

19. Zum Lumineszenzverhalten von 9-Fluorenon

von Christian Huggenberger und Heinrich Labhart †

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zürich, Rämistrasse 76, CH-8001 Zürich

(11.XI.77)

On the Luminescence of 9-Fluorenone

Summary

The fluorescence of 9-fluorenone has been measured in various solvents. At room temperature and for non-hydrogen bonding solvents an emission with $19.3 \leq \tilde{\nu}_{\max} \leq 21.4 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ is found, whereas the fluorescence for hydrogen bonding solvents is broad and strongly red shifted, $16.7 \leq \tilde{\nu}_{\max} \leq 17.5 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$. For these solvents also a strong temperature dependence of the emission characteristics is observed. The effects are attributed to hydrogen bonding of excited singlet fluorenone. Further, the phosphorescence of 9-fluorenone is detected for ethanol and EPA (diethyl ether/2-methyl-butane/ethanol (99.5%) 5:5:2) solutions, locating the lowest triplet $\pi\pi^*$ state at $17,600 \text{ cm}^{-1}$.

1. Einleitung. - Angeregte Elektronenzustände von 9-Fluorenon sind bereits von vielen Autoren untersucht worden. Es gilt als gesichert [1-4], dass die bei $\tilde{\nu} \approx 23000 \text{ cm}^{-1}$ einsetzende langwelligste Absorption aus zwei überlagernden Übergängen besteht, einem $\pi\pi^*$ -Übergang und einem $n\pi^*$ -Übergang, der durch stark wasserstoffbrückenbildende Lösungsmittel (Hexafluoro-2-propanol) nach grösseren Wellenzahlen verschoben wird [3]. Der langwelligsten Absorption entspricht eine Fluoreszenz für $\tilde{\nu} \lesssim 25000 \text{ cm}^{-1}$, die aus dem $\pi\pi^*$ -Zustand erfolgt [5] [6] und eine stark lösungsmittelabhängige Struktur aufweist. *Yoshihara & Kearns* [2] haben darauf hingewiesen, dass Wasserstoffbrückenbildung des angeregten Fluorenon's Lage und Intensität der Fluoreszenz beeinflussen könnten, haben jedoch einer Interpretation der Lösungsmittelleffekte auch für wasserstoffbrückenbildende Lösungsmittel durch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen den Vorzug gegeben. Fluorenonphosphoreszenz konnte in einigen neueren Arbeiten nicht nachgewiesen werden [2-5]. Dagegen wurde sie in älteren mehrfach beobachtet [7-9], wobei jedoch die Angaben zur Lage des tiefsten Triplettzustandes erheblich differierten.

In dieser Arbeit wird die Fluoreszenz von Fluorenon in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht. Es wird gezeigt, dass sie in wasserstoffbrückenbildenden Lösungsmitteln von $\pi\pi^*$ -Übergängen angeregter Fluorenon-Lösungsmittel-Komplexe herrührt. Schliesslich wird eine schwache Phosphoreszenz beobachtet und die Lage des tiefsten Triplettzustands neu bestimmt.

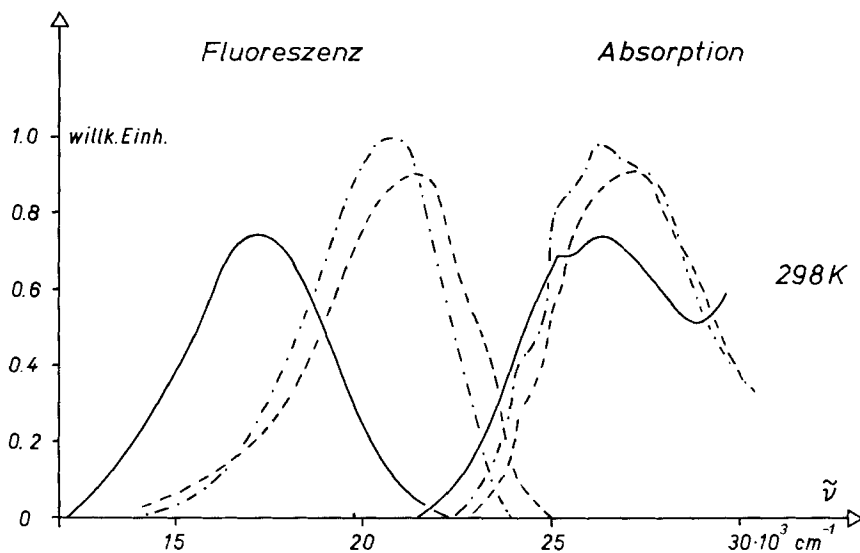


Fig. 1. Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von Fluorenon in verschiedenen Lösungsmitteln ($c \approx 10^{-3} \text{ M}$)
 ——— Äthanol ——— 2,2-Dimethylbutan/Pentan 8:3 ——— Diäthyläther

2. Fluoreszenz. - *Figur 1* zeigt die langwelligste Absorptionsbande und die Fluoreszenzbande von Fluorenon in den Lösungsmitteln 2,2-Dimethylbutan/Pentan 8:3, Diäthyläther und Äthanol bei Raumtemperatur. Offenbar verschiebt sich die langwelligste Absorptionsbande mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels leicht nach kleineren Wellenzahlen, wie auch von *Liptay et al.* festgestellt [3], ändert jedoch ihre Struktur nur wenig. Dasselbe gilt für die Fluoreszenzbande beim Übergang von 2,2-Dimethylbutan/Pentan zu Diäthyläther. In Äthanol jedoch ist die Fluoreszenzbande wesentlich stärker rotverschoben und breiter. In *Tabelle 1* sind die Wellenzahlen der Maxima der Absorptions- und der Fluoreszenzbande von Fluorenon in verschiedenen Lösungsmitteln bei Raumtemperatur zusammengestellt. Sie bestätigen den anhand *Figur 1* festgestellten Trend: Die Lage des Ab-

Tabelle 1. Maxima der Absorptions- und Fluoreszenzbande von Fluorenon in verschiedenen Lösungsmitteln
 ($T = 298 \text{ K}$, $c = 10^{-3} - 10^{-4} \text{ M}$)

Lösungsmittel	Fluoreszenz $\tilde{\nu}_{\text{max}}$ [cm^{-1}]	Absorption $\tilde{\nu}_{\text{max}}$ [cm^{-1}]	Lösungsmittel	Fluoreszenz $\tilde{\nu}_{\text{max}}$ [cm^{-1}]	Absorption $\tilde{\nu}_{\text{max}}$ [cm^{-1}]
1) 2,2-Dimethylbutan/ Pentan 8:3	21400	27300	8) <i>N,N</i> -Dimethylformamid	19400	26500
2) Triäthylamin	20300	26500	9) Aceton	19600	26500
3) 1,2-Dichlorbenzol	19600	26500	10) Acetonitril	19300	26500
4) Diäthyläther	20700	26500	11) 1-Pentanol	17500	26500
5) Tetrahydrofuran	19900	26500	12) Äthylenglykol	16700	26500
6) Pyridin	19600	26500	13) <i>N</i> -Methylformamid	17500	26300
7) Essigsäureäthylester	20000	26500	14) Äthanol	17400	26400

sorptionsmaximums ist nur wenig lösungsmittelabhängig. Dasselbe gilt für die Lage des Fluoreszenzmaximums in den meisten Lösungsmitteln, nicht jedoch für die wasserstoffbrückenbildenden Lösungsmittel 1-Pentanol, Äthylenglykol, *N*-Methylformamid und Äthanol, für die eine starke Rotverschiebung der Fluoreszenz beobachtet wird.

Lösungsmiteleinflüsse auf die Lage von Übergängen werden häufig, zum Beispiel im Rahmen des klassischen Solvatochromie-Modells von Lippert [10], auf Dipol-Dipol-, Dipol-Polarisations-, Polarisations-Induktions- und Dispersions-Wechselwirkungen zwischen Solvensmolekel und Solvat im Grund- und angeregten Zustand zurückgeführt. Sie sollten eine lineare Korrelation zwischen der Wellenzahldifferenz $\Delta\tilde{\nu}_{\max}$ von Absorptions- und Emissionsmaximum und der dielektrischen Eigenschaft $\Delta f = (\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1) - (n^2 - 1)/(2n^2 + 1)$ des Lösungsmittels liefern (ϵ = statische Dielektrizitätskonstante, n = Brechungsindex).

$$\Delta\tilde{\nu}_{\max} = \frac{2(\vec{\mu}_a - \vec{\mu}_g)^2}{hcr^3} \Delta f + \text{const.} \quad (1)$$

In Gleichung (1) sind $\mu_{a,g}$ die Dipolmomente der Molekel im Grund- und im angeregten Zustand, r ist ein Wechselwirkungsradius. In *Figur 2* sind die aus *Tabelle 1* zu entnehmenden Werte von $\Delta\tilde{\nu}_{\max}$ gegen Δf aufgetragen, wobei Δf aus den in [11] angegebenen Dielektrizitätskonstanten und Brechungsindices der Lösungsmittel berechnet wurde. Offenbar befolgen alle Lösungsmittel, ausser den wasserstoffbrückenbildenden, die Lippert-Korrelation. Wir schliessen daraus, dass die nicht korrelierenden Lösungsmittel mit Fluorenon eine spezifischere Wechselwirkung aufweisen müssen als die durch (1) beschriebene, und vermuten, dass die stark rot-

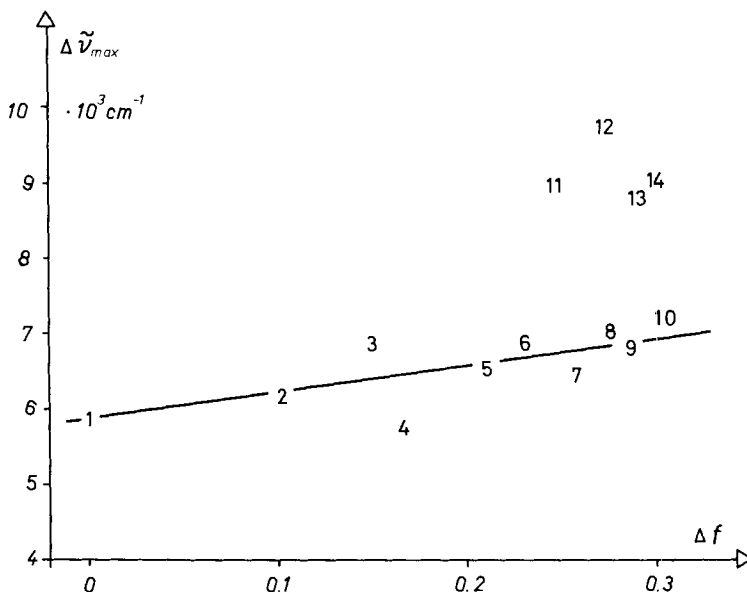


Fig. 2. Lippert-Korrelation von Fluorenon (Zur Bezeichnung der Lösungsmittel siehe *Tabelle 1*)

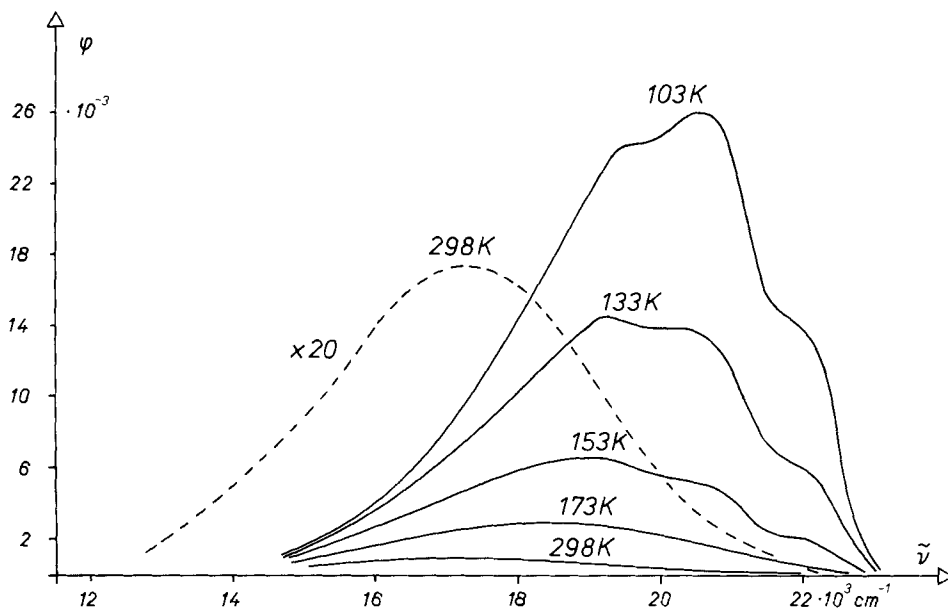


Fig. 3. Temperaturabhängigkeit des Fluoreszenzspektrums von Fluorenon in Äthanol ($\phi = \Phi_F J(\tilde{\nu}, T)$, wobei Φ_F die Fluoreszenzquantenausbeute und $J(\tilde{\nu}, T)$ die relative spektrale Fluoreszenzintensität ($J(\tilde{\nu}_{\max}, T) = 1$) darstellt)

verschobene strukturlose Fluoreszenz von einem Wasserstoffbrückenkomplex von Fluorenon und Lösungsmittel herrührt. Zur Stütze dieser These wurden Verunreinigungen als Quelle für die rotverschobene Fluoreszenz ausgeschlossen: Ein Fluoreszenzanregungsspektrum (Anregungsbereich $21\,000 \leq \tilde{\nu} \leq 32\,000 \text{ cm}^{-1}$, Nachweis bei $18\,000 \text{ cm}^{-1}$) von Fluorenon in Äthanol bei Raumtemperatur stimmt mit dem Absorptionsspektrum überein. Ebenso lieferte eine Fluoreszenzanalyse bei verschiedenen Anregungswellenlängen bei 168 K keine Hinweise auf Verunreinigungen. Auch eine Deutung der rotverschobenen Bande als Excimeremission ist nicht möglich: Bei 25facher Verdünnung der Probenlösung von $1.3 \cdot 10^{-3}$ auf $5.2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ wurde bei 153 K keine Änderung des Fluoreszenzspektrums festgestellt. Weitere Hinweise auf Wasserstoffbrückenbildung als Ursache für die Rotverschiebung der Fluoreszenz in geeigneten Lösungsmitteln folgen aus der Analyse ihrer Temperaturabhängigkeit in Äthanol (Fig. 3). Bei 103 K wird die Fluoreszenzbande bei praktisch «normaler» Lage ($\tilde{\nu}_{\max} = 20\,600 \text{ cm}^{-1}$) beobachtet. Sie ist nahezu identisch mit der in Diäthyläther im selben Temperaturbereich gefundenen Fluoreszenzbande. Mit steigender Temperatur nimmt die Intensität ab, gleichzeitig verschiebt sich das Bandenmaximum zu kleineren Wellenzahlen: Bei 298 K wird die breite, rotverschobene Bande von Figur 1 erhalten. Für das Lösungsmittel Diäthyläther wird eine ähnliche Intensitätsabnahme, jedoch keine Bandenverschiebung festgestellt. Offenbar sind die Temperaturabhängigkeiten von Fluoreszenzquantenausbeute und Bandenlage auf verschiedene Ursachen zurückzuführen.

Die Temperaturabhängigkeit der Bandenstruktur lässt sich einfach durch die Annahme interpretieren, dass die Bande aus zwei Teilbanden zusammengesetzt ist,

deren Anteile von der Temperatur abhängen. Für die entsprechenden emittierenden Spezies nehmen wir einen Wasserstoffbrückenkomplex zwischen angeregtem Fluoren und Lösungsmittel F^*S (vorherrschend bei hohen Temperaturen) und nicht komplexiertes, angeregtes Fluoren F^* (vorherrschend bei tiefen Temperaturen) an. Mit der Bezeichnung $F^*=1$, $F^*S=2$ wird dann die Struktur der Fluoreszenz durch

$$J(\tilde{\nu}, T) \sim \frac{\Phi_1}{\tau_1} \cdot [N_1] \cdot J_1(\tilde{\nu}, T) + \frac{\Phi_2}{\tau_2} \cdot [N_2] \cdot J_2(\tilde{\nu}, T) \quad (2)$$

gegeben, wobei Φ_1 und Φ_2 die Fluoreszenzquantenausbeuten, τ_1 und τ_2 die Fluoreszenzlebensdauern, $[N_1]$ und $[N_2]$ die Konzentrationen und J_1 und J_2 normierte Bandenprofile von **1** und **2** darstellen. Für die Bildung des Komplexes $F^*S=2$ bestehen zwei Möglichkeiten: a) Komplexierung von zunächst freiem F^* durch das Lösungsmittel, b) direkte Anregung von Grundzustandskomplexen FS.



Die zweite Möglichkeit ist nach unserer Meinung ausgeschlossen, weil wir im IR.-Spektrum von Fluoren in Chloroform/Äthanol auch bei vierzehnfachem Äthanolüberschuss bei Raumtemperatur keinen Hinweis auf die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen fanden, in Übereinstimmung mit *Liptay et al.* [3], die auch Methanol als im Vergleich zu Hexafluoro-2-propanol schwachen Wasserstoffbrückenbildner erkannten. Somit folgen für $[N_1]$ und $[N_2]$ in Gleichung (2) unter stationären Bedingungen die Bestimmungsgleichungen

$$\frac{d[N_1]}{dt} = I_A - [k + 1/\tau_1] [N_1] = 0 \quad (5)$$

$$\frac{d[N_2]}{dt} = k[N_1] - 1/\tau_2 [N_2] = 0, \quad (6)$$

wobei k die Geschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung für die Bildung von F^*S bedeutet. Mit (5) und (6) folgt aus (2)

$$J(\tilde{\nu}, T) \sim \Phi_1 J_1(\tilde{\nu}, T) \frac{1}{1 + k \cdot \tau_1} + \Phi_2 J_2(\tilde{\nu}, T) \frac{k \cdot \tau_1}{1 + k \cdot \tau_1}. \quad (7)$$

Diese Formel zeigt, dass für hohe Temperaturen ($k \gg 1/\tau_1$) die Fluoreszenz des Komplexes **2** alleine, für niedrige ($k \ll 1/\tau_1$) die des nicht komplexierten Fluorens **1** alleine beobachtet werden sollte. *Figur 4* zeigt den Vergleich der bei 133 K beobachteten Fluoreszenz mit einer als Superposition der bei 103 K und 173 K gemessenen und **1** bzw. **2** alleine zugeordneten Fluoreszenzspektren konstruierten Kurve. Die gute Übereinstimmung stützt das hier vorgeschlagene Modell. Die dargestellte

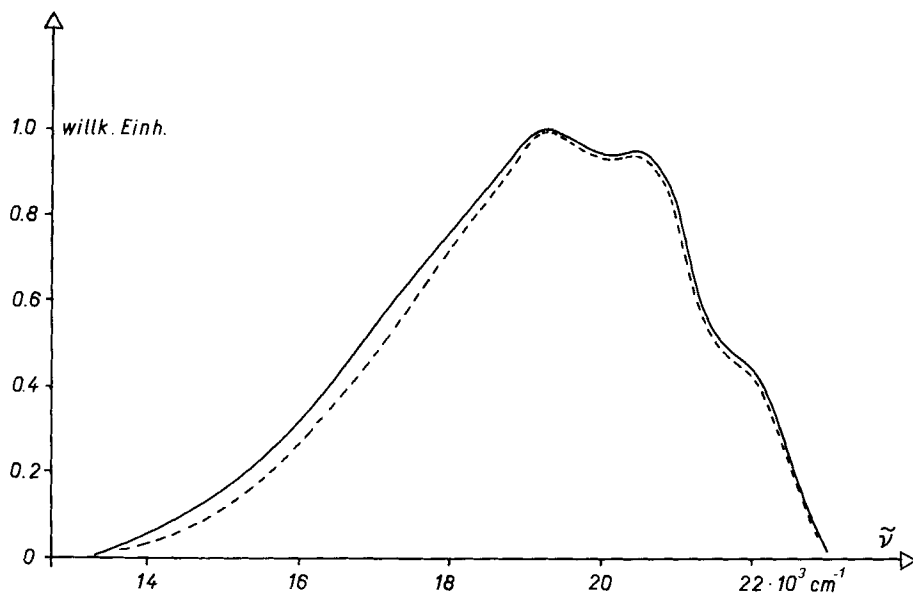


Fig. 4. Vergleich einer Fluoreszenzbande von Fluorenon in Äthanol mit einer superponierten Bande
 ----- experimentelles Fluoreszenzspektrum für $T = 133\text{ K}$
 ——— Addition von $J_1(\tilde{\nu}, 103\text{ K})$ und $J_2(\tilde{\nu}, 173\text{ K})$ im Verhältnis 1,46:1

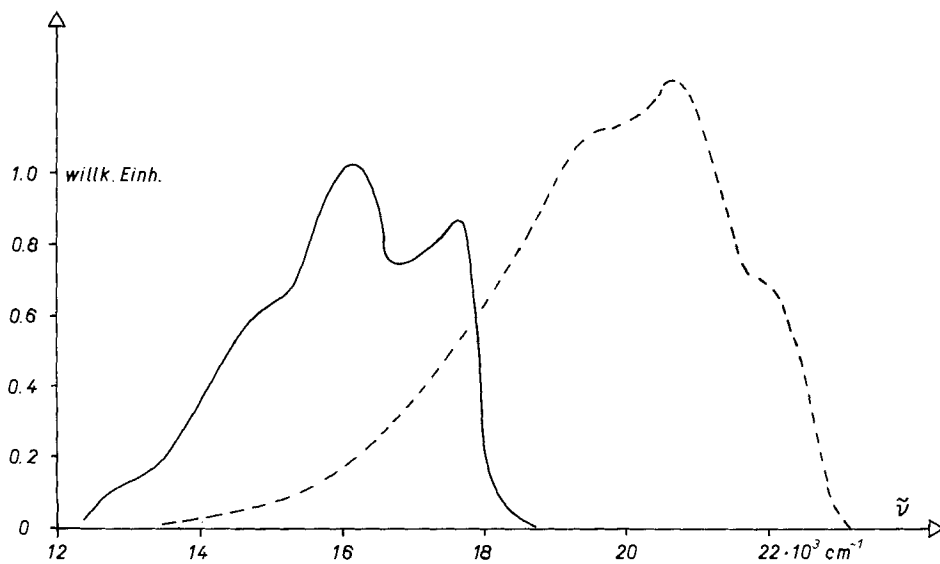


Fig. 5. Phosphoreszenz- und Fluoreszenzspektrum von Fluorenon in Äthanol ($c = 1,3 \cdot 10^{-3}\text{ M}$, $T = 103\text{ K}$)
 ——— Phosphoreszenz ----- Fluoreszenz

Überlagerung entspricht einer Addition von J_1 und J_2 im Verhältnis 1,46:1. Dieses Verhältnis ist nach (7) gleich $\Phi_1/\Phi_2 \cdot k \cdot \tau_1$, kann jedoch nicht weiter diskutiert werden, solange die Einzelquantenausbeuten und die Fluoreszenzlebensdauer τ_1 nicht bekannt sind.

3. Phosphoreszenz. - Bei Anregung in der langwelligsten Absorptionsbande von Fluorenon in den Lösungsmitteln Äthanol und EPA (Diäthyläther/2-Methylbutan/Äthanol (99,5%) 5:5:2) wird bei tiefen Temperaturen (Äthanol: $103 \leq T \leq 113$ K, EPA: $T = 77$ K) eine schwache Phosphoreszenz im Bereich $12\,000 \leq \tilde{\nu} \leq 19\,000$ cm^{-1} beobachtet (Fig. 5). Ihre Lebensdauer beträgt rund 1 ms, die Quantenausbeute in Äthanol bei 103 K ist $\Phi_p = (3,1 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}$, das Phosphoreszenzmaximum liegt bei $16\,200$ cm^{-1} . Da das Phosphoreszenzanregungsspektrum gut mit dem Fluoreszenzanregungsspektrum (Anregungsbereich $33\,000 \leq \tilde{\nu} \leq 22\,500$ cm^{-1} , Nachweis bei $16\,200$ bzw. $20\,600$ cm^{-1}) und mit dem Absorptionsspektrum übereinstimmt, sind Fremdstoffen als Ursache der Phosphoreszenz auszuschliessen. In Tabelle 2 sind unsere Befunde zur Phosphoreszenz Literaturangaben gegenübergestellt. Gute Übereinstimmung wird mit den Daten von Yang [9] gefunden. Das Fehlen einer Progression der Carbonyl-Streckschwingung im Phosphoreszenzspektrum (≈ 1715 cm^{-1}) weist auf $\pi\pi^*$ -Charakter des tiefsten Triplettzustands hin, wie es auch aus dem $\pi\pi^*$ -Charakter des tiefsten angeregten Singulettzustands [5] [6] erwartet wird. Dagegen scheint die kurze Lebensdauer von Millisekunden für eine $\pi\pi^*$ -Phosphoreszenz eines aromatischen Ketons ungewöhnlich. Berechnet man jedoch nach $\tau_{p0} = (\Phi_T/\Phi_p) \cdot \tau_p$ [12] und der Triplettquantenausbeute $\Phi_T = 0,93$ [13] aus unseren Daten (Tab. 2) die strahlungsmässige Lebensdauer τ_{p0} , so erhält man $\tau_{p0} \approx 40$ s, einen Wert, der Phosphoreszenz aus einem $\pi\pi^*$ -Zustand durchaus entspricht [14]. Offenbar wird für Fluorenon die Phosphoreszenz durch einen relativ raschen strahlungslosen Desaktivierungsprozess stark konkurrenziert.

Tabelle 2. Befunde zur Phosphoreszenz von Fluorenon und Vergleich mit Literaturangaben

Lösungsmittel	T[K]	$\tilde{\nu}_{00}$ [cm^{-1}]	$\tilde{\nu}_{\text{max}}$ [cm^{-1}]	τ_p [ms]	Φ_p	Ref.
Methylcyclohexan/ Isopentan	77	18700				[7]
EPA	77		17700	2		[9]
Äthanol/Methanol 4:1	77	21900 17500 ^{a)} 17800 ^{a)}	20700			[8] [2] [4]
Äthanol	103	17600	16200	$1,33 \pm 0,05$	$(3,1 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}$	diese Arbeit
	104	17600	16200	$1,21 \pm 0,05$		
	108	17600	16200	$0,88 \pm 0,10$		
	113	17600	16200	$0,36 \pm 0,14$		
EPA	77	17600	16200	$1,9 \pm 0,1$		diese Arbeit

a) Geschätzt.

4. Experimenteller Teil. - Absorptionsspektren wurden mit einem *Unicam SP 800 P* Spektralphotometer, Lumineszenzspektren und Phosphoreszenzlebensdauern mit einem in [15] beschriebenen Phosphoroskop gemessen. Als Anregungslichtquelle am Phosphoroskop diente neu eine *Osram XBO 1600* Xenonlampe in Verbindung mit einem in diesem Institut entwickelten Gittermonochromator. Als Detektor wurde ein rotempfindlicher *RCA* Photomultiplier Typ C 31034 verwendet. Alle Lumineszenzspektren wurden bezüglich der spektralen Empfindlichkeit des Nachweissystems korrigiert. Für Fluoreszenzmessungen wurde Anregungslicht von $\tilde{\nu} = 25500 \text{ cm}^{-1}$ (Bandbreite 2 nm), für Phosphoreszenzmessungen Licht von $\tilde{\nu} = 25000 \text{ cm}^{-1}$ (Bandbreite 10 nm) gewählt. Der Nachweis erfolgte bei einer Bandbreite von 2 nm bzw. 8 nm. Für die Anregungsspektren wurde das Anregungslicht kontinuierlich innerhalb der im Text angegebenen Grenzen variiert. Fluoreszenz- und Phosphoreszenzquantenausbeuten wurden relativ zur bekannten Fluoreszenzquantenausbeute von Perylen in Äthanol ($\Phi_F = 0,87$, $T = 298 \text{ K}$ [12]) bestimmt. Alle Lösungen wurden durch mehrere Frier-Tau-Pump-Zyklen entgast und in abgeschmolzenen *Suprasil*-Fluoreszenzküvetten eingesetzt. 9-Fluorenon (*N.D.B.*, 99,99%) wurde ohne weitere Reinigung verwendet. Es wurden nur spektralreine Lösungsmittel (*Merck*) benutzt. Sie wurden vor der Anwendung auf Eigenlumineszenz (Anregung bei 25000 cm^{-1}) geprüft.

C. H. dankt Herrn Prof. *H. Fischer* für seine Hilfe bei der Verfassung des Manuskripts und Mitarbeitern dieses Instituts für wertvolle Anregungen.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *A. Kuboyama*, Bull. chem. Soc. Japan 37, 1540 (1964).
- [2] *K. Yoshihara & D. R. Kearns*, J. chem. Physics 45, 1991 (1966).
- [3] *W. Liptay, H. Weisenberger, F. Tiemann, W. Eberlein & G. Konopka*, Z. Naturforsch. 23a, 377 (1968).
- [4] *R. Zwarich & A. Bree*, J. Molecular Spectrosc. 52, 329 (1974).
- [5] *T. F. Hunter*, Trans. Farad. Soc. 66, 300 (1970).
- [6] *J. Dehler & K. Fritz*, Tetrahedron Letters 1969, 2157.
- [7] *W. G. Herkstroeter, A. A. Lamola & G. S. Hammond*, J. Amer. chem. Soc. 86, 4537 (1964).
- [8] *A. Heller & E. Wasserman*, J. chem. Physics 42, 949 (1965).
- [9] *N. C. Yang*, Pure appl. Chemistry 9, 591 (1964).
- [10] *E. Lippert*, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 61, 962 (1957).
- [11] *Landolt-Börnstein*, Zahlenwerte und Funktionen, Vol. II, 6, 8, Springer Verlag.
- [12] *C. A. Parker*, Photoluminescence of Solutions, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, Oxford 1968.
- [13] *F. Wilkinson*, in 'Organic Molecular Photophysics', Vol. 2. Editor: *J. B. Birks*, Wiley-Interscience, New York, London 1975.
- [14] *S. P. McGlynn, T. Azumi & M. Kinoshita*, 'Molecular Spectroscopy of the Triplet State', Prentice-Hall, New Jersey 1969.
- [15] *J. Spichtig, H. Bulska & H. Labhart*, Chem. Physics 15, 279 (1976).