

Über die ungewöhnliche Lumineszenz von Michlers Keton*

Von

W. Klöpffer und G. Kaufmann

Aus dem Battelle-Institut e.V., Frankfurt am Main, Bundesrepublik
Deutschland

Mit 11 Abbildungen

(Eingegangen am 26. Juni 1972)

On the Anomalous Luminescence of Michler's Ketone

The spectral position of the phosphorescence depends on the excitation wavelength in solid solutions of *Michler's ketone* in ethanol, 2-methyltetrahydrofuran and methylcyclohexane at 77 °K. Two decay times are observed, the longer one prevailing at long wavelength excitation. Two fluorescence emissions have been detected in solid ethanol solution. The absorption and luminescence excitation spectra depend strongly on solvent polarity. Several possible explanations are proposed to account for these observations, including true and apparent deviations from *Kasha's rule*.

Die spektrale Lage der Phosphoreszenz von *Michlers Keton* hängt in fester Lösung in Äthanol, 2-Methyltetrahydrofuran und Methylcyclohexan bei 77 °K von der Anregungswellenlänge ab. Es wurden zwei Abklingdauern gemessen, wobei die längere bei langwelliger Anregung vorherrscht. In fester Äthanollösung wurden zwei Fluoreszenzen beobachtet. Die Absorptions- und Lumineszenzanregungsspektren hängen stark von der Polarität des Lösungsmittels ab. Es werden mehrere Erklärungsmöglichkeiten für diese Beobachtungen diskutiert, die echte und scheinbare Abweichungen von *Kashas Regel* darstellen.

Bei spektroskopischen Untersuchungen an *Michlers Keton* beobachteten wir, daß die spektrale Lage der Phosphoreszenz in fester Lösung von der Anregungswellenlänge abhängt.

Abb. 1 zeigt drei Phosphoreszenzspektren von *Michlers Keton* in 2-Methyltetrahydrofuran (*MTHF*), einem glasig erstarrenden Lösungsmittel. Mit abnehmender Anregungswellenlänge verschiebt sich die Phosphoreszenzbande nach kürzeren Wellen, und zwar tritt die Ver-

* Vorgetragen anlässlich der Tagung zur Feier des 75jährigen Bestehens des Vereins Österreichischer Chemiker in Wien, 17. bis 20. Mai 1972.

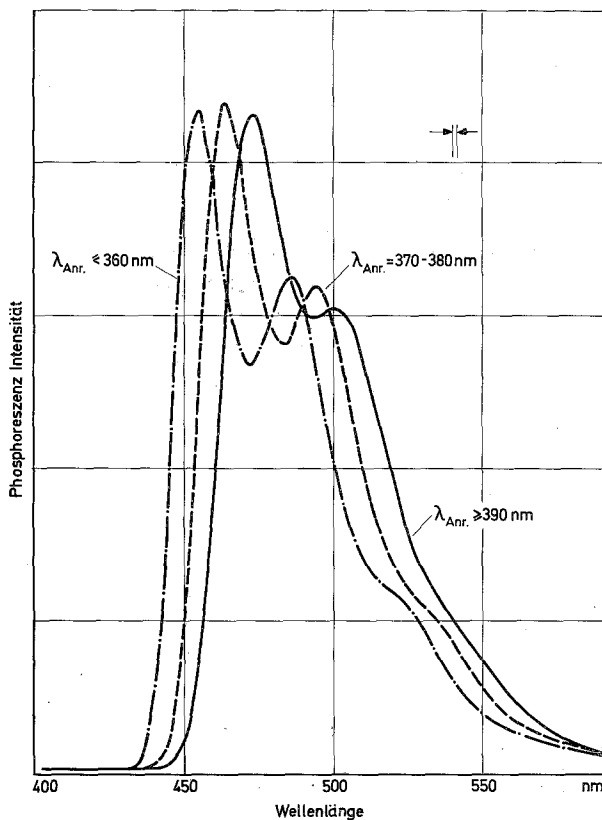
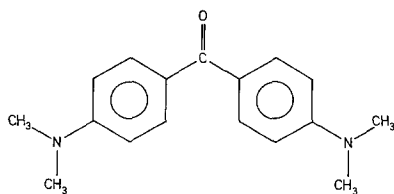


Abb. 1. Phosphoreszenzspektren von *Michlers Keton*, 10^{-3} m in *MTHF* bei 77°K ; spektrale Anregungsspaltbreite 10—15 nm; Emissionsspaltbreite und Anregungswellenlängen sind im Bild eingezeichnet



4,4'-Bis [dimethylamino] benzophenon=
Michlers Keton

schiebung im Gebiet des ersten Absorptionsmaximums im UV auf (vgl. Abb. 7). Dieser Effekt überrascht, weil nach *Kashas* Regel² sowohl die Fluoreszenz wie auch die Phosphoreszenz von der Anregungswellen-

länge unabhängig sein sollten. Diese Regel ergibt sich aus der Tatsache, daß die intramolekularen Desaktivierungsprozesse ($S_n \rightarrow S_1$ und $T_n \rightarrow T_1$) fast immer um viele Größenordnungen schneller verlaufen als die strahlenden Prozesse, nämlich die Fluoreszenz ($S_1 \rightarrow S_0$), die mit etwa 1 bis

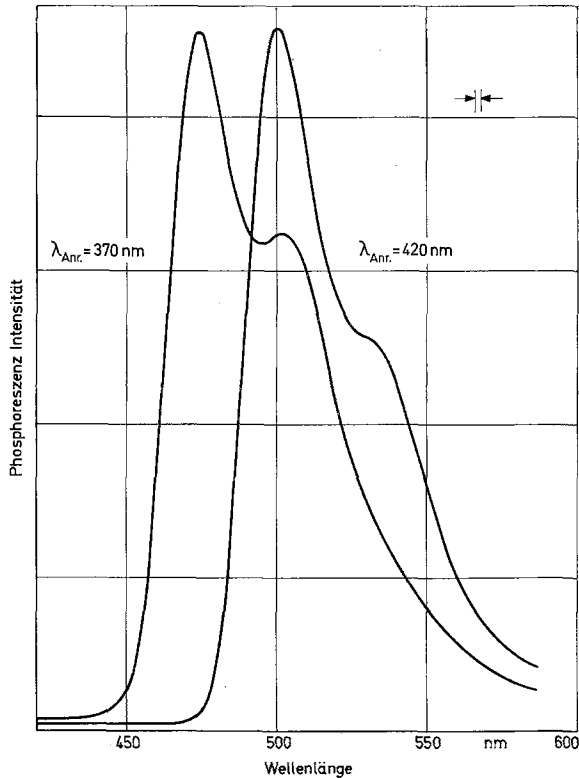


Abb. 2. Phosphoreszenzspektren von *Michlers* Keton, 10^{-3} m in Äthanol bei 77°K ; Anregungsspalt 12 nm

100 ns abklingt, und die Phosphoreszenz ($T_1 \rightarrow S_0$), deren Abklingzeit meist zwischen 1 ms und 10 s liegt.

Die Verschiebung der Phosphoreszenzbande mit der Anregungswellenlänge wurde auch in anderen glasig erstarrenden Lösungsmitteln beobachtet, nämlich in Äthanol und Methylcyclohexan (*MCH*). Abb. 2 zeigt die zwei Phosphoreszenzbanden, die bei langwelliger bzw. kurzwelliger Anregung in Äthanol auftreten. Zwischen diesen Extremen beobachtet man Überlagerungen der beiden Spektren, so daß der Eindruck einer kontinuierlichen Verschiebung entsteht, wie schon aus Abb. 1 an den Spektren in *MTHF* ersichtlich ist.

Ähnlich liegen die Verhältnisse in *MCH* (Abb. 3), jedoch ist die Quantenausbeute kleiner, was schon daraus hervorgeht, daß bei diesen Aufnahmen eine größere Spaltbreite erforderlich war. Zusammenfassend kann man sagen, daß die Phosphoreszenz in allen untersuchten Lösungsmitteln, nämlich in Äthanol, Isopropylalkohol (der wegen der geringen

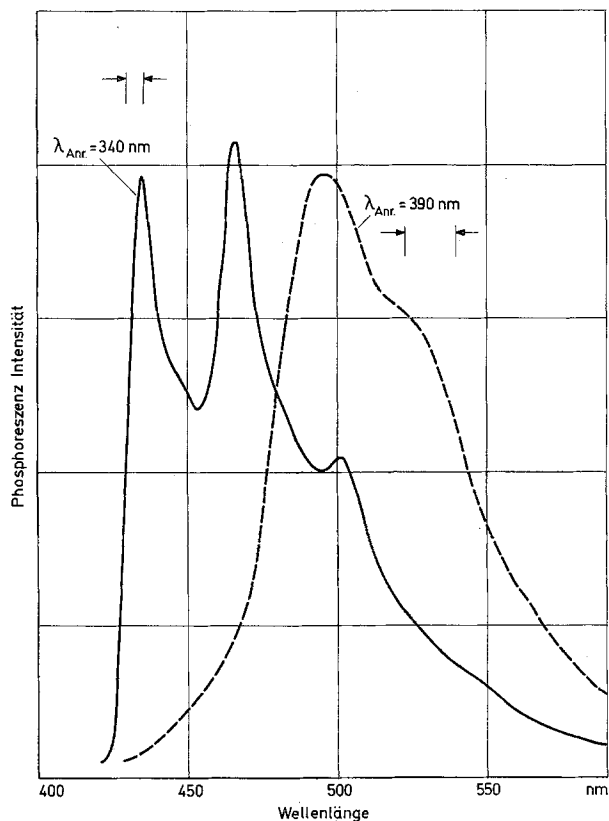


Abb. 3. Phosphoreszenzspektren von *Michlers Keton*, $10^{-3}m$ in Methylcyclohexan bei $77^{\circ}K$; Anregungsspalts 40 nm (---) bzw. 23 nm (—)

Unterschiede zu Äthanol hier nicht näher besprochen wird), *MTHF* und *MCH*, aus zwei Banden besteht, deren relative Intensität von der Anregungswellenlänge abhängt.

Weiterhin wurden in Äthanol zwei Fluoreszenzen beobachtet. Die Spektren (Abb. 4) sind zum besseren Vergleich der Intensitäten auf Quantengleichheit korrigiert und über der Wellenzahl aufgetragen. Die Flächen unter den Kurven entsprechen daher den relativen Fluoreszenz-

intensitäten. Auch hier beobachtet man wieder eine starke Wellenlängenabhängigkeit: Bei langwelliger Anregung tritt eine relativ starke Fluoreszenz auf, bei kurzwelliger Anregung eine spektral verschobene Fluoreszenz, die wesentlich schwächer ist als die Phosphoreszenz. In *MTHF*-

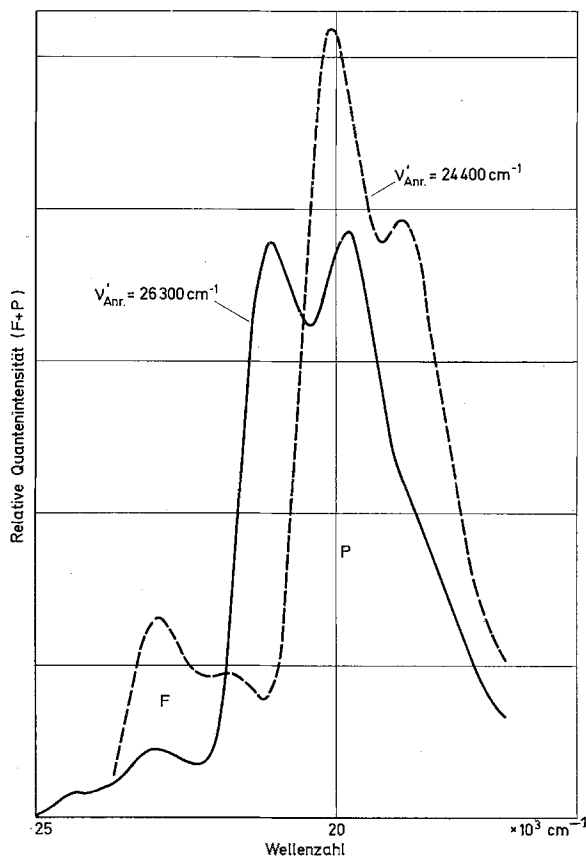


Abb. 4. Gesamtlumineszenz (Fluoreszenz + Phosphoreszenz), 10^{-3} m in Äthanol bei 77 °K; Anregungsspaltbreite 3 nm, Emissionsspaltbreite 2 nm

Lösung (Abb. 5) tritt nur eine Fluoreszenz auf, die bei kurzwelliger Anregung stark geschwächt wird. In beiden Lösungsmitteln geht die Veränderung des Fluoreszenzspektrums mit der des Phosphoreszenzspektrums Hand in Hand.

Einen Einblick in die Anregungszustände von *Michlers* Keton, über die die Emissionen zustande kommen, vermitteln die Anregungsspektren der Phosphoreszenz und der Fluoreszenz. Diese sind, abgesehen von

gerätebedingten Korrekturen, identisch mit den Absorptionsspektren, soweit die Absorption zu Anregungszuständen führt, über die die jeweilige Emission zustande kommt.

In Abb. 6 sind die Anregungsspektren in Äthanol dargestellt. Die gestrichelte Kurve gibt das Anregungsspektrum der langwelligen

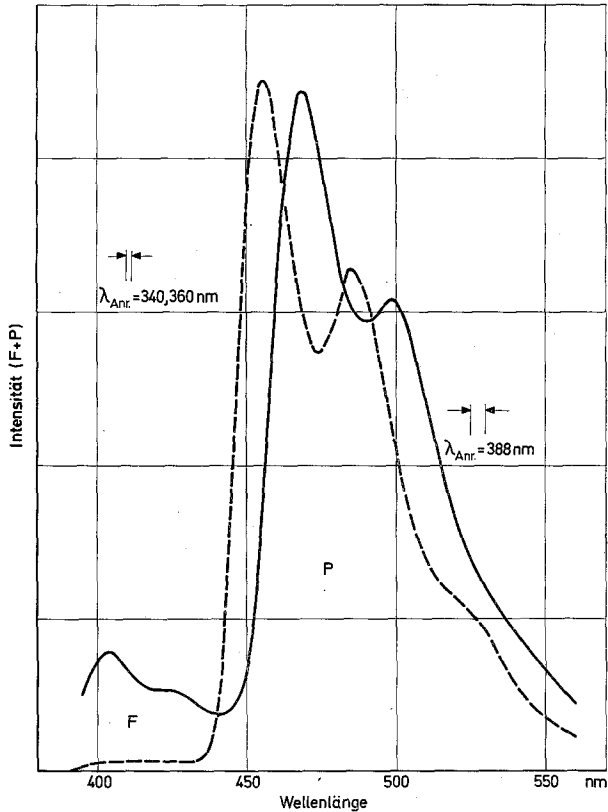


Abb. 5. Gesamtlumineszenz, $10^{-3}m$ in Methyltetrahydrofuran bei $77^\circ K$

Phosphoreszenz und Fluoreszenz wieder, die ausgezogene Kurve das der kurzwelligeren Phosphoreszenz. Der einzige auffallende Unterschied zwischen den beiden Kurven ist die langwellige Schulter bei etwa 410 nm, die offenbar der Anregung in einen Singulettzustand entspricht, über den die langwellige Fluoreszenz und Phosphoreszenz gespeist werden. Die Schulter liegt etwa spiegelbildlich zur langwelligeren Fluoreszenz, während das Anregungsmaximum etwa der schwachen kürzerwelligeren Fluoreszenz entspricht. Die Anregungsspektren hängen sehr stark von

der Polarität des Lösungsmittels ab, was durch die Untersuchungen von *Porter* und *Suppan*³ von den Absorptionsspektren bei Zimmertemperatur bekannt ist. Um dies zu illustrieren, sind in Abb. 7 die Anregungsspektren der kurzwelligen Phosphoreszenz in den Lösungsmitteln Äthanol, *MTHF* und *MCH* dargestellt. Man erkennt eine deutliche

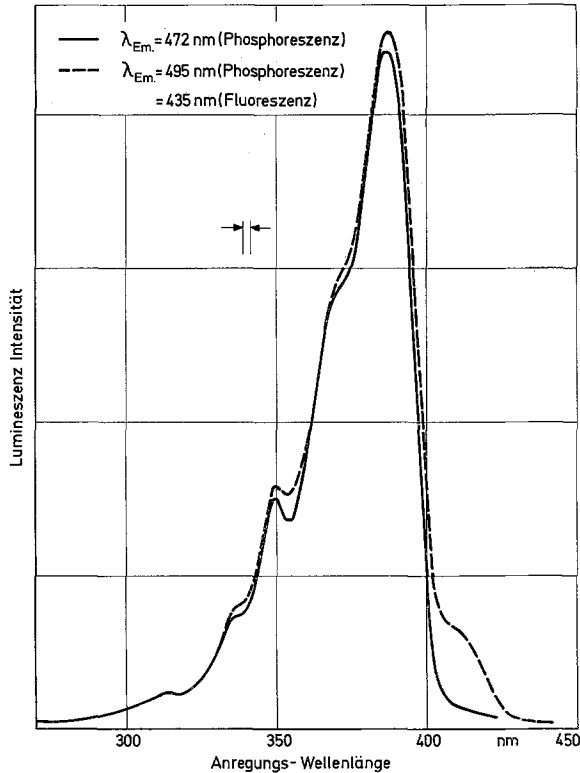


Abb. 6. Anregungsspektren von *Michlers* Keton, 10^{-5} m in Äthanol bei $77 \text{ }^\circ\text{K}$; Anregungsspaltbreite eingezeichnet

bathochrome Verschiebung mit steigender Polarität des Lösungsmittels: In *MCH* liegt das Maximum bei 347 nm , in *MTHF* bei 369 nm und in Äthanol bei 388 nm . Diese Verschiebung entspricht der bei Zimmertemperatur in den Absorptionsspektren beobachteten (Abb. 8).

Der wesentliche Unterschied zwischen den Absorptionsspektren und den Anregungsspektren besteht darin, daß die Banden breiter und die Maxima kurzwellig verschoben sind. Die Ringe in den Kurven geben zum Vergleich die Position der Maxima in den Anregungsspektren an.

Porter und Suppan³ interpretierten diese Banden auf Grund ihrer Lösungsmittelabhängigkeit als intramolekulare Charge-Transfer-Bande, wobei die Dimethylaminogruppen als Donatoren wirken. Die Spektren unterscheiden sich dadurch stark von dem Spektrum des Grundkörpers Benzophenon, das über 300 nm nur eine schwache $n\pi^*$ -Bande aufweist.

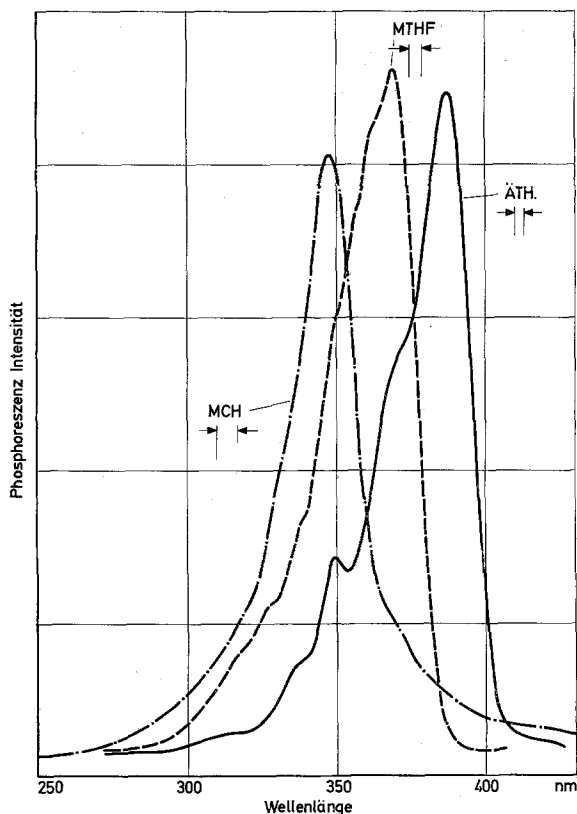


Abb. 7. Phosphoreszenz-Anregungsspektren von *Michlers Keton*, $10^{-5}m$ bei $77^\circ K$, Emissionswellenlänge (spektrale Spaltbreite) 454 (4) in *MTHF*, 470 (3) in *Äthanol* und 467 (7) nm in *MCH*; Anregungsspaltbreiten sind eingezeichnet

Zu den Anomalien der Lumineszenz ist noch zu sagen, daß auch zwei Phosphoreszenzabklingzeiten gemessen werden. Abb. 9 zeigt wiederum am Beispiel der Äthanollösung, daß bei langwelliger Anregung nur eine einzige Lebensdauer gemessen wird, die ungefähr 0,4 s beträgt, bei kurzwelliger Anregung hingegen zwei Lebensdauern, wobei die längere der bereits genannten entspricht und die kürzere etwa 0,1 s beträgt.

Ähnlich liegen die Verhältnisse in den anderen Lösungsmitteln. Aus den Abklingzeiten kann mit Sicherheit geschlossen werden, daß die phosphoreszierenden Zustände keine reinen $n\pi^*$ -Zustände sind, da deren Lebensdauer bei aromatischen Ketonen erfahrungsgemäß nur wenige Millisekunden beträgt. Aus Tab. 1, in der die gemessenen Abklingzeiten

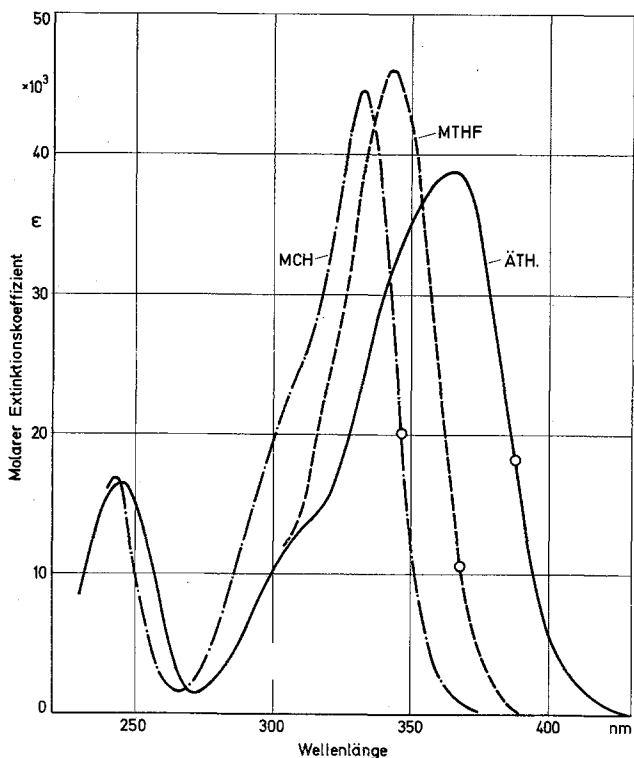


Abb. 8. Absorptionsspektren bei Zimmertemperatur; die Kreise bezeichnen die Lage der Anregungsmaxima (aus Abb. 7)

und die entsprechenden spektralen Daten zusammengefaßt sind, ist zu ersehen, daß der jeweiligen kurzwelligen Phosphoreszenz eine Abklingzeit von 0,05 bis 0,1 s entspricht, der langwelligen hingegen Werte von 0,4 bis 0,6 s. Bei Anregung kurzwellig vom Anregungsmaximum werden immer zwei Abklingzeiten gemessen.

Alle beobachteten Effekte, die in Tab. 1 zusammengefaßt sind, lassen sich mit einem einfachen Termschema (*Jablonski*-Schema) nicht erklären. Die Möglichkeit eines trivialen Verunreinigungseffekts wurde durch sorgfältige Zonenreinigung und chromatographische Reinheitsprüfung ausgeschlossen.

Es ergibt sich also die Frage, ob wir es mit einer echten oder nur mit einer scheinbaren Abweichung von *Kashas* Regel zu tun haben. Wir wollen zunächst den ersten Fall diskutieren. In Abb. 10 ist ein Term-schemata für das Keton in äthanolischer Lösung dargestellt. Voraussetzung

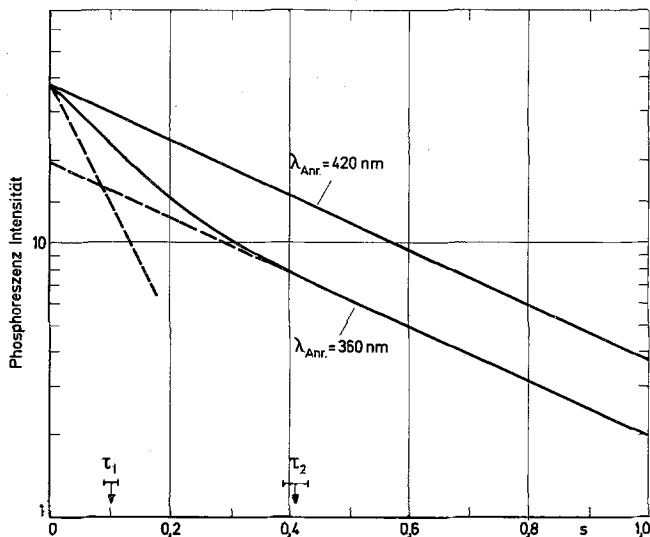


Abb. 9. Phosphoreszenzabklingkurven, gemessen in Äthanol bei 77 °K; mittlere Schwankung der beiden Abklingzeiten (τ) eingezeichnet

Tabelle 1. Spektroskopische Daten für *Michlers* Keton bei 77 °K

	Äthanol		Methyltetrahydrofuran		Methylcyclohexan	
	k	l	k	l	k	l
Phosphoreszenz (O—O) nm	473	500	455	471	435	≈ 495
Fluoreszenz (O—O) nm	410	436		404		≈ 430—440
Phosphoreszenz- Abklingdauer ^a s	0,1 ± 0,01	0,41 ± 0,02	0,09 ± 0,02	0,55 ± 0,07	0,05 ± 0,01	0,42 ± 0,04

k, l: charakterisch für Anregung kurz- bzw. langwellig vom Anregungsmaximum.

^a Literaturwerte: 0,106 s (Isopropylalkohol)³; 0,48 s (Methanol)⁶; 0,21 s (Äther/Äthanol)⁷; 0,041 s (Cyclohexan)³; 0,022 + 0,043 s (Methylpentan)⁷.

für diese Betrachtungsweise ist, daß alle Moleküle in Hinblick auf ihre elektronischen Energieniveaus identisch sind. Wenn dies der Fall ist, müssen wir postulieren, daß die beiden ersten angeregten Singulett-niveaus mit den beiden niedrigsten Triplets selektiv durch Interkombination (intersystem crossing) verknüpft sind. Die Phosphoreszenz würde dann von den beiden Triplets T_1 und T_1' aus erfolgen, die Fluoreszenz von S_1 und S_1' aus. Mit diesem Schema kann man die

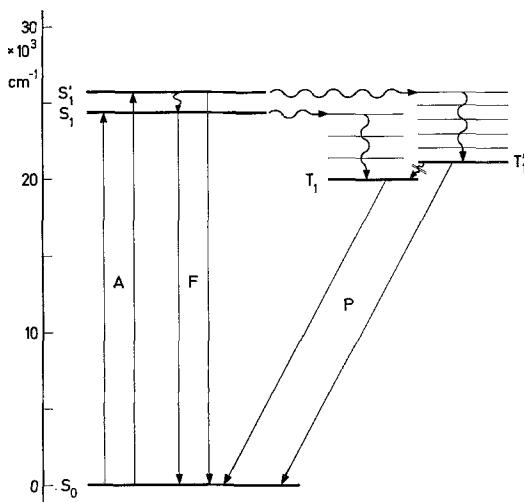


Abb. 10. Termschema für eine Art *Michlers*-Keton-Moleküle; Wellenzahlen für Äthanol als Lösungsmittel. Waagerechte Wellenlinien: Interkombination (intersystem crossing), senkrechte Wellenlinien: interne Konversion; S = Singulett, T = Triplett

beobachteten Effekte qualitativ erklären. Schwer verständlich bleibt, warum die interne Konversion von T_1' zu T_1 so streng verboten ist. Interne Konversion ist in der Regel ein äußerst schneller Vorgang, während er hier so langsam ablaufen sollte, daß die langsame Phosphoreszenz von T_1' ($\tau \approx 0,1$ s) mit ihm wirksam konkurrieren kann. Auch wenn der Bildung von T_1' eine schnell verlaufende Umlagerung des Moleküls von S_1' aus vorausgehen sollte, ist nicht erklärlich, warum diese im langlebigen Triplettzustand nicht wieder in umgekehrter Richtung verläuft.

Die zweite Erklärungsmöglichkeit (Termschema in Abb. 11) setzt zumindest zwei in bezug auf das Energieniveau deutlich unterschiedliche Arten von *Michlers*-Keton-Molekülen voraus. In diesem Fall liegt keine echte Abweichung von *Kashas* Regel vor, da die beiden Molekülarten ja voneinander unabhängig sind und schon im Grundzustand verschiedene

Species darstellen. Leicht verständlich ist auch diese Deutung nicht, denn wir haben beobachtet, daß kurzweilig vom Anregungsmaximum alle Spektren, die Intensitätsverhältnisse von Fluoreszenz zu Phosphoreszenz und die Phosphoreszenzabklingkurven von der Anregungswellenlänge unabhängig werden. Es müßten also beide Molekülarten gleichmäßig angeregt werden, was wiederum nur bei gleichen Absorptionsspektren zu erwarten ist.

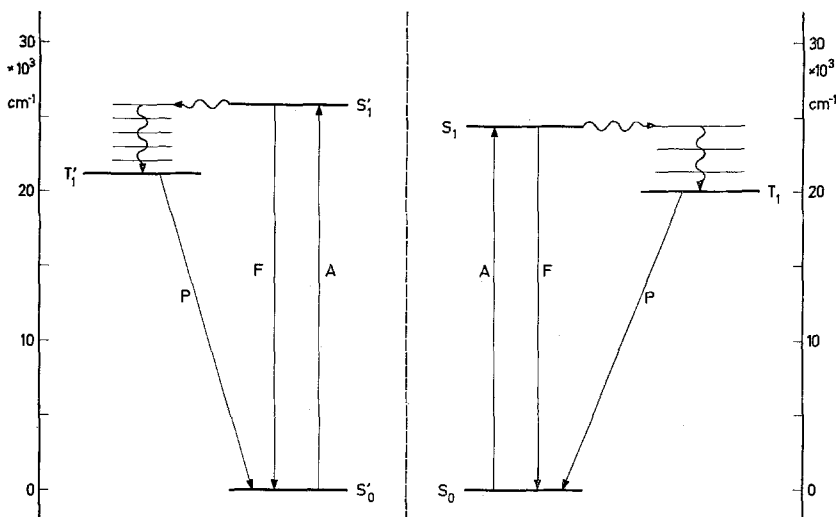


Abb. 11. Termschema für zwei Arten *Michlers*-Keton-Moleküle; sonst wie in Abb. 10

Als Ursache für das Auftreten von zwei Molekülarten könnte man an unterschiedliche Konformationen denken, denn *Michlers* Keton ist infolge der sterischen Hinderung durch die ortho-Wasserstoffatome zweifellos nicht eben gebaut. Ferner haben *Callis* und *Wilson*⁴, die ähnliche Beobachtungen an *Michlers* Keton in Lösungsmittelgemischen machten, kürzlich vorgeschlagen, daß H-Brückenassoziate mit Alkoholkolekülen für die beobachteten Effekte verantwortlich sind. Am ehesten könnte diese Erklärung für die langwellige Phosphoreszenz in *MCH* zutreffen, die in der spektralen Lage und Lebensdauer mit der langwelligeren Phosphoreszenz in Äthanol gut übereinstimmt. Die spurenweise Anwesenheit von Alkoholen in den durch Destillation gereinigten Lösungsmitteln kann nicht ausgeschlossen werden. Im Falle des *MTHF*, wo Protonen-Akzeptorgruppen in großem Überschuß vorhanden sind, ist nicht verständlich, warum sich Alkoholspuren selektiv an die *Michlers*-Keton-Moleküle anlagern sollten. Dazu kommt noch, daß in *MTHF* die

Effekte mit der relativ hohen Konzentration von 10^{-2} Mol/l in gleicher Intensität wie bei stärker verdünnten Lösungen beobachtet werden.

Es muß weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben, welche Interpretation unserer Versuchsergebnisse zutrifft. Besonders wichtig ist die Beantwortung der Frage, welche elektronischen Anregungszustände im Singulett- und Triplettssystem zu den Lumineszenzen Anlaß geben und wie sie vom Lösungsmittel abhängen.

Experimenteller Teil

Alle Lumineszenzspektren wurden mit einem Spektrofluorimeter (Hitachi-Perkin-Elmer MPF 2 A) mit zwei Gittermonochromatoren und Phosphoreszenzzusatz aufgenommen. Die Anregung erfolgt bei diesem Gerät durch eine 150-W-Xenonlampe, die Registrierung durch einen R-136-Sekundärelektronenvervielfacher und Schreiber. *Michlers* Keton wurde durch Umkristallisation aus Äthanol und durch Zonenschmelzen mit einem von *Fischer*⁵ entwickelten Gerät gereinigt (Schmp. 175 °C). Als Lösungsmittel dienten die reinsten Handelsprodukte, die zudem durch Destillation bis zum Verschwinden der Lumineszenz gereinigt wurden. Zur Messung der Abklingzeit wurde an das Spektrofluorimeter ein Oszilloskop mit Polaroid-Aufsatz angeschlossen und das Anregungslicht mit Hilfe des eingebauten Magnetverschlusses abgeschaltet. Die Auswertung erfolgte durch Übertragung der photographierten Abklingkurven auf halblogarithmisches Papier.

Literatur

- ¹ *W. Klöpffer*, Chem. Phys. Letters **11**, 482 (1971).
- ² *M. Kasha*, Discussions Faraday Soc. **9**, 14 (1950).
- ³ *G. Porter* und *P. Suppan*, Trans. Faraday Soc. **61**, 1664 (1965).
- ⁴ *P. R. Callis* und *R. W. Wilson*, Chem. Phys. Letters **13**, 417 (1972).
- ⁵ *D. Fischer*, Dissertation, Stuttgart 1971.
- ⁶ *V. A. Borgman*, *I. A. Zhmyreva*, *V. V. Zelinskii* und *V. P. Kolobkhov*, Dokl. Akad. Nauk SSSR **131**, 781 (1960); Engl. Übersetzung: Sov. Phys. Dokl. **5**, 324 (1960).
- ⁷ *R. N. Griffin*, Photochem. Photobiol. **7**, 159 (1968).