



Doctoral Thesis

**Abklärung der Lumineszenzeigenschaften von
Picolinatkomplexen
kinetische Messungen im Bereich zwischen 1 und $10 \exp(-9)$
Sekunden**

Author(s):

Studer, Mario Christian

Publication Date:

1969

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000085814> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. Nr. 4412

Abklärung
der Lumineszenzeigenschaften
von Picolinatkomplexen
Kinetische Messungen im Bereich
zwischen 1 und 10^{-9} Sekunden

ABHANDLUNG

zur Erlangung
der Würde eines Doktors der Naturwissenschaften
der

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN
HOCHSCHULE ZÜRICH

vorgelegt von

MARIO CHRISTIAN STUDER

dipl. Naturwissenschaftler ETH

geboren am 20. Mai 1940
von Niederösch BE und Pfäffikon ZH

Angenommen auf Antrag von
Prof. Dr. Hs. H. Günthard, Referent
Prof. Dr. K. Dressler, Korreferent

Gasser + Co Rapperswil
1969

IV. ZUSAMMENFASSUNG

=====

Ubergangsmetalle zeigen in diversen Komplex-Systemen spezifisches Löschverhalten. Kinetische Messungen sollten den Löschmechanismus des Cu II auf den Singulett- oder Triplettzustand abklären. Zu diesem Zweck wurde eine Apparatur zur Messung von Fluoreszenzlebenszeiten gebaut, die im ersten Abschnitt beschrieben wird.

Eine gepulste, repetitive Lichtquelle liefert Nanosekunden-Lichtpulse von 5 ns Pulsdauer (2100 Volt, Stickstoff) und 10^{11} Photonen pro Puls. Die Pulsdauer kann auf Kosten der Intensität verkürzt werden. Variable Ladekabel erlauben eine Verlängerung der Pulsdauer.

Die Fluoreszenzantwort wird von einem schnellen Photomultiplier und folgendem "Sampling" Oszilloskop registriert. Zur Reduktion des Rauschens wird das Signal in einem Mittelwertrechner mehrmals aufsummiert. Der anregende Lichtpuls wird mit der angenommenen Fluoreszenzfunktion gefaltet. Eine Annäherung an die Fluoreszenzmessung nach der Methode der kleinsten Quadrate bestimmt die Parameter der angenommenen Funktion, so vor allem die Zerfallszeit.

Die Fluoreszenz von Picolinatkomplexen erwies sich als Täuschung. Die Fluoreszenz rührt von 6-Hydroxypicolinsäure her, die durch mikrobiologische Umsetzung aus Picolinsäure entstand. Die gemessenen Fluoreszenzzerfallszeiten ($\tau = 7\text{ns}$) von Zn-Picolinaten in wässriger Lösung, sowie in Einkristallen sind dem Zn Komplex der 6-Hydroxypicolinsäure zuzuschreiben.

Neuste qualitative Untersuchungen an Metallkomplexen von 6-Hydroxypicolinsäure, siehe Anhang II, zeigten Resultate die eine weitere quantitative Verfolgung als nützlich erscheinen lassen. Die Fluoreszenzlebenszeit des Liganden wird durch Komplexbildung verlängert (Zn), andererseits löscht Cu II den angeregten Singulettzustand.

Die Phosphoreszenz ist bei den Picolinatkomplexen z. T. weniger intensiv, bleibt aber in Emissionslage und Zerfallszeit diejenige des Liganden. Zn II hat keinen messbaren Einfluss auf den Liganden. Cu II reduziert die Phosphoreszenzquantenausbeute stark. Aus der Quantenausbeute und der Phosphoreszenzkinetik muss angenommen werden, dass ein dem emittierenden Zustand vorangehendes Niveau durch die Uebergangsmetalle beeinflusst wird. Aus Analogie zu Arbeiten an Oxichinolin und Porphyrinsystemen kann auf die Löschung des Singulettzustandes durch Cu II geschlossen werden. Die Anwesenheit eines Ladungsübertragungsniveau unterhalb des Ligandniveau bei Cu-Picolinat ist in dem Absorptionsspektrum angedeutet.