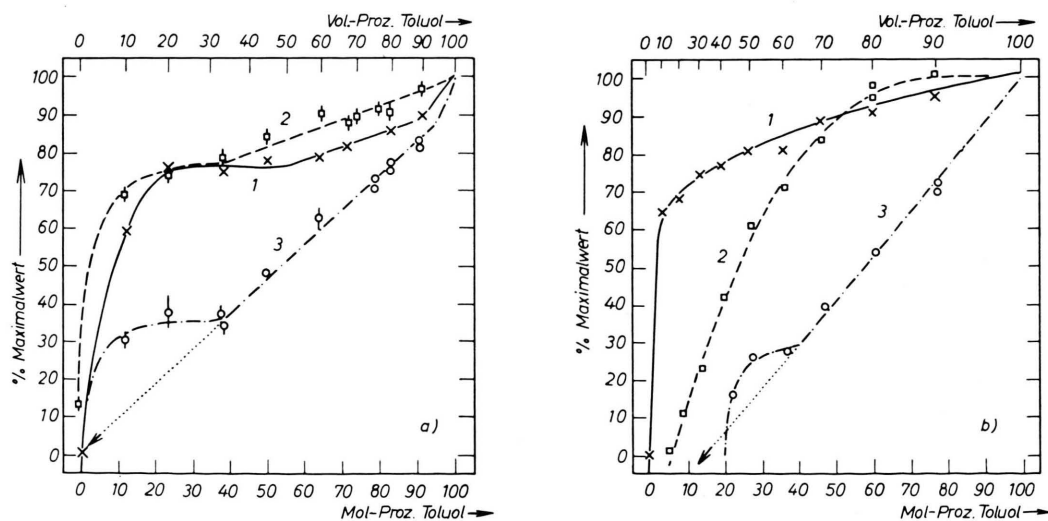


Abb. 2. Fluoreszenz und Szintillation einer 10^{-3} -m. p-Terphenyllösung in a) n-Hexan-Toluol- b) Methanol-Toluol-Gemischen. Kurven 1: ———×——— Transferwahrscheinlichkeit τ bei UV-Anregung, Kurven 2: - - - □ - - - Gesamtimpulse pro Minute bei β -Anregung, Kurven 3: - · - · - ○ - - Impulshöhe bei β -Anregung. Mit 100 % wurden die Werte in reiner Toluollösung angenommen.

der Toluolkonzentration T_i Mol/l aus dem Verhältnis der Extinktionen des p-Terphenyl und des Toluol im Absorptionsmaximum nach

$$W = E_{Ti} / (E_{Ti} + E_{PPP}) .$$

Bei Toluolkonzentrationen zwischen 50 und 90 Mol-Proz. wachsen sämtliche Ordinatenwerte, ebenso wie der Molenbruch des Toluols praktisch linear. Die stärkere Zunahme der Szintillationsmeßwerte kann mit einer Beteiligung höherer Zustände des Toluols³² und mit Energietransfer vom Hexan auf Toluol³³ erklärt werden. Unterschiedliches Verhalten der Impulshöhe und der Gesamtpulse deutet an, daß ein β -Elektron zur Anregung mehrerer Toluolmoleküle beiträgt. Dieses ist bei kleinen Toluolkonzentrationen nur erklärlich, wenn man entweder einen Energietransport von Hexan zu Toluol annimmt^{7, 33, 34} oder Anregung des Toluols durch Ionen oder Sekundärelektronen, die bei hochenergetischer Bestrahlung entstehen, in Erwägung zieht³⁵.

b) p-Terphenyl in Methanol-Toluol-Gemischen

Im Prinzip ähnliches Verhalten zeigen die entsprechenden Meßwerte in Toluol-Methanol-Gemischen (Abb. 2 b). Der Verlauf der Kurven bei β - und UV-Anregung schließt einen Energietransfer von Methanol zu Toluol aus. Es ist anzunehmen, daß β -Anregung der stärker polaren Methanolmoleküle vorwiegend zur Dissoziation führt. Eine Löschung höherer Anregungszustände des Toluols durch Methanol muß in Erwägung gezogen werden: Die Zahl der Gesamtpulse erreicht erst bei zehn Mol-Proz. Toluol den in reinem Hexan vorliegenden Wert. Impulshöhen sind erst ab 22 Mol-Proz. Toluol meßbar, während in Toluol-Hexan bereits bei 12 Mol-Proz. Impulshöhenbestimmungen möglich sind. Dort führt auch eine Verlängerung des Linearteiles der Impulshöhenkurve durch den Koordinatenursprung, während hier ein Abszissenabschnitt von 15 Mol-Proz. Toluol vorliegt.

Unterschiedliche Einflüsse von Methanol und n-Hexan auf den Transferprozeß ergeben sich aus dem verschiedenartigen Kurvenverlauf bei jeweils geringem Zusatz eines dieser verdünnenden Lösungsmittel zur Toluollösung des p-Terphenyl. Aus Abb. 2 a und 2 b ergibt sich, daß Methanol den

untersten angeregten Elektronenzustand des Toluols weniger löscht als n-Hexan, daß es aber andererseits nicht zum Energietransport über höhere Anregungszustände des Toluols beiträgt, sondern eher Löschwirkung zeigt. Übereinstimmend hiermit stellte ROCHLITZ eine Transfer- und Fluoreszenzsteigerung bei geringen Methanolzusätzen fest³⁶.

Szintillationslöschung durch Hydroxybenzole

1. Löschwirkung von Phenol auf die Szintillation von p-Terphenyl in Toluol

Szintillationslöschversuche mit steigenden Mengen Phenol in 10^{-3} -, 10^{-2} - und 10^{-5} -m. Terphenyl-Toluollösung bei UV- und β -Anregung bestätigten, daß beim Energietransport unter hochenergetischer Anregung höhere Elektronenzustände von Toluol und p-Terphenyl beteiligt sein müssen. Erstaunlich war der geringe Einfluß des Phenols auf den Transferprozeß: Bis 2 Mol Phenol pro Liter, d. h. 200 Mol Phenol/Mol p-Terphenyl sind noch Impulshöhen bestimmbar. Einen größeren löschenden Einfluß hat Phenol auf die Fluoreszenz des Solut. Die Verminderung des Transfers bei UV-Anregung entspricht der Verdünnung des Toluols durch Phenol. Die Transferbehinderung ist größer bei β -Anregung. Offensichtlich liegt Phenol mit dem Solut im Wettstreit um die Energie höher angeregter Elektronenzustände des Toluols. Unterschiedliches Verhalten der Gesamtpulse und der Impulshöhe bei steigendem Phenolzusatz deutet an, daß Phenol die Zahl der pro β -Elektron angeregten Toluolmoleküle verringert. Nimmt man mit BUCK eine Beteiligung von Sekundärelektronen und Ionen am Primärprozeß an³⁵, ist dieser Einfluß des Phenols mit einem höheren Einfangsquerschnitt für langsame Elektronen erklärbar.

2. Szintillationslöschung durch Phenol in Toluollösungen von p-Terphenyl, PPO oder PPI

Unterschiedliche Reaktionen der Szintillatoren p-Terphenyl, 2,5-Diphenyl-oxazol (PPO) und 2,4- (oder 5)-Diphenyl-imidazol (PPI) bei Phenolzusatz bestätigten die Annahme BUCKS, daß Sekundärelektronen oder Ionen bei der Primäranregung beteiligt seien. Geringe Phenolmengen begünstigen bei PPI

³² G. K. OSTER u. H. P. KALLMANN, *Nature*, Lond. **194**, 1033 [1962].

³³ G. R. FREEMAN, *J. Chem. Phys.* **33**, 957 [1960].

³⁴ A. WEINREB, *J. Chem. Phys.* **34**, 1316 [1961].

³⁵ W. L. BUCK, *IRE Trans. Nucl. Sci.* **NS-7**, Nr. 2, 11 [1960].

³⁶ J. ROCHLITZ, Diplomarbeit, Univ. Frankfurt a. M., 1962 (unveröffentl.).

und PPO den Transfer vor allem dann, wenn mit β -Strahlen angeregt wird. Untersuchung des Einflusses steigender Phenolmengen in PPI- und PPO-Lösungen bei verschiedenen Solutkonzentrationen ergab, daß Phenolmoleküle im Solvatationsknäuel des Solut eingeschlossen sein müssen. Bei PPO begünstigt die Dissoziation derartiger Solvatkomplexe während der Anregungsdauer – wie alle derartigen Konformationsänderungen im angeregten Zustand^{26, 28} – zunächst die Szintillation. Bei höheren Phenolkonzentrationen macht sich die Fluoreszenzlöschung des Solut durch Phenol bemerkbar. Für den Löschprozeß müssen Eximere³⁷ in Erwägung gezogen werden. Die Messungen ergaben außerdem, daß die Solvatationskomplexe von PPI und Phenol stabiler sind als diejenigen von PPO und Phenol: In PPI-Lösung wird der Transfer gegenüber phenolhaltiger p-Terphenyllösung nur bei β -Anregung, nicht aber bei UV-Anregung des Solvens begünstigt. In PPO-Lösungen steigern kleine Phenolmengen bei beiden Anregungsarten zunächst den Transfer. Bei ähnlichem Verhalten der relativen Quantenausbeuten von PPI und PPO nach Solutanregung überlagert sich der Fluoreszenzlöschung durch Phenol-Solut-Komplexe in beiden Szintillatoren bei PPI eine weitere Abnahme der Fluoreszenz durch den Protonenakzeptor in der Lösung, wie auch von CHERKASOV bei Fluoreszenzuntersuchungen von Amino-anthracen- und Phthalimid-Derivaten beobachtet wurde³⁸.

3. Szintillationslöschung durch Sauerstoff in Anwesenheit von Hydroxybenzolen

Untersuchung der Szintillationslöschung durch Sauerstoff bei β - und UV-Anregung in Terphenyllösungen ergab, daß Sauerstoff stärkeren Einfluß auf das angeregte Lösungsmittel hat als auf das Solut. Die Transferbehinderung wirkt sich stärker aus als die Fluoreszenzlöschung.

In Abb. 3 ist die Sauerstofflöschung der Szintillation bzw. der Fluoreszenz einer 10^{-2} -m. Terphenyllösung in Toluol mit und ohne Zusatz von Antioxydantien dargestellt. Die Fluoreszenzwerte sind auf den Wert der N_2 -gesättigten Terphenyl-Toluol-Lösung vor der Szintillationsmessung bezogen, die Szintillationswerte auf die Impulshöhe der gleichen Lösung. Wie man sieht, führt die Zugabe von Hydroxybenzolen in O_2 -freier Lösung zu merklicher

Fluoreszenz- und zu starker Szintillationslöschung gegenüber der antioxydans-freien Lösung. Andererseits üben diese Substanzen eine gewisse Schutzwirkung gegen Sauerstoff aus. Die Abnahme der Szintillation bei O_2 -Einleitung ist nach Zusatz der

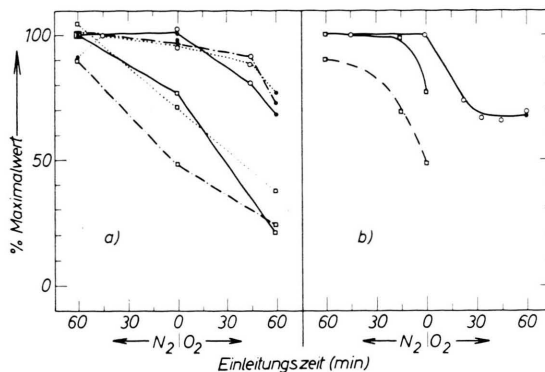


Abb. 3. Sauerstofflöschung der Fluoreszenz bzw. der Szintillation einer 10^{-2} -m. p-Terphenyllösung in Toluol. a) Sättigungskurve, b) tatsächlicher Verlauf in Abhängigkeit von der Gaseinleitungszeit ——— Toluol ohne Zusatz, - - - - Toluol mit 0,04 Mol Phenol pro Liter, ······ Toluol mit 0,75 mMol Hydrochinon pro Liter. Untere Kurvenschar (□): Relative Impulshöhe bei β -Anregung, obere Kurvenschar: Fluoreszenzquantenausbeute bei Solutanregung, aufgenommen vor (○) bzw. nach (●) der Szintillationsmessung.

Antioxydantien geringer als in reiner Terphenyllösung. Die geringen Konzentrationen der Schutzstoffe bedingen, daß bei β -Anregung eine Direktanregung dieser Stoffe auszuschließen ist. Ihre Löschwirkung muß daher auf einen Energietransfer vom angeregten Lösungsmittel zu Löschstoffmolekülen zurückgeführt werden. Der Zusatz von Antioxydantien führt also letztlich zur Verringerung der Sauerstofflöschung auf Kosten des Szintillationsprozesses. Infolgedessen konnte LAUSTRIAT auch keine Schutzwirkung des Hydrochinons gegen Sauerstofflöschung feststellen¹⁴. Daß sich während des Szintillationsprozesses Produkte höherer Lösch- oder Absorptionswirksamkeit bilden, geht aus der Abnahme der Fluoreszenzwerte nach erfolgtem Szintillationsprozeß hervor. Zu ähnlichen Ergebnissen kamen ANDERSON und BERLMAN bei Verwendung höherer Dosen ^{60}Co - γ -Strahlen³⁹. Bei Hydrochinon könnte das im Bereich der p-Terphenyl-Fluoreszenz stark absorbierende und wirksam löschende p-Benzochinon als Löschstoff entstehen.

³⁷ J. B. BIRKS u. L. G. CHRISTOPHOU, *Nature*, Lond. **194**, 442 [1962].

³⁸ A. S. CHERKASOV, *Opt. Spectr.* **12**, 35 [1962].

³⁹ W. R. ANDERSON u. J. B. BERLMAN, *Nucleonics* **20**, Nr. 7, 11 [1960].

Szintillatorsolut-Eigenschaften arylsubstituierter Imidazole

1. Meßergebnisse

Zur Untersuchung des Zusammenhangs zwischen Konstitution und Szintillatoreigenschaften wurden die UV-Absorption und -Fluoreszenz der in Tab. 1 aufgeführten Verbindungen in Methanol, methanolischer Schwefelsäure und methanolischer Natronlauge untersucht.

In Tab. 1 sind die Verbindungen nach steigender relativer Impulshöhe (*RPH*) angeordnet. Die *RPH* bezieht sich jeweils auf optimale Solutkonzentration in Toluol und wurde aus der Konzentrationsabhängigkeit der Impulshöhen bei der jeweiligen Verbindung bestimmt. Sie ist bezogen auf 3 g PPO pro Liter Toluol, *RPH* = 1. Der Zusammenhang zwischen der *RPH* und dem jeweils diskutierten Meßwert aus UV-Untersuchungen ergab sich stets aus graphischen

Darstellungen ähnlich Abb. 4, in der die Differenz zwischen dem langwelligen Absorptionsmaximum und dem Fluoreszenzmaximum in Energie- und Wellenzahleneinheiten gegen die *RPH* aufgetragen ist.

2. Diskussion der Meßergebnisse

a) Zusammenhang zwischen Szintillationsvermögen und Überlappung der Absorptions- und Fluoreszenzspektren beim Solut

In Abb. 4 lassen sich parallele Geraden durch die Meßwerte von Imidazolderivaten gleichen Verbindungstyps legen, z. B. durch die Werte von 4PI, 4DI, 2P4TI, 4P2TI und 2,4PPI. Der Schar fallen der Geraden entspricht in analoger Darstellung der relativen Quantenausbeuten gegen die *RPH* eine gleiche Schar paralleler, steigender Geraden. Dieses Verhalten ist zu erwarten, da bekanntlich mit zunehmender Überlappung von Absorptions- und

Nr.	Verbindung	<i>RPH</i>	$\Phi(c_{\max})$	$c^{RPH \max}$ (Mol/Mol) · 1000	c_{ges} (Mol/Mol) · 1000	Fluor.-Max. ν cm ⁻¹	Max _{abs.} — Max _{fluor.} $\Delta\nu$ cm ⁻¹	$\Delta(\Delta\nu)$ cm ⁻¹
1	1, 4PP2SI	0,00	0,015	0,85	0,85	25100	8200	— 3600
2	4P1D2SI	0,00	0,016	0,163	0,163	26900	6600	— 2600
3	1, 4DD2SI	0,00	0,12	0,026	0,026	22500	9000	+ 500
4	4, 5PPI	0,00	0,18	0,32	0,32	26500	8900	+ 1600
5	PhenI	0,00	0,22	0,095	0,095	26300	8700	— 700
6	4PI	0,00	0,36	—	—	30100	8500	— 800
7	2M4DI	0,00	0,50	0,265	0,265	26300	7500	— 2300
8	1P4D2SI	0,07	0,55	0,326	0,326	22500	8400	— 4600
9	1,4DDI	0,09	0,64	0,028	0,028	27200	6200	+ 1000
10	1M4,5PPI	0,12	0,03	1,37	4,1	26400	10300	+ 2700
11	1,4PPI	0,13	0,25	0,49	2,92	29600	7500	+ 4500
12	2,4,5PPPI	0,16	0,4	0,304	0,304	25600	7800	+ 2300
13	4M2DI	0,23	1,45	0,165	0,165	25900	7000	— 700
14	4P2AI	0,25	0,60	0,246	0,65	25600	5800	+ 2000
15	PPPI	0,33	0,19	0,86	2,3	25800	10500	+ 2500
16	4DI	0,42	0,74	0,23	0,23	27500	7300	— 700
17	2P4DI	0,43	0,95	0,55	0,55	25100	6800	+ 1900
18	2PB	0,47	0,30	0,43	0,43	28300	4900	+ 1500
19	2P4TI	0,50	0,90	0,91	0,91	26700	7200	+ 3100
20	4,5DDI	0,51	1,03	0,17	0,17	24300	7900	— 1100
21	2DB	0,54	0,69	0,22	0,22	26700	5200	+ 1200
22	4P5DI	0,70	1,15	0,25	0,25	25100	8200	+ 500
23	1P4DI	0,70	0,25	0,36	1,11	27400	7100	— 1900
24	4P2TI	0,74	1,45	0,92	0,92	27200	6600	+ 2500
25	4P1DI	0,77	0,40	0,72	1,63	26800	9400	+ 2000
26	2,4PPI	0,78	0,94	0,69	0,69	27200	6500	+ 2700
27	1M2,4PPI	0,93	0,85	0,91	2,75	27200	9900	+ 1100
28	1,4PPP	0,93	0,50	1,07	1,2	28700	6900	—
29	PPO	1,0	0,65	1,45	2,9	26700	6800	+ 800

Tab. 1. Szintillator-Solut- und Fluoreszenz-Eigenschaften von Arylimidazolen. Fluoreszenzmaxima und $\Delta\nu$ -Werte wurden in Methanol bestimmt. Die Namen der Arylimidazol-Derivate sind abgekürzt. Die Zahlen geben die Stellung der Substituenten an. Bei 4 (od. 5)-Substitution steht 4. Es bedeuten: I=Imidazol, B=Benzimidazol, M=Methyl, P=Phenyl, T=p-Tolyl, D=(4-Diphenyl), Phen=Phenanthro-(9, 10-d), A=(4-Dimethyl-amino-phenyl). Die *RPH*-Werte beziehen sich auf 3 g PPO pro Liter in Toluol, *RPH* = 1. Die relativen Fluoreszenzquantenausbeuten sind bezogen auf $2 \cdot 10^{-5}$ m. Lösung PPO in n-Hexan, $\Phi = 1$. Es sind die Φ -Werte in Methanol bei der Konzentration der maximalen *RPH* angegeben (Fehler von $\Phi \approx 20\%$).

Fluoreszenzspektren die Quantenausbeute abnimmt. Eine Begünstigung der Szintillation mit steigendem $\Delta\bar{\nu}$ ergibt sich in Abb. 4 aus den Geraden durch die Werte von 4P2AI, 2P4DI, 2P4TI, 4P5DI und 1M2,4PPI bzw. 4DI, 4,5DDI und 4P1DI, sowie dem Anstieg der Werte von 2PB zu 2DB. Zunehmende Ringzahl und sterische Einflüsse könnten eine Konformationsänderung im angeregten Zustand begünstigen, und damit würde der Szintillationsprozeß begünstigt²⁶.

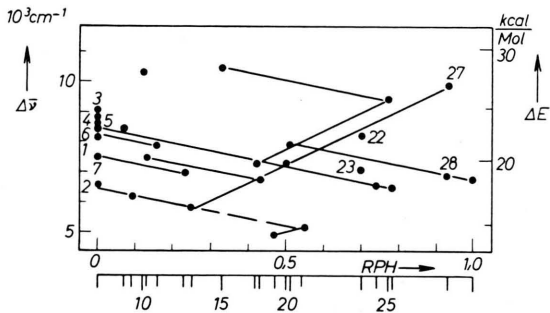


Abb. 4. Differenz zwischen dem langwelligen Absorptionsmaximum und dem Fluoreszenzmaximum in Wellenzahleneinheiten und Energieeinheiten, aufgetragen gegen die *RPH*. Die Geraden verbinden ähnlich substituierte Verbindungen. Die Zahlen beziehen sich auf die Numerierung in Tab. 1.

b) Szintillationseigenschaften und Löslichkeit des Solut

Ähnliche Diagramme wie Abb. 4 ergaben, daß die maximale *RPH* bei Konzentrationen zwischen $4 - 11 \cdot 10^{-4}$ Mol Solut/Mol Solvent vorliegt. In zahlreichen Fällen sind die Imidazolderivate derart schlecht löslich, daß diese Konzentration, die einem Energietransport über Entfernungen von $13 - 32 \text{ \AA}$ entspricht, nicht erreicht wird.

c) Szintillationsvermögen und Quantenausbeute des Solut

Aus Messungen der Konzentrationslöschung der Fluoreszenz wurden die relativen Quantenausbeuten in Methanol bei der Solutkonzentration maximaler *RPH* ermittelt. Auftragen dieser Werte gegen die *RPH* ergab Zunahme der Quantenausbeute mit wachsender Impulshöhe. Die Meßwerte lagen zwischen zwei differierenden steigenden Geraden. Auch hier ließen sich durch die Werte von Verbindungen gleichen Substitutions- und Absorptionstyps Geraden legen. Nimmt man die Wellenzahlendifferenz der kurzwelligen Fluoreszenzkante in 10^{-7}-m. und gesättigter methanolischer Lösung als Meßwert für die

Selbstabsorption, ergibt sich eine Streuung aller Meßwerte innerhalb zweier fallender, mit steigender *RPH* konvergierender Geraden.

d) Szintillationsvermögen und UV-Absorptionsspektrum des Solut

Bei Absorptionsmessungen fiel auf, daß alle gut szintillierenden Imidazolderivate sowie die 2,5-Diphenylderivate von Oxazol, Thiazol und Pyrrol Absorptionsmaxima nahe 2200 und 2900 \AA haben³¹. Läge Reabsorption der Toluolfluoreszenz vor, sollte man annehmen, daß hohe Extinktion zwischen 2800 und 3100 \AA allein ein Kriterium für (triviale, strahlende) Energieübertragung wäre. Geht man davon aus, daß strahlungsloser Energietransfer zwischen Anregungszuständen ähnlicher Energiedifferenz zum Grundzustand in Solvent und Solut erfolgt, wobei die Energiedifferenzen im Solut kleiner sein sollten als im Solvent^{17-19, 26-28}, kann man annehmen, daß die beobachteten Maxima mit den Übergängen des Toluols bei 2680 und 2070 \AA in Wechselwirkung stehen, zumal die Energiedifferenzen zwischen den entsprechenden Absorptionsmaxima in Solvent und Solut in der Größenordnung der Vibrationsschwingungen liegen ($7 - 8 \text{ kcal/Mol}$). Trägt man nun die Energie (ΔE)- oder Wellenzahlendifferenz ($\Delta\bar{\nu}$) zwischen 2900 bzw. 2200 \AA und den entsprechenden Maxima in Arylimidazolen gegen die *RPH* auf, ergibt sich für beide Differenzwerte mit steigender *RPH* eine Annäherung an den Wert $\Delta\bar{\nu} \cong \Delta E = 0$.

e) Reaktionen im angeregten Zustand des Solut

Die UV-Messungen hatten ergeben, daß sich während der Anregungsdauer in wäßriger Lösung ein Dissoziationsgleichgewicht des angeregten Zustandes einstellt. Weiterhin ergab sich bei Zusatz von Schwefelsäure oder Natronlauge zur methanolischen Lösung eine unterschiedliche Beeinflussung der Absorption und Fluoreszenz der Imidazolderivate. Als Maß dieser Beeinflussung wurde die Wellenzahlen- [$\Delta(\Delta\bar{\nu})$] bzw. Energiedifferenz-Änderung [$\Delta(\Delta E)$] zwischen langwelligem Absorptions- und Fluoreszenzmaximum beim Übergang von saurem zu alkalischem Methanol gewählt und gegen die *RPH* aufgetragen. Alle Meßwerte lagen zwischen zwei, mit steigender *RPH* stark zum Wert 0 konvergierenden Geraden. Bei nicht szintillierenden Imidazolen ($RPH \leq 0,004$) wurden je nach Art und Stellung der Substituenten Energiedifferenzen von $+13$ bis -18 kcal/Mol festgestellt.

3. Zusammenfassung

Die Versuche zeigten, daß Arylimidazole in Abhängigkeit von ihren spektralen Eigenschaften sehr unterschiedliche Szintillatorsolut-Eigenschaften besitzen. Das Szintillationsverhalten bestätigte die HELLERSche Hypothese²⁶⁻²⁸: Gute Szintillatorsolute zeigten bei hoher Löslichkeit und geringer Konzentrationslöschung und Selbstabsorption große Quantenausbeute. Energietransport war möglich, wenn die Verbindungen ausgeprägte Absorptionsmaxima nahe 2200 und 2900 Å hatten. Derartige Übergänge sind um wenige kcal energieärmer als die α - und

β -Banden des Toluols. Konformationsänderung während der Dauer des Anregungszustandes kann in Arylimidazolen auftreten. Eine starke Tendenz zur Dissoziation im angeregten Zustand verringerte die Szintillator-Soluteigenschaften. In den meisten Fällen war die Löslichkeit der Imidazolderivate in Toluol geringer als $8 \cdot 10^{-4}$ Mol/Mol, der Minimalkonzentration für strahlungslosen Energietransfer.

Unser Dank gilt dem Fonds der Chemischen Industrie sowie dem Bundesministerium für Atomkernenergie und Wasserwirtschaft für die Beschaffung der kostspieligen Meßgeräte.

Verstärkung der Fluoreszenz von Chelaten der Seltenen Erden durch zusätzliche Koordination

E. BUTTER und K. KREHER

Institut für anorganische Chemie und Physikalisches Institut der Universität Leipzig

(Z. Naturforschg. **20 a**, 408—412 [1965]; eingegangen am 15. November 1964)

It is shown that the fluorescence of various Eu-chelates (dibenzoylmethide, benzoylacetone, acetylacetonate and β -naphthoylacetone) is much enhanced by additional coordination of o-phenanthroline or α, α' -dipyridil. Complexes of the composition $\text{Eu}(\beta\text{-diketon})_3\text{-Phen}$, $\text{Eu}(\beta\text{-diketon})_3\text{-Dip}$ etc. could be isolated and the absorption and the fluorescence in various solvents was studied. Compared to the trischelates the temperature dependence of the additional coordinated chelates is remarkably reduced.

Wegen der bemerkenswerten intramolekularen Energieübertragung wird der Fluoreszenz von Chelaten der Seltenen Erden seit mehreren Jahren großes Interesse entgegengebracht. Zunächst wurden die tris-Chelate, insbesondere der Benzoylacetonekomplex MB_3 und der Dibenzoylmethanokomplex MD_3 (M = dreiwertiges Ion der Seltenen Erden), untersucht¹.

In letzter Zeit hat sich herausgestellt, daß Verbindungen mit höherer Koordinationszahl wesentlich intensivere Fluoreszenz als die tris-Chelate aufweisen²⁻⁴. Die Fluoreszenzverstärkung dürfte auf einer Vervollständigung der das Metallion gegen äußere Einflüsse abschirmenden „Hülle“ organischer Moleküle beruhen, wodurch eine strahlungslose Desaktivierung des angeregten Moleküls vermindert wird. OHLMANN und CHARLES² wiesen die Fluoreszenzverstärkung an festen Addukten des Eu-tris-

dibenzoylmethanokomplexes mit verschiedenen LEWIS-Basen (Piperidin, Pyridin, Dimethylformamid u. a.) nach, HALVERSON u. a.³ berichten über Addukte von Tris(trifluoracetylacetonato)-Eu(III) und Tris(hexafluoroacetylacetonato)-Eu(III) mit Tributylphosphat, Dihexylsulfoxid und Trioctylphosphinoxid in alkoholischer Lösung; KONONENKO u. a.⁴ schließlich fanden eine wesentliche Fluoreszenzerhöhung extrahierter Komplexe von Eu und Sm mit Thenoyltrifluoracetone, wenn die Extraktion in Gegenwart von Phenanthrolin erfolgte.

UV-Absorptionsspektren

Die UV-Absorption der SE- β -diketonate wird im wesentlichen durch den organischen Liganden bestimmt. Durch die Komplexbildung erfolgt lediglich

¹ G. A. CROSBY, R. E. WHAN u. R. M. ALIRE, J. Chem. Phys. **34**, 743 [1961]. — R. E. WHAN u. G. A. CROSBY, J. Mol. Spectr. **8**, 315 [1962]. — J. J. FREEMANN u. G. A. CROSBY, J. Phys. Chem. **67**, 2717 [1963].

² R. C. OHLMANN u. R. G. CHARLES, J. Chem. Phys. **40**, 3131 [1964].

³ F. HALVERSON, J. S. BRINEN u. J. R. LETO, J. Chem. Phys. **41**, 157 [1964].

⁴ L. I. KONONENKO u. a., Sabovskaja laboratorija 1964, Heft 7, S. 779.