

Bei Si-Halogenverbindungen ist eine Verkürzung ebenfalls zu beobachten, wenn sie auch meist nicht so stark ausgeprägt ist. In SiH_3F ist $d_{\text{SiF}} = 1,593 \text{ \AA}$ ⁶, in SiHF_3 ist $d_{\text{SiF}} = 1,561 \text{ \AA}$ ¹. Es sind daher für SiFCl_3 $d_{\text{SiF}} \leq 1,56 \text{ \AA}$ und $d_{\text{SiCl}} \leq 2,02 \text{ \AA}$, wie er bei der r_0 -Struktur von SiHCl_3 gefunden wurde, zu erwarten.

Auffallend ist ein Vergleich unserer Werte mit den Daten von SiF_3Cl ¹, die von SHERIDAN und GORDY ermittelt wurden: Unser Si—F-Abstand ist deutlich kürzer

⁶ A. H. SHARBOUGH, V. G. THOMAS u. B. S. PRITCHARD, Phys. Rev. **78**, 64 L [1950].

als die oben angegebenen, während der Si—Cl-Abstand nur wenig unter dem von SiHCl_3 liegt; SHERIDAN und GORDY fanden den außerordentlich niedrigen Si—Cl-Abstand von $1,989 \text{ \AA}$, während $d_{\text{SiF}} = 1,560 \text{ \AA}$ fast dem Wert von SiHF_3 entspricht.

Wir danken Herrn Dr. K. HENSEN für seine Unterstützung bei der Darstellung des SiFCl_3 und Herrn Dr. K. H. LEBERT für die Aufnahme der Massenspektren. — Die Rechnungen wurden z. Tl. im Deutschen Rechenzentrum, Darmstadt, ausgeführt. — Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für die Bereitstellung von Personal- und Sachmitteln zu besonderem Dank verpflichtet.

Zur Phosphoreszenz der Monosubstitutionsprodukte des Naphthalins

M. ZANDER

Laboratorium der Rütgerswerke und Teerverwertung A.G., Castrop-Rauxel

(Z. Naturforsch. **22 a**, 1289—1290 [1967]; eingegangen am 29. Juni 1967)

PAVLOPOULOS und EL-SAYED¹ haben gezeigt, daß die relativ komplizierte Struktur des Phosphoresenzspektrums von 2-Chlornaphthalin durch Überlagerung von zwei Subspektren zustande kommt, die ihre Intensität aus zwei verschiedenen Spin-Bahn-Kopplungsmechanismen beziehen. Der Anregungsmechanismus (Spin-Bahn-Kopplungsschema) von „Subspektrum I“ entspricht dem im unsubstituierten Naphthalin. Am Mechanismus von „Subspektrum II“ ist der Substituent (Chlor) in bisher nicht völlig geklärter Weise direkt beteiligt. Dieser Mechanismus wird im folgenden „Mechanismus II“ genannt.

Wir beobachteten, daß das Phosphoresenzspektrum von 2-Naphthol (in EPA = Alkohol—Isopentan—Äther 2 : 5 : 5 Vol.-Teile, bei 77°K , siehe Kurve c in Abb. 1) nicht nur in der Lage des 0,0-Übergangs, sondern auch in der Schwingungsstruktur und Intensitätsverteilung der Banden sehr weitgehend dem Spektrum von 2-Chlornaphthalin (Kurve b in Abb. 1) entspricht. Daß man auch das 2-Naphthol-Spektrum als Überlagerung von zwei Subspektren interpretieren kann, ergibt sich aus folgender Beobachtung: Bei Anwesenheit von Methyljodid im Lösungsmittel wird das 2-Naphthol-Spektrum charakteristisch geändert und entspricht nun einem reinen Naphthalin-Spektrum (Kurve d in Abb. 1, Naphthalin: Kurve a). Das erklärt sich aus einer selektiven Verstärkung von Subspektrum I (Naphthalin-Typ) gegenüber Subspektrum II durch den äußeren Schweratom-Effekt des Methyljodids. EISENTHAL² hat den gleichen Effekt am 2-Chlor-naphthalin gefunden.

Mechanismus II wird beim 2-Chlor-naphthalin als innere Schweratom-Störung (Chlor) interpretiert¹. Diese

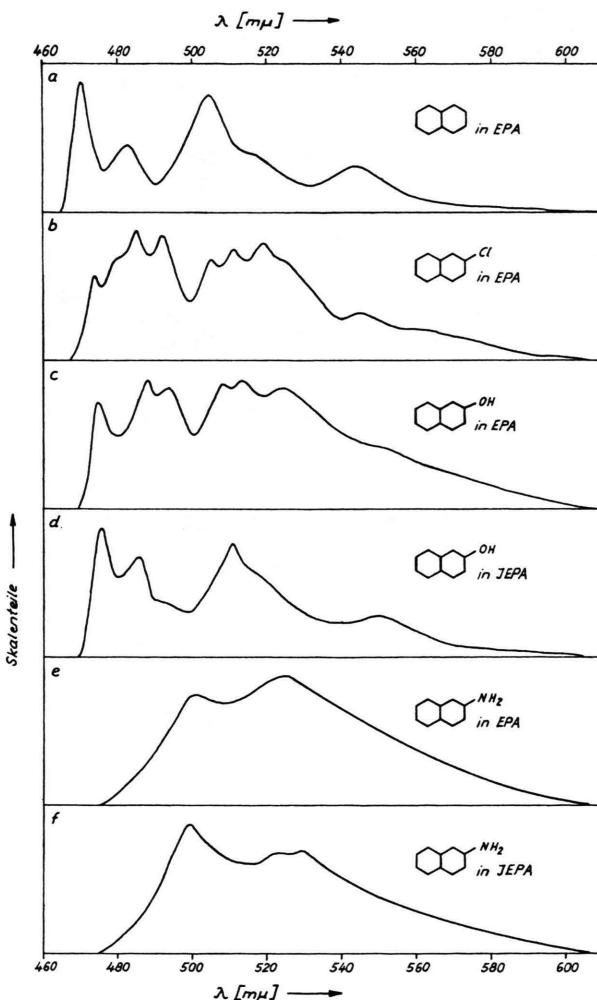


Abb. 1. Phosphoresenzspektren von verschiedenen Verbindungen (Erläuterungen siehe Text).

¹ T. PAVLOPOULOS u. M. A. EL-SAYED, J. Chem. Phys. **41**, 1082 [1964].

² K. B. EISENTHAL, J. Chem. Phys. **45**, 1850 [1966].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Interpretation kann auf den Fall des 2-Naphthols nur bedingt angewendet werden (siehe hierzu die Spin-Bahn-Kopplungsparameter für verschiedene Heteroatome bei McClure³).

Veranlaßt durch die Beobachtungen am 2-Naphthol wurden die Phosphoreszenzspektren von mehreren Mono-substitutionsprodukten des Naphthalins untersucht. Dabei wurden nur solche Verbindungen betrachtet, deren Phosphoreszenz eindeutig vom π, π^* -Typ ist. Als Kriterien verwendete man, daß die Verbindungen mit π, π^* -Phosphoreszenz eine Fluoreszenz mit vergleichbarer Intensität aufweisen (während Verbindungen mit n, π^* -Phosphoreszenz i. allg. nicht fluoreszieren) und daß die mittleren Phosphoreszenz-Lebensdauern bei den hier untersuchten Verbindungen (ohne ausgeprägten inneren Schweratom-Effekt) $> 0,2$ sec sein sollten. Die untersuchten Verbindungen waren die 1- und 2-Derivate des Naphthalins mit $R = Cl, OH, OCH_3, COOH$ und CN sowie 2-Thio-naphthol, 2-Naphthyl-amin und 1-Acet-amino-naphthalin ($R = NH - CO - CH_3$). Gemessen wurden die Phosphoreszenzspektren der Verbindungen bei $77^{\circ}K$ in EPA (siehe oben) und in einer Mischung von EPA und Methyljodid („JEPA“ = 10 Vol.-Teile EPA und 1 Vol.-Teil 4CH_3J).

Man erhielt folgende Ergebnisse:

1. Alle 1-Derivate (6 untersuchte Verbindungen) mit Ausnahme des 1-Chlor-naphthalins zeigen in EPA ein reines Naphthalin-Spektrum (Interpretation: Subspektrum I \gg Subspektrum II). Die Spektren ändern sich nicht beim Übergang von EPA nach JEPA.

Beim 1-Chlor-naphthalin ist Subspektrum II in EPA angedeutet zu erkennen (siehe auch 1. c.¹). In JEPA erhält man wieder ein reines Naphthalin-Spektrum, d. h. auch hier wird Subspektrum I gegenüber II durch den äußeren Schweratom-Effekt des Methyljodids selektiv verstärkt.

2. Die 2-Derivate mit $R = Cl, OH, SH$ und OCH_3 zeigen in EPA deutlich Subspektrum II neben Subspektrum I (als Beispiel siehe Kurven b und c in Abb. 1). Die Spektren ändern sich charakteristisch beim Übergang von EPA nach JEPA und entsprechen dann einem reinen Naphthalin-Spektrum (als Beispiel siehe Kurve d in Abb. 1).

Gemeinsames Merkmal der Spektrenänderung ist neben der Schwächung der Banden, die zum Subspektrum II gehören, eine Intensivierung der 0,0-Bande. In allen untersuchten Fällen stammt die 0,0-Bande vom Subspektrum I.

3. Das Spektrum des 2-Naphthylamins besteht aus zwei breiten Banden. Es ist daher nach dem Spektrum

nicht zu entscheiden, ob Mechanismus II an der Naphthylamin-Phosphoreszenz beteiligt ist. Man beobachtet jedoch eine charakteristische Änderung des Intensitätsverhältnisses der Banden beim Übergang von EPA nach JEPA (siehe Kurven e und f in Abb. 1). Die 0,0-Bande wird gegenüber der zweiten Bande intensiviert. Das entspricht dem Verhalten, das man — wie oben gezeigt wurde — bei Strukturen mit Subspektrum II beobachtet. Wir schließen daraus, daß an der Phosphoreszenz auch von 2-Naphthylamin Mechanismus II beteiligt ist und nehmen an, daß allgemein die Änderung der Spektralstruktur beim Übergang von EPA nach JEPA ein empfindlicheres experimentelles Kriterium für Mechanismus II darstellt als die Schwingungsstruktur des Phosphoreszenzspektrums in EPA. Für eine endgültige Klärung der beim 2-Naphthylamin herrschenden Verhältnisse werden jedoch Phosphoreszenz-Polarisationsmessungen erforderlich sein.

4. Die 2-Derivate mit $R = COOH$ und CN zeigen Phosphoreszenzspektren mit gut ausgebildeter Schwingungsstruktur. In ihr überwiegt der Naphthalin-Typ so stark, daß nicht entschieden werden kann, ob Subspektrum II am Gesamtspektrum beteiligt ist oder nicht. Doch beobachtet man auch hier charakteristische Änderungen der Bandenintensitäten — insbesondere eine Intensivierung der 0,0-Bande — beim Übergang von EPA nach JEPA. Wir nehmen daher an, daß an der Phosphoreszenz auch dieser Verbindungen Mechanismus II, wenn auch in geringerem Maße, beteiligt ist.

Zusammengefaßt ergibt sich, daß sowohl die Stellung als auch die Art des Substituenten Einfluß hat auf das Ausmaß, mit dem Mechanismus II an der Phosphoreszenz der Naphthalinderivate beteiligt ist. Substituenten in 2-Stellung haben einen erheblich stärkeren Effekt als solche in 1-Stellung. Substituenten 1. Ordnung (elektronenliefernde) wirken stärker als Substituenten 2. Ordnung (elektronenanziehende). — Man kann annehmen, daß ein tieferes theoretisches Verständnis dieser Substituenten-Effekte unsere Kenntnis über den Anregungsmechanismus der Phosphoreszenz weiter fördern wird. Von experimenteller Seite sind zur Weiterführung der Untersuchungen besonders Polarisationsmessungen von Bedeutung.

Experimentelles: Alle Substanzen wurden mit konventionellen Methoden bis zur optischen Konstanz (Phosphoreszenzspektren) gereinigt. Für die Messungen verwendete man ein Amino-Keirs-Spektrophosphorimeter (Empfänger: Multiplier RCA 1P28).

Für experimentelle Hilfe danke ich Herrn K. BULLIK.

³ D. S. McClure, J. Chem. Phys. **17**, 905 [1949].

⁴ M. ZANDER, Z. Analys. Chem. **226**, 251 [1967].

