

Die Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektren der Phenanthroline

H.-H. PERKAMPUS, A. KNOP und J. V. KNOP

Abteilung für Molekülspektroskopie am Institut für Organische Chemie
der Technischen Hochschule Braunschweig

(Z. Naturforsch. 23 a, 840—848 [1968]; eingegangen am 20. März 1968)

Mit Hilfe der Fluoreszenz-, Fluoreszenzanregungs- und Phosphoreszenzspektren sowie der APF-, APPh., FP- und PhP-Spektren wurde eine Zuordnung der Elektronenübergänge für die 10 isomeren Phenanthroline vorgenommen. Dabei zeigte sich wie in vorhergehenden Arbeiten, daß für die spektroskopischen Eigenschaften nicht die Symmetrie der Verbindungen, sondern nur die gegenseitige Stellung der beiden N-Atome in den äußeren Ringen entscheidend ist. Die Schwingungsübergänge für den Grund- und Anregungszustand werden diskutiert.

In einer vorangehenden Arbeit haben wir über die Interpretation der Elektronenanregungsspektren der Phenanthroline auf der Grundlage von SCF-CI-Berechnungen berichtet¹. Dabei wurde in einigen Fällen die Zuordnung der Elektronenübergänge mit Hilfe der APF-Spektren diskutiert. In Fortführung dieser Untersuchungen sollen in der vorliegenden Arbeit die Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektren sowie die Polarisationsgradspektren diskutiert werden.

Experimenteller Teil

1. Polarisationsspektrometer

Die experimentelle Anordnung ist in Abb. 1 im Blockbild dargestellt. Die einzelnen Bauelemente sind aus dem Text zur Abbildung unmittelbar zu ersehen.

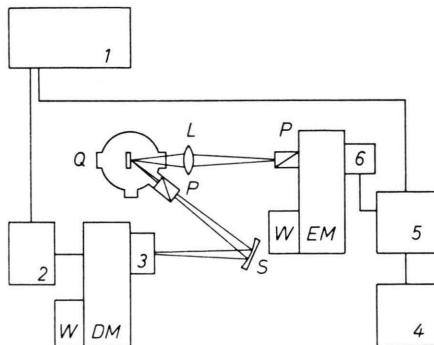


Abb. 1. Blockschema des Polarisationsspektrometers. 1 Wechselspannungsstabilisator; 2 Xenon-Höchstdrucklampe XBO 450 W Fa. Zeiss; 3 Lichtzerhacker 400 Hz; 4 Kompensationsschreiber; 5 SEV-Netzgerät und Verstärker, Maurex M 12 p6; 6 Photovervielfacher, Maurer Type Vp 12 auvk; W Wellenlängenantrieb, Zeiss; DM Doppelmonochromator, Zeiss MM 12; EM Einfachmonochromator, Zeiss M 4 Q II; P Glan-Thompson-Prisma, Verstellung mit Mikrometerschraube; S Hohlspiegel; L Quarzlinse; Q Meßzelle mit Halterung.

¹ H.-H. PERKAMPUS, J. V. KNOP, A. KNOP u. G. KASSEBEER, Z. Naturforsch. 22 a, 1419 [1967].

2. Tieftemperaturküvette

Zur Messung der Spektren bei 77 °K wurde eine Küvette gebaut, die es gestattet, sowohl Lumineszenz- als auch Absorptionsmessungen durchzuführen. Abb. 2 zeigt einen Schnitt durch den Außenkörper der Küvette und den Einsatz für Lösungen. Der Außenkörper besteht aus einem Quarzkörper mit 3 aufgeschmolzenen Suprasilfenstern. Von diesen dient das seitliche unter 45° angebrachte kleinere Fenster zur Abbildung des Erregerlichtes. Die Fläche der Frontfenster ist groß gewählt worden, um Spannungen, die bei aufgeschmolzenen Fenstern am Rande stark ausgeprägt sind, in der Fenstermitte weitgehend auszuschließen. An den Quarzkörper ist mit einem Übergangsstück eine Normschliffhülse NS 45 angeschmolzen, die zur Aufnahme der Einsätze dient.

Der Einsatz für Lösungen besteht aus einer ovalen Suprasilküvette mit 1 cm Schichtdicke, die seitlich mit einem Kühlmantel umgeben ist. Daran ist mit Hilfe von 3 Übergangsstücken ein Durankern angeschmolzen.

Der Schliff wurde mit einer Dichtungsmasse aus Bienenwachs und Kolophonium hochvakuumdicht gekittet, die Zelle an einer Hochvakuumapparatur auf etwa

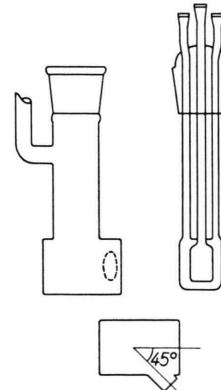


Abb. 2. Tieftemperaturküvette für Absorptions- und Emissionsmessungen.



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.

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.

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.

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.

$2 \cdot 10^{-6}$ Tor evakuiert und abgeschmolzen. Zur Küvette wurde eine Halterung konstruiert, die eine genaue reproduzierbare Stellung der Meßzelle im Strahlengang gewährleistet.

3. Systematische Fehler und Korrekturen

Aus der Theorie der Fluoreszenzpolarisation sind als Extremwerte der Polarisation $+0,5$ und $-0,5$ zu erwarten². In der Praxis werden diese Werte nie ganz erreicht. Bei der hier geschilderten Apparatur liegen die erreichten Werte bei $+0,4$ und $-0,25$. Die Gründe hierfür sind einmal Depolarisationsmechanismen und zum anderen apparative Gründe sowie die eigentlichen Meßfehler.

Bei den *Depolarisationsmechanismen* sind zu berücksichtigen: Rotationsdepolarisation, Reabsorption und Konzentrationsdepolarisation².

Die *Rotationsdepolarisation* kann bei einer Messung in glasig erstarrten Lösungsmittelgemischen, wie z. B. Äthanol/Äther 1 : 1 bei 77°K praktisch vernachlässigt werden.

Die *Reabsorption* ist bei kleinen Konzentrationen und der 45° -Anordnung ebenfalls von untergeordneter Bedeutung.

Um den Einfluß der *Konzentrationsdepolarisation* zu ermitteln, wurde am Beispiel des 1,6-Phenanthrolins der Polarisationsgrad der Fluoreszenz in Abhängigkeit von der Konzentration bestimmt. Es zeigte sich, daß im Bereich von 10^{-5} bis 10^{-3} molar der Polarisationsgrad konstant blieb. Da alle Untersuchungen an $2 \cdot 10^{-4}$ molarer Lösungen durchgeführt worden sind, kann man daher eine Verfälschung der Messungen durch die Konzentrationsdepolarisation praktisch ausschließen.

Bei den *apparativ bedingten* Polarisationserscheinungen handelt es sich um die *Eigenpolarisation* der Apparatur, wie z. B. Fehler im optischen Teil, Spannungs-doppelbrechung und Schlierenbildung. Bei den Meßfehlern müssen im wesentlichen die Ablesefehler, Abweichungen von der Linearität der Anzeige, Streulichtanteile sowie die fehlerhafte Eichung der spektralen Empfindlichkeit berücksichtigt werden. Diese eigentlichen Meßfehler können leicht überprüft werden bzw. durch geeignete Maßnahmen ausgeschaltet werden.

Zur Korrektur der apparativ bedingten Polarisationserscheinungen wurde die Lösungsmittelküvette mit feinem Aluminiumoxid gefüllt und in der gleichen experimentellen Anordnung wie bei den Polarisationsuntersuchungen Licht entsprechender Wellenlänge eingestrahlt. Vor die Meßzelle wurde zusätzlich eine Milchglasplatte gestellt, damit die durch den 1. Monochromator herrührende teilweise Polarisation des Erregerlichtes wieder rückgängig gemacht wird. Das vom Aluminiumoxid diffus reflektierte Licht ist primär unpolarisiert. Falls nun trotzdem teilweise Polarisation auftreten sollte, ist sie auf die erwähnten apparativen Gründe zurückzuführen.

² TH. FÖRSTER, Fluoreszenz organischer Verbindungen, Vandenhoeck und Ruprecht, Göttingen 1951.

4. Durchführung der Messungen

a) Fluoreszenzspektren

Die Fluoreszenzspektren sind in $2 \cdot 10^{-4}$ molarer Lösung in Äthanol/Äther 1 : 1 bei 77°K und in $1 \cdot 10^{-3}$ molarer Lösung in n-Heptan bei 20°C gemessen worden. Für die Diskussion der Spektren wurden nur die Tieftemperaturspektren in Äthanol/Äther herangezogen.

Die experimentelle Anordnung ist in Abb. 1 angegeben, die Polarisatoren wurden entfernt. Die Spaltweite betrug 0,1 mm. Die Fluoreszenzspektren wurden auf die relative Empfindlichkeit des Empfängers korrigiert³ und im Maximum auf 100 normiert.

b) Phosphoreszenzspektren

Die Phosphoreszenzspektren sind ebenfalls in $2 \cdot 10^{-4}$ molarer Lösung in Äthanol/Äther 1 : 1 bei 77°K gemessen worden. Zur Aufnahme der Spektren wurde der Einfachmonochromator M 4 Q II mit dem Doppelmonochromator MM 12 vertauscht. Der Lichtzerhacker (3 in Abb. 1) wurde vor den Doppelmonochromator gestellt, die Polarisatoren entfernt. Wegen der höheren Dispersion des Glases in diesem Bereich wurde ein Glasprisma verwendet. Die Spaltbreite lag zwischen 0,15 und 0,5 mm. Die Phosphoreszenzspektren sind wie die Fluoreszenzspektren auf die relative spektrale Empfindlichkeit des Empfängers korrigiert und auf 100 normiert. Zur Entfernung des gelösten Sauerstoffs wurden die Lösungen vor der Messung mehrmals unter Vakuum eingefroren und umgeschmolzen.

c) Polarisationsgradspektren⁴

Zur Messung der APF-Spektren wurde aus apparativen Gründen nicht der 0–0-Übergang der Fluoreszenz, sondern der 1. Term der totalsymmetrischen Grundschwingung, der vom schwingungsfreien Grundzustand etwa 1400 cm^{-1} entfernt ist, herangezogen. Diese Schwingungsbande besitzt bei allen Verbindungen die gleiche relative Polarisation wie der 0–0-Übergang und ist zugleich die intensivste Bande im Fluoreszenzspektrum.

Beim APPH-Spektrum wurde der Polarisationsgrad in der 0–0-Bande der Phosphoreszenz beobachtet.

Das FP-Spektrum wurde bei Erregung in einem bestimmten Absorptionsübergang gemessen, z. B. dem 0–1-Übergang der ${}^1\text{L}_\text{b}$ -Bande.

Für das PhP-Spektrum wurde die Phosphoreszenz jeweils im 0–0-Übergang der ${}^1\text{L}_\text{b}$ - und ${}^1\text{L}_\text{a}$ -Bande angeregt. Zur Aufnahme dieser Spektren wurden Einfach- und Doppelmonochromator miteinander vertauscht. Der Lichtzerhacker wurde vor den Doppelmonochromator gestellt, statt des Quarzprismas wurde ein Glasprisma verwendet.

Die Auswertung der Spektren erfolgte nach der Gleichung^{2, 4}:

$$P = (I_{||} - I_{\perp}) / (I_{||} + I_{\perp}).$$

³ H. BRUNS, Dissertation, Braunschweig 1967.

⁴ F. DÖRR, Angew. Chem. **78**, 457 [1966].

d) Fluoreszenzanregungsspektren

Zur Durchführung der Schwingungsanalyse im Anregungszustand wurde außerdem das Fluoreszenzanregungsspektrum bei 77 °K aufgenommen. Die Konzentrationsverhältnisse entsprechen denen bei den Fluoreszenzspektren.

5. Übersicht und Reinheit der untersuchten Verbindungen

Die Phenanthroline sind durch photochemische Cyclisierung der entsprechenden 1,2-Dipyridyl-äthene dargestellt worden⁵. Sie sind durch Umkristallisieren und Chromatographieren gereinigt worden. In Tab. 1 sind die untersuchten Phenanthroline zusammengestellt. Gleichzeitig ist ihre Symmetrie in dieser Tabelle mit aufgeführt.

-Phenanthrolin	Symmetrie	Fp °C
1,8-	C _{2v}	177
1,7-	C _s	116
1,6-	C _s	143
1,5-	C _s	78
2,7-	C _{2v}	140
2,6-	C _s	110
2,5-	C _s	102
3,6-	C _{2v}	144
3,5-	C _s	90
4,5-	C _{2v}	117

Tab. 1. Zusammenstellung der untersuchten Phenanthroline und ihrer Symmetrie. (Wegen der Bezeichnung vgl. Skizze S. 842).

Diskussion der Ergebnisse

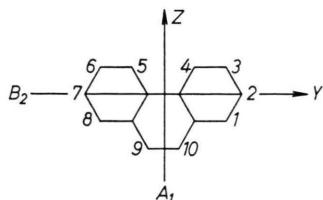
1. Allgemeines

Für die Zuordnung der Schwingungsübergänge in den verschiedenen Elektronenspektren ist es erforderlich, kurz die Symmetrie der Phenanthroline zu diskutieren.

Phenanthroline der Symmetrie C_{2v} besitzen die Darstellungen

A₁, A₂, B₁ und B₂.

Dieser Unterteilung auf Grund der Charakterentafeln⁶ liegt das folgende Koordinatensystem zugrunde:



Die x-Achse steht somit senkrecht auf der Molekülebene. Nach der Theorie erlaubte Elektronenübergänge bei der C_{2v}-Symmetrie sind:

$$\begin{array}{ll} \text{parallel zur } y\text{-Achse } (R_y \neq 0) & A_1 - B_2; \quad A_2 - B_1 \\ \text{parallel zur } z\text{-Achse } (R_z \neq 0) & \left\{ \begin{array}{l} A_1 - A_1; \quad A_2 - A_2 \\ B_1 - B_1; \quad B_2 - B_2 \end{array} \right. \\ \text{parallel zur } x\text{-Achse } (R_x \neq 0) & A_1 - B_1; \quad A_2 - B_2 \end{array}$$

Auch für die Phenanthroline der Symmetrie C_s wird das gleiche Koordinatensystem beibehalten. Hier liefert die Charakterentafel die Darstellungen A' und A''. Nach der Theorie ist hier keine Vorzugsrichtung für die Elektronenübergänge in der y- oder z-Richtung gegeben. Dieselben Darstellungen in C_{2v} und C_s gelten auch für die Schwingungen.

Für die Zuordnung der Phosphoreszenz ist die Kenntnis der Auswahlregeln der Spinbahn-Kopplung erforderlich. Diese sind für C_{2v} und C_s in Tab. 2 zusammengestellt. g' in dieser Tabelle gibt die mögliche Zahl der strahlenden Komponenten an.

Punktgruppe	T ₁ ^o	Beigem. Singulett S _K ↔ S ₀	Polarisation	g'
C _s	A'	A''	z	1, 2 oder 3
C _{2v}		A'	x, y	3
	A ₁	A ₂	verboten	1
		B ₁	x	oder 2
		B ₂	y	
B ₂		A ₂	verboten	1
		B ₁	x	oder 2
		A ₁	z	

Tab. 2. Auswahlregeln zur Spinbahnkopplung in den Punktgruppen C_s und C_{2v}.

Wie Untersuchungen gezeigt haben, ist bei Aromaten der Anteil der nichtebenen x-Komponente bei der Phosphoreszenz vorherrschend⁷⁻⁹. Daneben findet man meistens eine schwächere z-Komponente, so daß der niedrigste Tripletztzustand zur Darstellung B₂ gehört.

⁵ H.-H. PERKAMPUS u. G. KASSEBEER, Liebigs Ann. Chem. **696**, 1 [1966].

⁶ V. HEINE, Group Theory in Quantum Mechanics, Pergamon Press, Oxford 1964.

⁷ H. GROPPER u. F. DÖRR, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **67**, 46 [1963].

⁸ R. WILLIAMS, J. Chem. Phys. **30**, 233 [1959].

⁹ T. AZUMI u. S. P. McGLYNN, J. Chem. Phys. **37**, 2413 [1962].

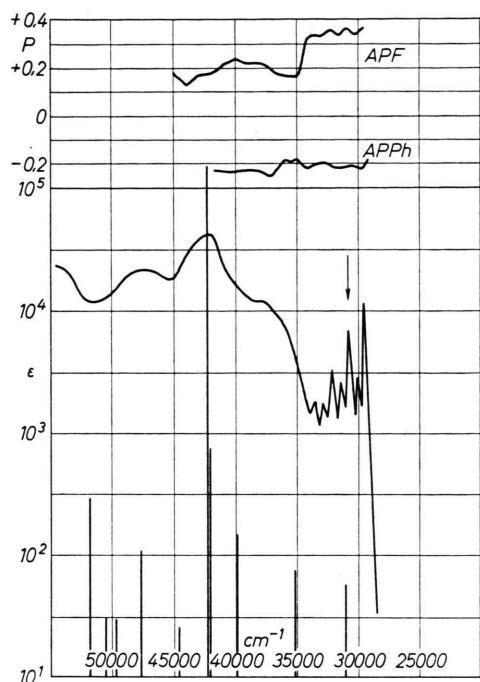


Abb. 3. Elektronenanregungsspektrum, APF und APPh-Spektrum des 1,6-Phenanthrolins; berechnete Übergänge sind als Linien eingetragen.

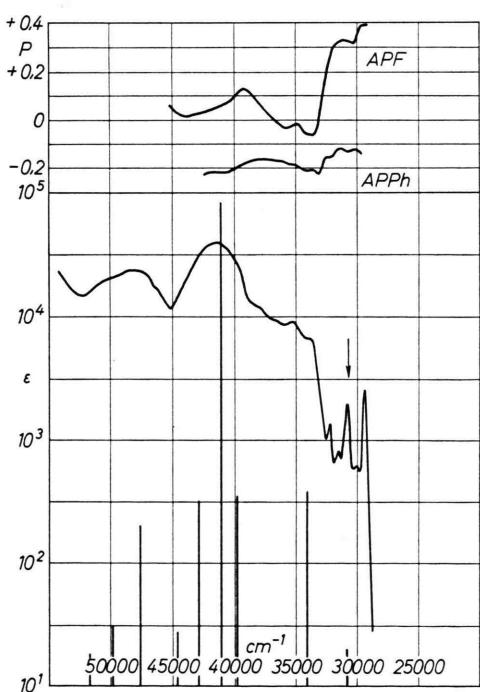


Abb. 4. Elektronenanregungsspektrum, APF und APPh-Spektrum des 2,6-Phenanthrolins; berechnete Übergänge sind als Linien eingetragen.

2. APF- und APPh-Spektren

Die APF-Spektren einiger Phenanthroline sind in der vorhergehenden Arbeit¹ bereits mitgeteilt und diskutiert worden. Aus diesem Grunde sollen hier nur ergänzend und als repräsentative Beispiele die APF- und APPh-Spektren mit den zugehörigen Absorptionsspektren für das 1,6- (Abb. 3) und 2,6- (Abb. 4) -Phenanthrolin wiedergegeben werden. Wie in der vorhergehenden Arbeit¹ sind die mit einer SCF-CI-Berechnung erhaltenen Übergänge in die Spektren als Linien eingezeichnet worden. Bei diesen beiden Isomeren handelt es sich um Phenanthroline der Symmetrie C_s (vgl. Tab. 1). Im Gegensatz zu den Phenanthrolinen der Symmetrie C_{2v} sind die beiden langwelligen Elektronenübergänge – ¹L_b und ¹L_a entsprechend der Zuordnung beim Phenanthren^{10, 11} – nicht senkrecht zueinander polarisiert, sondern schließen nur einen Winkel von 25° zueinander ein, wie die Berechnungen nach der SCF-CI-Methode ergaben¹. Trotzdem ist an der Abnahme des Polarisationsgrades im APF-Spektrum und einem deutlich ausgeprägten Minimum der zweiten Elektronenübergang zwischen 34 000 und 35 000 cm⁻¹ eindeutig zu erkennen. Eine entsprechende Zuordnung ist in der bereits erwähnten Arbeit¹ vorgenommen worden. Aus diesem Grunde seien diese Spektren nur als Bestätigung ergänzend angeführt. Da sich beide Elektronenübergänge somit eindeutig zuordnen lassen, sollen sie im folgenden als ¹L_b- und ¹L_a-Übergänge bezeichnet werden¹. Das APPh-Spektrum zeigt im ganzen Bereich einen negativen Polarisationsgrad, was der vorherrschenden x-Komponente entspricht.

3. Schwingungsstruktur des ¹L_b-Überganges

Der ¹L_b-Zustand zeigt im UV- und FA-Spektrum eine ausgeprägte Schwingungsstruktur. Die Schwingungsstrukturen in n-Heptan bei 20 °C und in Äthanol/Äther bei 77 °K stimmen weitgehend überein, in Äthanol/Äther wird jedoch bei der tiefen Temperatur eine wesentlich höhere Auflösung erreicht. Aus diesem Grunde wurde die Analyse der Schwingungsstruktur mit Hilfe des FA-Spektrums in Äthanol/Äther durchgeführt.

Die untersuchten Phenanthroline lassen sich auf Grund ihrer Spektren in zwei Gruppen einteilen. Für jede Gruppe ist ein charakteristisches Beispiel

¹⁰ S. C. GANGULY u. N. K. CHANDHURY, J. Chem. Phys. **21**, 554 [1953].

¹¹ D. S. McCCLURE, J. Chem. Phys. **22**, 1256 [1954].

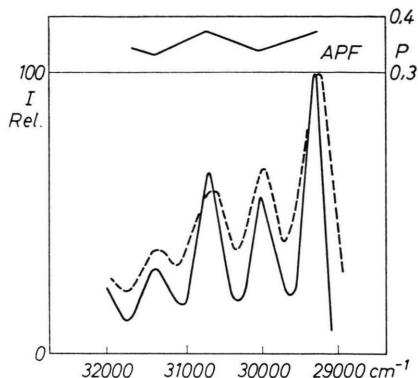


Abb. 5. Fluoreszenzanregungsspektrum des 1,6-Phenanthrolins. —— n-Heptan $T=293\text{ }^{\circ}\text{K}$; —— Äthanol/Aether $T=77\text{ }^{\circ}\text{K}$.

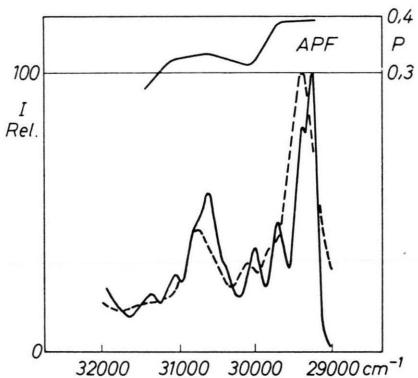


Abb. 6. Fluoreszenzanregungsspektrum des 2,6-Phenanthrolins. —— n-Heptan $T=293\text{ }^{\circ}\text{K}$; —— Äthanol/Aether $T=77\text{ }^{\circ}\text{K}$.

in Abb. 5 und 6 angeführt. Die Elektronenschwingungsbanden des 1,8-, 1,6-, 1,5-, 3,5-, 3,6- und 4,5-Phenanthrolins lassen sich durch eine Hauptserie und eine Nebenserien, die durch Kombination der totalsymmetrischen Schwingung mit einer Deformationsschwingung entsteht, beschreiben, wie bereits für die 1,8-, 1,5- und 4,5-Phenanthroline von DÖRR und Mitarbeitern mitgeteilt wurde⁷. Die Maxima der Serien ergeben sich nach der Beziehung

$$\text{Hauptserie } \tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 + n \cdot 1385 \text{ cm}^{-1}; \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

$$\text{Nebenserien } \tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 + n \cdot 1385 \text{ cm}^{-1} + 680 \text{ cm}^{-1}.$$

Bei dem 2,7-, 1,7-, 2,6- und 2,5-Phenanthrolin treten neben der Hauptserie noch 3, evtl. 4 Nebenserien auf. Für die Maxima der einzelnen Serien gilt:

$$\text{Hauptserie } \tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 + n \cdot 1385 \text{ cm}^{-1}; \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

$$\text{I. Nebenserie } \tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 + n \cdot 1385 \text{ cm}^{-1} + 150 \text{ cm}^{-1};$$

$$\text{II. Nebenserie } \tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 + n \cdot 1385 \text{ cm}^{-1} + 410 \text{ cm}^{-1};$$

$$\text{III. Nebenserie } \tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 + n \cdot 1385 \text{ cm}^{-1} + 765 \text{ cm}^{-1}.$$

Die Hauptserie ist in beiden Gruppen identisch. Bedingt wird sie durch eine totalsymmetrische Schwingung der Darstellung A_1 mit einer Wellenzahl von $1385 \pm 4 \text{ cm}^{-1}$ und entspricht der bei 1347 cm^{-1} im Raman-Spektrum gefundenen Schwingung des Phenanthrens¹². Sie zeigt bei allen Phenanthrolinen einen nahezu konstanten Wert, die statistischen Schwankungen betragen 10 cm^{-1} . Die Werte für die anderen Schwingungen sind Mittelwerte der entsprechenden Phenanthroline aus den einzelnen Gruppen. Es wird nun angenommen, daß die Nebenserien der ersten Gruppe und die III. Nebenserien der zweiten Gruppe durch dieselbe Schwingung bedingt sind. Diese nichttotalsymmetrische Schwingung weist somit sehr große Unterschiede bei den einzelnen Phenanthrolinen auf. Die Extremwerte liegen bei 650 cm^{-1} (3,6-Phenanthrolin) und 780 cm^{-1} (2,6- und 2,7-Phenanthrolin). Die Schwankungen in den einzelnen Gruppen sind geringer und betragen maximal 30 cm^{-1} . Bei dieser Schwingung handelt es sich um eine nichttotalsymmetrische Schwingung, die das Übergangsmoment gegenüber dem des reinen Elektronenüberganges innerhalb der Molekülebene dreht. Dafür sprechen die Minima im APF-Spektrum (vgl. Abb. 5 und 6), soweit sie durch Elektronenschwingungswechselwirkung nicht verzerrt sind. Zusätzlich zeigen die APPh-Spektren (vgl. Abb. 3 und 4) an diesen Stellen keine Maxima, somit ist ausgeschlossen, daß dies eine nichtebene Schwingung ist, welche das Übergangsmoment um 90° aus der Ebene herausdrehen würde. Diese Schwingung kann somit der Darstellung B_2 zugeordnet werden und sollte der bei 621 cm^{-1} beobachteten Linie im Raman-Spektrum des Phenanthrens entsprechen. Die Schwingung mit einer Wellenzahl von 410 cm^{-1} zeigt die gleiche relative Polarisation wie der $0 - 0$ -Übergang, sie gehört somit zur Darstellung A_1 . Sie entspricht der Linie bei 406 cm^{-1} im Raman-Spektrum des Phenanthrens¹².

Das gleiche gilt auch für die Schwingung mit der Wellenzahl 150 cm^{-1} ; wegen der geringen Intensität ist die Zuordnung jedoch unsicher (250 cm^{-1} im Raman-Spektrum).

4. Fluoreszenz- und Fluoreszenzpolarisationspektren

Die Fluoreszenzspektren in den Abb. 7 – 9 lassen im Vergleich mit den FA-Spektren der Abb. 5 und 6 ein spiegelbildliches Verhalten zur längstwelligen

¹² LANDOLT-BÖRNSTEIN, Zahlenwerte und Funktionen, Springer-Verlag, Berlin 1951, Band 1, Teil 2, S. 515.

Absorptionsbande erkennen. Als repräsentative Beispiele sind auch hier neben dem 3,6-Phenanthrolin wieder das 1,6- und 2,6-Phenanthrolin gewählt worden.

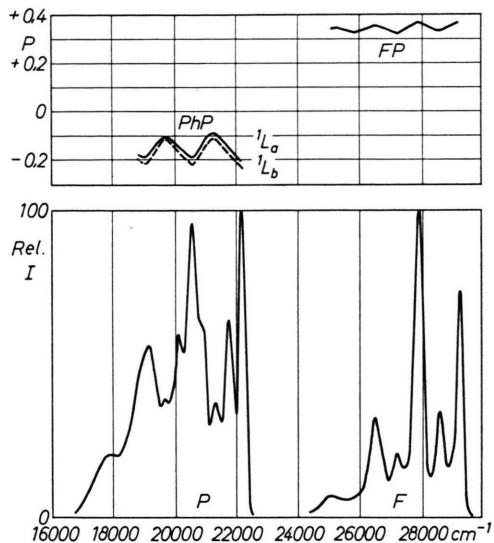


Abb. 7. Fluoreszenz- (F), Phosphoreszenz- (P), FP- und PhP-Spektren des 1,6-Phenanthrolins.

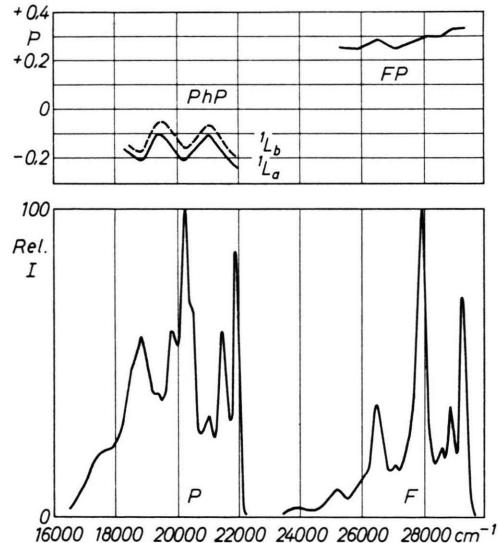


Abb. 8. Fluoreszenz- (F), Phosphoreszenz- (P), FP- und PhP-Spektren des 2,6-Phenanthrolins.

Ähnlich wie bei der Diskussion der Schwingungsstruktur der $^1\text{L}_\text{b}$ -Bande kann bei den Fluoreszenzspektren die gleiche Aufteilung in 2 Gruppen vorgenommen werden, für die die Beispiele in den Abb. 7 und 8 repräsentativ sind. Dabei besteht kein grund-

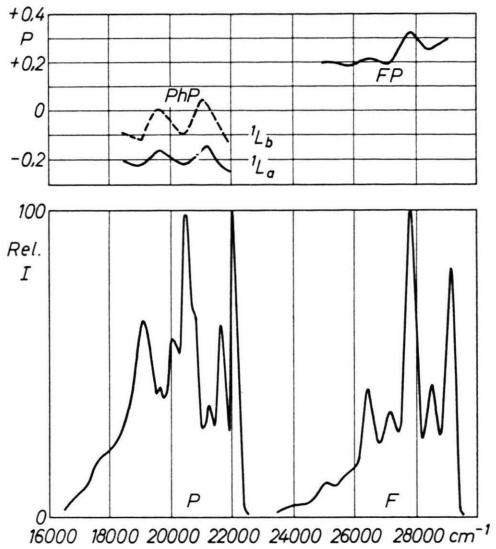


Abb. 9. Fluoreszenz- (F), Phosphoreszenz- (P), FP- und PhP-Spektren des 3,6-Phenanthrolins.

sätzlicher Unterschied zwischen beiden Gruppen, die Differenzen sind lediglich durch die unterschiedliche Beteiligung der einzelnen Schwingungen bedingt. Während die Fluoreszenzspektren der Phenanthroline der ersten Gruppe analog zu den Absorptionspektronen durch eine Haupt- und eine Nebenserien aufgebaut sind, zeigen die Fluoreszenzspektren der zweiten Gruppe eine komplexere Struktur. Nun sind die Verhältnisse hier ungünstiger als bei den entsprechenden Absorptionsspektronen, denn einzelne Schwingungen sind wegen der geringen Intensität mit Ausnahme des in Abb. 8 dargestellten Fluoreszenzspektrums des 2,6-Phenanthrolins nicht vollständig aufgelöst, sondern nur durch die Asymmetrie der Hauptbande oder zuweilen als Schulter angedeutet. Wenn man das Fluoreszenzspektrum des 2,6-Phenanthrolins als repräsentativ für diese Gruppe ansieht, können zwei Nebenserien, die durch die Koppelung der totalsymmetrischen Schwingung mit Schwingungen der Wellenzahl von 409 cm^{-1} (aus dem Phosphoreszenzspektrum ermittelt) und 760 cm^{-1} entstehen, festgelegt werden. Sie entsprechen somit der zweiten und der dritten Nebenserien der $^1\text{L}_\text{b}$ -Bande. Die der ersten Nebenserien entsprechende Schwingung ist im Fluoreszenzspektrum nicht sichtbar, obwohl sie vermutlich vorhanden ist. Alle Angaben der Wellenzahl beziehen sich auf die in Äthanol/Äther (1 : 1) bei $77 \text{ }^\circ\text{K}$ gemessenen Spektren.

Zu der ersten Gruppe gehören die 3,6-, 1,6-, 3,5-, 1,8-, 1,5- und 4,5-Phenanthroline, von denen die

Fluoreszenzspektren der seit langem bekannten 1,8-, 1,5- und 4,5-Phenanthroline bereits beschrieben worden sind⁷. Für die Maxima der Elektronenschwingungsbanden dieser Gruppe gilt:

$$\text{Hauptserie } \tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 + n \cdot 1375 \text{ cm}^{-1}; \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

$$\text{Nebenserie } \tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 + n \cdot 1375 \text{ cm}^{-1} + 680 \text{ cm}^{-1}.$$

Für die Maxima der zweiten Gruppe gilt:

$$\text{Hauptserie } \tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 + n \cdot 1375 \text{ cm}^{-1}; \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

$$\text{I. Nebenserie } \tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 + n \cdot 1375 \text{ cm}^{-1} + 409 \text{ cm}^{-1};$$

$$\text{II. Nebenserie } \tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 + n \cdot 1375 \text{ cm}^{-1} + 760 \text{ cm}^{-1}.$$

Zu dieser Gruppe gehören die 2,7-, 2,6-, 2,5- und 1,7-Phenanthroline.

Die FP-Spektren in den Abb. 7 bis 9 zeigen ähnlich wie die APF-Spektren des 1L_b -Überganges Maxima und Minima in oszillierender Weise. Die Schwingung mit der Wellenzahl von 409 cm^{-1} zeigt die gleiche relative Polarisation wie der 0–0-Übergang. Sie gehört somit zur Darstellung A_1 .

Die Schwingung mit der Wellenzahl von 680 cm^{-1} ist eine nichttotalsymmetrische Schwingung, die das Übergangsmoment innerhalb der Molekülebene dreht, sie gehört also zur Darstellung

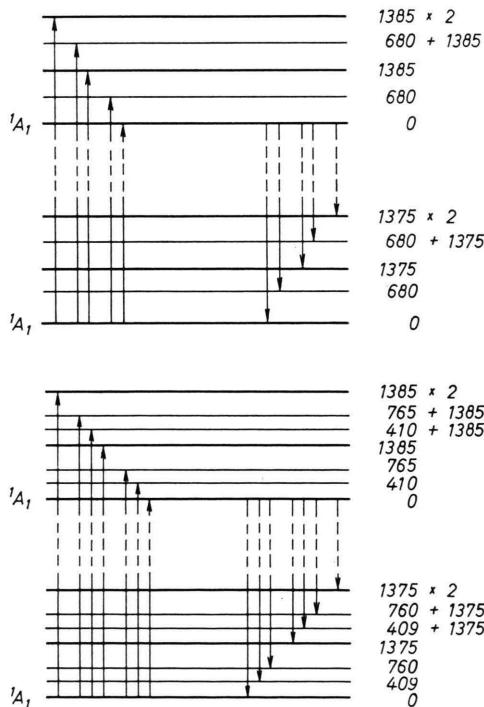


Abb. 10. Termschemen der Singulettübergänge ${}^1A_1 \longleftrightarrow {}^1A_1$ in den beiden Klassen: a) 1,5-, 1,6-, 1,8-, 3,5-, 3,6- und 4,5-Phenanthroline; b) 1,7-, 2,5-, 2,6- und 2,7-Phenanthroline.

B_2 . Sie entspricht somit der Schwingung mit der Wellenzahl von 680 bzw. 765 cm^{-1} im Absorptionspektrum. Wie bei den Absorptionsspektren soll hier angenommen werden, daß es sich dabei um die gleiche Schwingung handelt.

Für jede Gruppe ist das vollständige Termschema des Grund- und I. angeregten Zustandes in Abb. 10 dargestellt.

Die Differenzen der 0–0-Übergänge sind relativ klein, sie betragen im Mittel 110 cm^{-1} in Äthanol/Äther (1 : 1) bei 77 ^\circ K und 170 cm^{-1} in n-Heptan bei $+20 \text{ ^\circ C}$. In n-Heptan ist die Bestimmung der Wellenzahl wegen der größeren Bandbreite etwas ungenauer, außerdem muß noch die durch die Bandenüberlagerung im Fluoreszenzspektrum bedingte Unsicherheit der Bestimmung der Wellenzahl berücksichtigt werden, vgl. Tab. 2.

-Phe-nan-throline	Äthanol/Äther		$\Delta\nu$	n-Heptan		$\Delta\nu$
	0-0-Abs.	0-0-F.		0-0-Abs.	0-0-F.	
3,6-	29230	29150	80	29070	28880	190
1,6-	29280	29220	60	29180	29080	100
2,7-	27660	27460	200	28280	28100	180
2,6-	29320	29270	50	29410	29270	140
2,5-	28560	28460	100	28810	28680	130
1,7-	28860	28700	160	29090	28780	310

Tab. 2. Wellenzahlen der 0–0-Übergänge in den Absorptions- und Fluoreszenzspektren der Phenanthroline.

5. Phosphoreszenz- und PhP-Spektren

Die Phosphoreszenzspektren der Phenanthroline, die für die repräsentativen Vertreter ebenfalls in den Abb. 7–9 dargestellt sind, zeigen eine bemerkenswerte Ähnlichkeit mit dem Phosphoreszenzspektrum des Phenanthrens und unterscheiden sich untereinander kaum.

Die grüne Phosphoreszenz des Phenanthrens wurde schon 1923 von TIEDE¹³ beobachtet und war seitdem Grund zahlreicher Untersuchungen^{14–16}. Die Raman-Spektren des Phenanthrens^{12, 17, 18} sind bekannt, kürzlich sind auch die IR-Spektren mit po-

¹³ E. TIEDE u. A. RAGOS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **56**, 655 [1923].

¹⁴ R. KISSLING, G. HOHLNEICHER u. F. DÖRR, Z. Naturforsch. **22a**, 1097 [1967].

¹⁵ T. AZUMI u. S. P. McGLYNN, J. c. **9**.

¹⁶ F. DÖRR, G. HOHLNEICHER u. S. SCHNEIDER, Ber. Bunsenges. Physik. Chem. **70**, 803 [1966].

¹⁷ R. MANZONI-ANZIDEI, Gazz. Chim. Ital. **67**, 790 [1937].

¹⁸ J. GAY, R. KARA u. J. P. MATHIEU, Bull. Soc. France Mineral. Crist. **84**, 187 [1961].

larisierter Licht von Phenanthren-Einkristallen von SCHETTINO und Mitarbeitern¹⁹ mitgeteilt worden. Berücksichtigt man nun noch die PhP-Spektren, so sind die experimentellen Unterlagen, die zur Schwingungsanalyse des Phenanthrenspektrums notwendig sind, vollständig.

-Phenanthrolin	$\tilde{\nu}_{\text{exp.}}$ cm^{-1}	$\tilde{\nu}_{\text{theor.}}$ cm^{-1}	$\Delta\nu: {}^1\text{L}_a - {}^3\text{L}_a$ cm^{-1}
3,6-	22 100	19 260	11 370
2,7-	21 800	18 100	12 470
2,6-	21 920	18 760	11 080
2,5-	22 010	19 290	11 810
1,7-	22 040	18 540	11 840
1,6-	22 140	19 320	12 600
1,8-	22 300	19 750	—
1,5-	22 260	19 860	—
4,5-	22 190	19 720	—

Tab. 3. Lage der niedrigsten Triplettzustände der Phenanthroline.

Die Phosphoresenzspektren der Phenanthroline sind bis auf 1,8-, 1,5- und 4,5-Phenanthrolin⁷ in der Literatur noch nicht beschrieben worden. Ebenfalls sind bisher die Raman- und Ultrarot-Spektren der Phenanthroline unbekannt.

Der 0–0-Übergang der Phosphoreszenz liegt beim Phenanthren bei $21\ 740\ \text{cm}^{-1}$, bei den Phenanthrolinen im Mittel bei 22 100, wie aus Tab. 3 zu ersehen ist. Somit liegt der niedrigste Triplettzustand bei den Phenanthrolinen etwa $350\ \text{cm}^{-1}$ höher als beim Phenanthren.

Bei den Phenanthrolinen sind die Schwankungen sehr gering und betragen im Durchschnitt $130\ \text{cm}^{-1}$. Die berechneten Werte der niedrigsten Triplett-Anregungszustände¹ liegen mit $19\ 220 \pm 450\ \text{cm}^{-1}$ im Mittel etwas niedriger als die tatsächlichen Werte, die Schwankungen bei den einzelnen Phenanthrolinen sind bei den berechneten Werten etwas höher. Wesentlich wichtiger ist jedoch, daß die an sich sehr kleinen Unterschiede bei den einzelnen Phenanthrolinen durch die Berechnungen richtig wiedergegeben werden.

In Tab. 3 sind zusätzlich die Energiedifferenzen zwischen dem Triplettzustand und dem entsprechenden Singulettzustand gleicher Konfiguration (L_a) angeführt.

Der Polarisationsgrad der Phosphoreszenz ist stets negativ, gleichgültig, ob die Phosphoreszenz durch Einstrahlung in die ${}^1\text{L}_b$ - oder ${}^1\text{L}_a$ -Bande erzeugt

wurde. Die Phosphoreszenz ist somit vorwiegend parallel zur x -Achse, d. h. senkrecht zur Molekülebene polarisiert. Allerdings ist die Polarisation etwas positiver für die ${}^1\text{L}_b$ -Anregung, die Phosphoreszenz enthält also auch eine schwache, in der Ebene (z -Achse) polarisierte Komponente. Besonders deutlich ist dies in Abb. 9 für das 3,6-Phenanthrolin der Symmetrie C_{2v} zu erkennen. Ferner lassen die APP-Spektren in den Abb. 3 und 4 erkennen, daß der Polarisationsgrad im Bereich der ${}^1\text{L}_b$ -Bande positiver ist als im Bereich der ${}^1\text{L}_a$ -Bande. Nach Tab. 2 ist ein in z -Richtung polarisierter Singulett-Übergang einem ${}^3\text{B}_2$ beigemischt. Der niedrigste Triplettzustand ist demnach ein $\pi - \pi^*$ -, insbesondere ein ${}^3\text{L}_a$ -Zustand, oder nach der gruppentheoretischen Bezeichnung ein Zustand mit der Symmetrie ${}^3\text{B}_2$. Der Übergang ${}^3\text{B}_2 \longleftrightarrow {}^1\text{A}_1$ in Tab. 2, Spalte 3, ist wegen der Spin-Bahn-Kopplung mit $n - \pi^*$ - und $\sigma - \pi^*$ -Zuständen in der x -Achse und z. Tl. in der z -Achse wegen der Kopplung mit $\pi - \pi^*$ -Zuständen (${}^1\text{B}_b$ und ${}^1\text{L}_b$) polarisiert.

Der niedrigste Triplettzustand der Phenanthroline gehört somit zur gleichen Darstellung wie der entsprechende Zustand im Phenanthren¹⁵.

Diese Deutung gilt formal lediglich für die Phenanthroline der Symmetrie C_{2v} , denn beide, ${}^3\text{B}_2$ und ${}^3\text{A}_1$ in C_{2v} , gehen in ${}^3\text{A}'$ in C_s über. Der Polarisationsgrad der Phosphoreszenz (PhP) bei Phenanthrolinen mit C_s -Symmetrie ist bei den Anregungen in der ${}^1\text{L}_b$ - und ${}^1\text{L}_a$ -Bande nahezu identisch.

Die Phosphoresenzspektren aller Phenanthroline sind in bezug auf ihre Schwingungsstruktur im Gegensatz zu den Fluoresenzspektren identisch. In den Phosphoresenzspektren bildet eine Schwingung mit der Wellenzahl von $1610 \pm 10\ \text{cm}^{-1}$ die Hauptserie. Diese Schwingung kombiniert noch mit Schwingungen mit einer Wellenzahl von $409 \pm 2\ \text{cm}$, $823 \pm 6\ \text{cm}^{-1}$ und $1370 \pm 12\ \text{cm}^{-1}$. Daraus resultieren drei Nebenserien.

Die Maxima der Phosphoresenzspektren ergeben sich nach den Beziehungen:

$$\text{Hauptserie } \tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 + n \cdot 1610\ \text{cm}^{-1}; n = 0, 1, 2, \dots$$

$$\text{I. Nebenserie } \tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 + n \cdot 1610\ \text{cm}^{-1} + 409\ \text{cm}^{-1};$$

$$\text{II. Nebenserie } \tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 + n \cdot 1610\ \text{cm}^{-1} + 823\ \text{cm}^{-1};$$

$$\text{III. Nebenserie } \tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 + n \cdot 1610\ \text{cm}^{-1} + 1370\ \text{cm}^{-1}.$$

Bei dem Übergang $T_1 \rightarrow S_0$ werden also z. Tl. andere Schwingungs-Auswahlregeln befolgt als beim Übergang $S_1 \rightarrow S_0$, wie aus den Abb. 11 im Vergleich zu Abb. 10 unmittelbar hervorgeht.

¹⁹ V. SCHETTINO, N. NETO u. S. CALIFANO, J. Chem. Phys. 44, 2724 [1966].

An Hand der FP- und PhP-Spektren der Phenanthroline und des Raman-Spektrums des Phenanthrens^{12, 17} kann nun die in Tab. 4 zusammengestellte Zuordnung der Schwingungen im Grundzustand der Phenanthroline vorgenommen werden. Bezuglich der Linie bei 830 cm^{-1} wurde die von SCHETTINO und Mitarbeitern¹⁹ gegebene Zuordnung zur Darstellung A₁ herangezogen. Damit sind aber

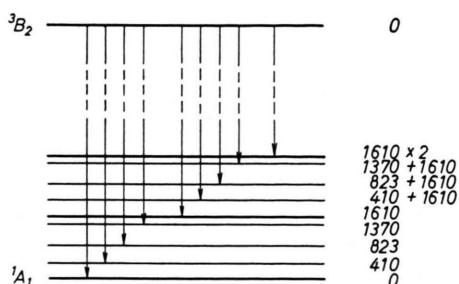


Abb. 11. Termschema der Triplettübergänge $^3\text{B}_2 \longleftrightarrow ^1\text{A}_1$ bzw. $^3\text{A}' \longleftrightarrow ^1\text{A}'$ der Phenanthroline.

alle Linien im Phosphoresenzspektrum der Darstellung A₁ zuzuordnen, wie bereits früher von CZEKALLA und Mitarbeitern²⁰ für das Phenanthren angenommen wurde, mit dem Unterschied, daß dort die Schwingungsbande bei 823 cm^{-1} einem Oberton der Grundschwingung bei 410 cm^{-1} zugeordnet wurde. Der in Tab. 4 getroffenen Zuordnung scheinen aber die PhP-Spektren des Phenanthrens und der Phenanthroline zu widersprechen, denn wenn alle Schwingungen zur gleichen Darstellung gehören, sollten keine Extremwerte im PhP-Spektrum auftreten. Dieser Widerspruch wurde bereits von GROPPER und DÖRR⁷ betont.

Fluor. cm^{-1}	Phosph. cm^{-1}	Raman ^a cm^{-1}	Darstellung
390	410	406	A ₁
680—760	—	621	B ₂
—	823	830	A ₁
1375	1370	1347	A ₁
—	1610	1608	A ₁

Tab. 4. Zuordnung der Schwingungen im Grundzustand der Phenanthroline. ^a Raman-Spektrum des Phenanthrolins^{12, 17}.

Die Phosphoreszenzintensitäten aller Phenanthroline stimmen weitgehend überein. Lediglich beim 4,5-Phenanthrolin konnte eine im Vergleich zu anderen Phenanthrolinen kleinere Phosphoreszenzintensität festgestellt werden. Im Gegensatz dazu unterscheiden sich die Fluoreszenzintensitäten um mehr als eine Zehnerpotenz. Auf diese Verhältnisse soll in einer anschließenden Arbeit näher eingegangen werden.

Zusammenfassung

Mit Hilfe der Fluoreszenz-, Phosphoreszenz- und der zugehörigen Polarisationsgradspektren wurde eine Analyse der Schwingungsübergänge durchgeführt. Dabei zeigte sich, daß die 10 isomeren Phenanthroline bezüglich der Fluoresenzspektren in zwei Gruppen unterteilt werden können, die sich hinsichtlich der Kombination der Schwingungen mit dem Elektronenübergang unterscheiden. Bemerkenswert ist, daß diese Einteilung nicht durch die Symmetrie der Phenanthroline gegeben ist, sondern, wie auch vorhergehende Untersuchungen gezeigt haben^{1, 5}, durch die Stellung der N-Atome bestimmt wird.

Bei den Phosphoresenzspektren ist keine Unterteilung auf Grund der Schwingungsstruktur möglich, da alle Phenanthroline praktisch identische Phosphoresenzspektren zeigen, die mit denen des Phenanthrens und der Benzochinoline übereinstimmen. Der 1. Triplettzustand der Phenanthroline entspricht der Darstellung B₂, wie beim Phenanthren.

Die Untersuchungen wurden durch Mittel der Deutschen Forschungsgemeinschaft, des Verbandes der Chemischen Industrie, Fonds der Chemie, und der Stiftung Volkswagenwerk unterstützt, wofür wir an dieser Stelle herzlich danken.

²⁰ J. CZEKALLA, G. BRIEGLB, W. HERRE u. H. J. VAHLENIEK, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. Physik. Chem. **63**, 715 [1959].