

Fluoreszenz von Azulen in der Dampfphase

Von G. R. HUNT und I. G. Ross

Department of Physical Chemistry, University of Sydney,
Australien
(Z. Naturforsch. II a, 1043 [1956]; eingegangen am 5. November 1956)

Die vor kurzem von mehreren Forschern¹⁻³ gleichzeitig gemachte Entdeckung der durch Strahlung angeregten Fluoreszenz von Azulen in flüssiger und in fester Lösung hat beträchtliches Interesse wachgerufen. Sie entsteht im nahen Ultraviolett und entspricht der Emission vom zweiten erregten Singulett-Zustand; dies stellt die erste Ausnahme von der Regel dar, daß Moleküle — wenn sie überhaupt fluoreszieren — dies vom ersten erregten Zustand an tun. Die erwartete Fluoreszenz bei 7026 Å vom ersten erregten Zustand von Azulen konnte nicht beobachtet werden.

Als weiteren Beitrag zum Studium intermolekularer Energieübertragung, und um die Interpretation des Dampfabsorptionsspektrums von Azulen zu klären, versuchten wir die Fluoreszenz von Azulendampf anzuregen. Bei der Bestrahlung im Ultravioletten (Erregung: Hg-3341 Å) oder im Sichtbaren (im Bereich von 7000 Å, unter Benützung von Wolframlampen und einem Filter⁴ von CoBr₂ in konzentriertem HBr) wurde keine Fluoreszenz beobachtet. Dagegen trat Fluoreszenz auf, wenn ein Radiofrequenz-Oszillatator benützt wurde (Wellenlänge 20 Meter, elektrodenlose Entladung), und sie konnte auch — wenn auch nur schwach — mit einer Teslaspule angeregt werden.

Die Entladung wurde in einer 40-cm-Glasröhre mit Quarzfenstern angeregt und wurde mit einem HILGER E 2 mittleren Quarzspektrograph unter Benützung von orthochromatischen Platten photographiert. Die Spaltweite war 0,05 mm, und die Belichtungszeiten lagen zwischen 1 sec und 2 Std., je nach der Leistung des Oszillators. Die Entladungsrohre wurde mit Wasserstoff gespült, evakuiert (10^{-4} mm) und verschlossen; dann wurde die Entladung angeregt, während Azulen bei gesättigtem Dampfdruck (ca. 0,05 mm) und bei Zimmertemperatur durch die Röhre destilliert wurde. Azulenproben, die nach zwei verschiedenen Methoden^{5,6} präpariert wurden, lieferten übereinstimmende Resultate.

Neben der Radiofrequenz-Entladung geht eine rapide Umlagerung des Azulens zu Naphthalin vonstatten, welches sich zu einer braunen, polymeren Substanz weitergesetzt; das Spektrum besteht aus einem starken Kontinuum, das von der Fluoreszenzabgabe des Naphthalins

und Azulens sowie den Emissionsbanden von CO, CN usw. überlagert ist.

Die Azulenbanden zeigen scharfe Kanten im Blauen, die nach dem Roten abschattieren. Die Bestimmung wurde durchgeführt, indem eine große Anzahl von Belichtungen unter verschiedenen Bedingungen vorgenommen wurde; diese wurden dann mit einer gleichgroßen Anzahl von Aufnahmen der elektrodenlosen Entladung in Naphthalin verglichen. Die nachstehenden sechs Bandkanten wurden dem Azulen zugeschrieben (vakuum-korrigierte Wellenlänge):

Bandkante	Wellenlänge (Å) (und Intensität)	Frequenz (cm ⁻¹)
1	3477 ± 1 (6)	0-0 (28760 ± 10)
2	3526 ± 3 (1)	0-414
3	3577 ± 3 (1)	0-820
4	3632 ± 2 (3)	0-1243
5	3668 ± 1 (7)	0-1514
6	3679 ± 1 (10)	0-1596

Band 1 stimmt mit einem der beiden Banden bei 3477,0 und 3478,2 Å, welche wir in einer Untersuchung der Dampfabsorption des Azulens beobachtet haben, genau überein. Man dürfte wohl — schon auf Grund der Absorptionsmessungen — jede dieser Banden dem 0-0-Band des elektronischen Überganges zuschreiben. Wir sind der Ansicht, daß die Fluoreszenz das 3477,0-Å-Band als das 0-0-Band identifiziert. In diesem Falle sind die Abstände und Intensitäten der Dampffluoreszenzbanden sehr ähnlich denen, welche wir und andere¹⁻³ bei der Untersuchung von flüssigen und festen Lösungen des Azulens fanden.

Die Dampffluoreszenz wurde auch mit Kodak L-II Infrarot-Platten photographiert. Im Infraroten wurde keine Emission beobachtet. Obwohl die schwache Absorptionsintensität und die lange Wellenlänge der 7000 Å-Absorption auf eine lange Lebensdauer (10^{-6} sec) hindeutet und Fluoreszenz deshalb mit einer Desaktivierung durch Zusammenstoß zu konkurrieren hat, wird durch das Ausbleiben der Infrarotemission die Vermutung² bestärkt, daß sich die potentiellen Energieoberflächen des Grund- und des ersten angeregten Zustandes in den freien Azulenmolekülen tatsächlich kreuzen.

Wir danken Dr. K. HAFNER (Marburg/Lahn) für die Überlassung einer der verwendeten Azulenproben.

¹ M. BEER u. H. C. LONGUET-HIGGINS, J. Chem. Physics **23**, 1390 [1955].

² G. VISWANATH u. M. KASHA, J. Chem. Physics **24**, 574 [1956].

³ J. W. SIDMAN u. D. S. McCLORE, J. Chem. Physics **24**, 757 [1956].

⁴ W. R. BRODE u. R. A. MORTON, Proc. Roy. Soc., Lond. Ser. A **120**, 21 [1928].

⁵ W. BAKER, W. K. WARBURTON u. L. J. BREDDY, J. Chem. Soc., Lond., 4149 [1953].

⁶ K. ZIEGLER u. K. HAFNER, Angew. Chem. **67**, 301 [1955].

