

POLARISATION DER ABSORPTIONS- UND LUMINESZENZÜBERGANGE
IN AROMATISCHEN KETONEN MIT LANGWELLIGER $n \rightarrow \pi^*$ -BANDE

Von Friedrich Dörr und Jürgen Dehler
Physikalisch-Chemisches Institut der
Technischen Hochschule München

(Received 2 December 1964)

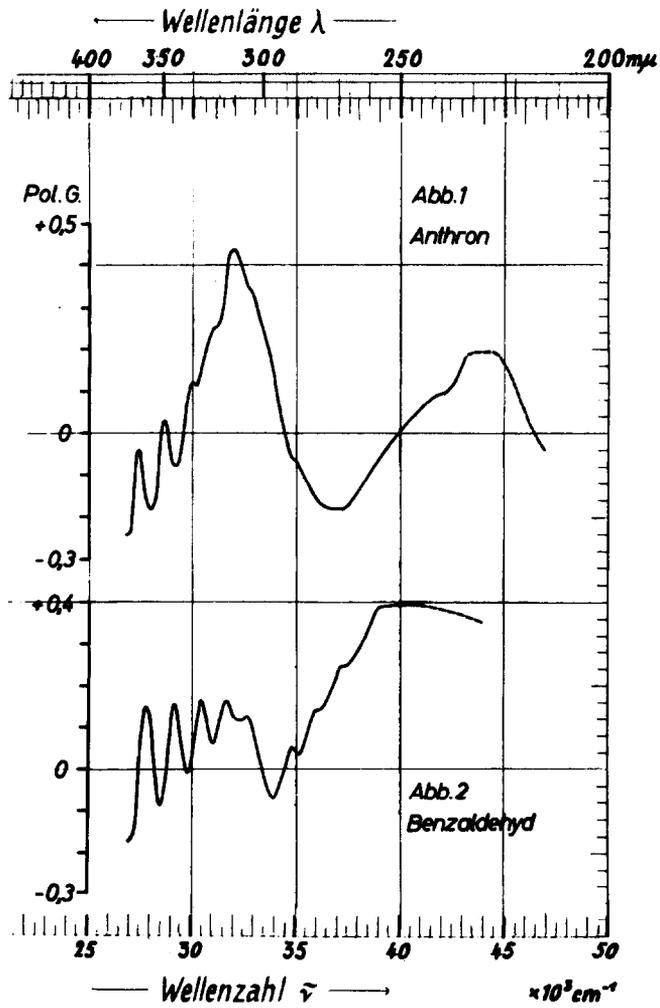
In einer kürzlich erschienenen Arbeit von Krishna (1) wird der Polarisationsgrad der $\pi^* \rightarrow n$ -Phosphoreszenz ($T_1 \rightarrow S_0$ -Übergang) von Acetophenon, Benzophenon und Anthron mitgeteilt und zur Klassifizierung der verschiedenen Absorptionsübergänge benutzt. Bei ähnlichen Messungen an diesen und an verwandten Verbindungen kamen wir mit höherer spektraler Auflösung zu teilweise anderen Ergebnissen, die im folgenden kurz dargelegt werden. Eine ausführlichere Beschreibung wird an anderer Stelle gegeben werden.

Experimentelles

Die Messungen wurden an 10^{-2} molaren Lösungen in 96%-Äthanol bei 90°K vorgenommen. Die relativ hohe Konzentration war wegen der geringen Extinktion der $n \rightarrow \pi^*$ -Banden nötig. Vergleich mit 10^{-3} molaren Lösungen ergab im Bereich der intensiveren $\pi \rightarrow \pi^*$ -Banden völlige Übereinstimmung, sodaß Konzentrationseffekte vernachlässigbar sind. Anthron, das in Äthanol enolisiert, lieferte in 2-Methyl-Tetrahydrofuran die gleichen Ergebnisse; die Emission des Enolisierungsproduktes stört also nicht. Es wurde eine neu entwickelte Apparatur verwendet, die den Polarisationsgrad in Abhängigkeit von der Erreger- oder der Lumineszenzwellenlänge direkt registriert (2). Die Halbwertsbreiten von Anregungs- und Meßlicht betragen durchschnittlich 2 nm. Zur Definition und physikalischen Bedeutung des Lumineszenz-Polarisationsgrades siehe zum Beispiel (3).

ABB. 1 und 2

Absorptionpolarisationsspektrum von Anthron und Benzaldehyd



Ergebnisse

Bei festgehaltener Erregerwellenlänge ist der Polarisationsgrad innerhalb des Lumineszenzspektrums nahezu konstant. Werte, die nicht an der O-O-Bande der Lumineszenz gemessen wurden, gelten also auch für diese. Die Abb. 1 (Anthron) und 2 (Benzaldehyd) geben als Beispiel den Verlauf des Polarisationsgrades im Absorptionsspektrum bei Messung in der O-O-Bande der $\pi^* \rightarrow n$ -Phosphoreszenz wieder. Im Bereich der $n \rightarrow \pi^*$ -Absorptionsbande ist der Polarisationsgrad durch Schwingungen modifiziert. Die wesentlichen Werte sind in der Tab. 1 zusammengefaßt. Eingetragen ist der Polarisationsgrad der Lumineszenz (gemessen bei der Wellenlänge λ_L) bei selektiver Anregung in den O-O-Banden der verschiedenen Absorptionsübergänge.

TAB. 1

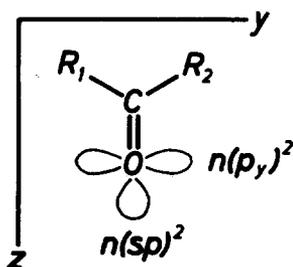
	λ_L nm	$n \rightarrow \pi^*$	1. $\pi \rightarrow \pi^*$	2. $\pi \rightarrow \pi^*$
Aceton	480	-0,15	---	---
Benzaldehyd	400	-0,17	-0,07	+0,39
Acetophenon	414	+0,07	-0,06	+0,28
Diacetylbenzol	432	+0,18	-0,09	+0,29
Benzophenon	414	+0,16	+0,23	-0,02
Anthron	398	-0,24	+0,44	-0,18
Fluorenon	490	+0,37	†)	+0,41

†) zwei Übergänge (L_b und L_a) überlagert

Die Absorptions- und Lumineszenzspektren der aufgeführten Verbindungen (außer Aceton) siehe zum Beispiel (4).

Diskussion

Es wird allgemein angenommen, daß durch die $n \rightarrow \pi^*$ -Absorption ($S_0 \rightarrow S_1$ -Übergang) ein Elektron aus der am ketosauerstoff lokalisierten $2p_y$ -Eigenfunktion in die niederste leere π -Bahn gehoben wird (5). Koordinaten vgl. Skizze.



Im Formaldehyd ist dieser Übergang verboten, wird aber durch eine Kipp-schwingung des Ketosauerstoffs senkrecht zur Molekelebene intensiviert. Das Übergangsmoment liegt dann parallel y (6). Der $S_0 \rightarrow T_1$ -Übergang im Formaldehyd ist dagegen parallel z polarisiert (7,8). Wenn für diese Übergänge die "lokale" Symmetrie maßgeblich ist, wie es Platt (9) für

den $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang zeigte, sollten sich die Beobachtungen am Formaldehyd in analoger Weise auch auf größere Ketone übertragen lassen.

Der stark positive Polarisationsgrad der Lumineszenz von Fluorenon (Tab. 1) sowohl relativ zur $n \rightarrow \pi^*$ -Absorption wie zur intensiven $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande bei 260 nm bestätigt diese Vermutung: Fluorenon ist unter den Verbindungen der Tab. 1 die einzige mit $\pi^* \rightarrow n$ -Fluoreszenz ($S_1 \rightarrow S_0$ -Emission). Dies wird aus dem Fehlen einer Lücke zwischen Absorptions- und Emissionsspektrum (4) sowie aus der Abklingzeit ($\ll 10^{-4}$ sec gegenüber $> 10^{-3}$ sec bei den übrigen Ketonen) geschlossen. Hier ist also die Emission parallel zur $n \rightarrow \pi^*$ - und zur intensiven $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande polarisiert. Diese aber ist nach Lage, Intensität und Form mit der B_b -Bande des Anthracens nahezu identisch (4), die in Längsrichtung der Molekel polarisiert ist. Aufgrund dieser Ähnlichkeit schließen wir, daß im Fluorenon die $n \rightarrow \pi^*$ -Bande und die Bande bei 260 nm in y -Richtung polarisiert sind.

Wenn man annimmt, daß auch beim Anthron die $n \rightarrow \pi^*$ -Bande parallel y polarisiert ist, muß die $T_1 \rightarrow S_0$ -Emission in z -Richtung liegen, da sie senkrecht zum $n \rightarrow \pi^*$ - und parallel zum in der Molekelebene liegenden 1. $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang bei 314 nm polarisiert ist (Abb. 1). Der 1. $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang ist somit parallel z , der 2. $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang parallel y polarisiert.

Diese Ergebnisse stehen mit den am Formaldehyd gewonnenen Vorstellungen in völliger Übereinstimmung. Dies trifft

Jedoch für die übrigen Ketone nicht mehr zu. Der Polarisationsgrad der $T_1 \rightarrow S_0$ -Phosphoreszenz relativ zum O-O-Übergang der $n \rightarrow \pi^*$ -Absorption nimmt nämlich in der Reihenfolge Anthron, Benzaldehyd, Aceton, Acetophenon, Benzophenon, Diacetylbenzol von -0,24 auf +0,18 zu. Dies kann auf folgende Weise erklärt werden: Durch Schwingungskopplung werden dem $S_1(n\pi)$ -Zustand höhere Singulettzustände beigemischt, die den $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergang erst erlaubt machen und ihm ihre Polarisationsrichtung aufprägen. Wenn diese verschiedene Symmetrie besitzen, sind in der $n \rightarrow \pi^*$ -Absorption mehrere Komponenten überlagert und der Polarisationsgrad erreicht nicht die Extremwerte +0,5 (für zueinander parallele) bzw. -0,33 (für senkrechte Übergänge). Ähnliche Betrachtungen lassen sich für die $T_1 \rightarrow S_0$ -Emission anstellen, die durch Beimischung höherer Singulettzustände zum $T_1(n\pi)$ -Zustand bzw. höherer Triplettzustände zum S_0 -Zustand infolge Spin-Bahn-Wechselwirkung zustande kommt. Im allgemeinen werden mehrere Zustände verschiedener Symmetrie beigemischt. Die $T_1 \rightarrow S_0$ -Phosphoreszenz setzt sich dann ebenfalls aus verschiedenen polarisierten Komponenten zusammen.

Es kann hier nicht entschieden werden, ob die $n \rightarrow \pi^*$ -Absorption oder die $T_1 \rightarrow S_0$ -Emission oder beide überlagert sind. Aus diesem Grunde kann auch die absolute Orientierung der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge nicht angegeben werden, solange keine genaueren Modellrechnungen vorliegen. Beim Benzophenon ist außerdem die sterische Hinderung der Phenylringe, beim Diacetylbenzol eine eventuelle Wechselwirkung der Carbonylgruppen zu berücksichtigen. Auf Deutungsversuche wird deshalb vorläufig verzichtet; die experimentellen Ergebnisse sollten aber als Grundlage für eine Zuordnung mitgeteilt werden.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für eine Sachbeihilfe, dem Hause Carl Zeiss für ein Stipendium und Herrn Professor Dr. Dr.h.c. G. Scheibe für die gewährte Förderung.

LITERATUR

- (1) V.G. Krishna, J. Mol. Spectr. 13, 296 (1964)
- (2) J. Dehler, F. Dörr, Z. angew. Phys., in Vorbereitung
- (3) F. Dörr, Z. anal. Chem. 197, 241 (1963)
- (4) F. Dörr, Z. Elektrochem. 61, 950 (1957)
- (5) J.W. Sidman, Chem. Revs. 58, 689 (1958)
- (6) J.A. Pople, J.W. Sidman, J. Chem. Phys. 27, 1270 (1957)
- (7) V.E. DiGiorgio, G.W. Robinson, J. Chem. Phys. 31, 1678
(1959)
- (8) J.W. Sidman, J. Chem. Phys. 29, 644 (1958)
- (9) J.R. Platt, J. Opt. Soc. Am. 43, 252 (1953)