

Zur Frage der Phosphoreszenz von Ferrocen

A. MÜLLER-GOLDEGG und J. VOITLÄNDER

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität München

(Z. Naturforsch. 23 a, 1236 [1968]; eingegangen am 1. Juni 1968)

The phosphorescence of ferrocene in glassy solution at 77 °K has been investigated and compared with the results of other authors. There is no evidence that the observed weak phosphorescence can be unequivocally attributed to ferrocene.

SCOTT und BECKER¹ beobachteten 1961 an einer 10^{-2} -molaren glasigen Lösung von Ferrocen in EPA Phosphoreszenz, wobei sie folgende Feststellungen machten: Die Abklingzeit der Phosphoreszenz bei 77 °K betrug ca. 2 sec, die Emission erschien zwischen $14,6 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ und $20,8 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ und war am stärksten, wenn bei 3240 Å angeregt wurde. Die Autoren arbeiteten mit sorgfältig gereinigten Lösungsmitteln sowie mit ein- bzw. zweifach sublimiertem Ferrocen. In einer neueren Arbeit (1967) berichteten ARMSTRONG, SMITH, ELDER und MCGLYNN², die ebenfalls sehr sorgfältig gereinigte Substanzen verwendeten, daß sie unter ähnlichen Bedingungen wie bei SCOTT und BECKER keine Phosphoreszenz beobachten konnten, welche mit einiger Sicherheit auf Ferrocen zurückführbar war. SMITH und MEYER³ haben kürzlich die Absorption und Emission von Ferrocen bei 20 °K, welches in feste Edelgase, Stickstoff und Methan eingelagert war, untersucht. Sie beobachteten eine schwache Phosphoreszenz, deren Maximum bei $20 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ bzw. $21,5 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ in Methan bzw. Argon auftrat. Jedoch lassen die unterschiedlichen Versuchsbedingungen, in erster Linie die nicht leicht zu überblickenden Lösungsmittel- und Temperatureinflüsse, keinen direkten Vergleich mit den Messungen bei 77 °K zu.

Die von SCOTT und BECKER angegebene Phosphoreszenz ist aus zwei Gründen merkwürdig. Erstens ist die berichtete Abklingzeit von 2 sec für ein Molekül mit Schweratom ungewöhnlich lang. Zweitens ergibt sich aus der Analyse des Beobachtungsmaterials nach der Arbeit von MCGLYNN et al., daß die Phosphoreszenz einem Übergang $T_i \rightarrow S_0$ ($i \geq 4$) entsprechen müßte, also nicht aus dem tiefsten Triplettzustand T_1 erfolgen würde. Der einzige Fall von Phosphoreszenz aus einem höher angeregten Triplettzustand, der sonst bekannt ist, scheint bei Naphthacen vorzuliegen⁴.

Wir versuchten, das ESR-Spektrum von Ferrocen im „Triplettzustand“ zu erhalten, konnten aber keinerlei Anzeichen eines Absorptionsüberganges finden^{4a}. Für diesen negativen Befund sind natürlich mehr als eine Ursache denkbar. Die naheliegendste ist jedoch die, daß die Phosphoreszenz nicht vorhanden oder zu schwach ist. Um diese Frage zu klären, untersuchten wir selbst das „Phosphoreszenzverhalten“ von Ferrocen.

Wir reinigten Ferrocen durch mehrfache Umkristallisation sowie durch Säulenchromatographie nach SANGSTER und IRVINE⁵. Als Lösungsmittel verwendeten wir Äthanol für UV-Spektroskopie („Uvasol“ von Merck AG). Die Phosphoreszenzmessungen wurden im Labor der Arbeitsgruppe für Strukturchemie der Technischen Hochschule, München, durchgeführt, wo ein empfindlicheres Phosphoroskop als das von uns selbst konstruierte zur Verfügung stand. Eine erste Messung lieferte ein schwaches Phosphoreszenzspektrum zwischen $15 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ und ca. $26 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ mit einem Maximum bei $21,3 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ sowie einer deutlichen Schwingungsstruktur (Schwingungsfrequenz etwa $1,6 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$). Vor einer zweiten Messung unterzogen wir das Ferrocen einer weiteren Reinigung durch Sublimation im Vakuum. Das Resultat dieser zweiten Messung war eine noch schwächere Phosphoreszenz im oben genannten Frequenzbereich mit dem Maximum bei ca. $21 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ und ohne auflösbare Struktur. Das läßt darauf schließen, daß die von uns gemessene Phosphoreszenz zumindest zum Teil von einer flüchtigen Verunreinigung des Ferrocens herrührt. Die angegebene Schwingungsfrequenz deutet auf ein aromatisches Keton hin, das als Zerfalls- und Oxidationsprodukt des Ferrocens entstanden sein könnte. Ein Vergleich der Spaltöffnungen der verwendeten Monochromatoren bei unseren Messungen mit denen, die bei gut phosphoreszierenden Aromaten verwendet werden, ergibt unter der Voraussetzung, daß die gesamte Phosphoreszenz auf Ferrocen zurückführbar wäre, eine Quantenausbeute von maximal $2 \cdot 10^{-5}$. Dagegen sind Quantenausbeuten von etwa 0,5 bei Aromaten durchaus üblich. Das von SCOTT und BECKER veröffentlichte Spektrum stimmt sowohl in den Bandengrenzen (siehe oben) als auch in seinem Maximum ($16,8 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$) und der Schwingungsstruktur nicht mit dem von uns gemessenen überein. Es sei noch erwähnt, daß wir auch zonengereinigtes Ferrocen für die Phosphoreszenzmessungen verwendeten. Es erwies sich jedoch als weniger rein als unsere anderen Proben. Möglicherweise läßt sich eine teilweise Zersetzung des Ferrocens beim Zonenschmelzen nicht verhindern.

Aus diesen Ergebnissen und der aufgewandten Sorgfalt bei der Reinigung des Ferrocens möchten wir schließen, daß die bisher beobachtete Phosphoreszenz des Ferrocens mit großer Wahrscheinlichkeit nicht dem Ferrocen, sondern Verunreinigungen zugeschrieben werden muß. Eine vollständige Klärung der Verhältnisse setzt verbesserte Reinigungsmethoden voraus.

Wir danken Herrn Dr. DEHLER und Herrn FRITZ von der Arbeitsgruppe für Strukturchemie der Technischen Hochschule, München, für die Durchführung der Phosphoreszenzmessungen und ihre wertvollen Diskussionsbeiträge, Professor Dr. SCHILDKNECHT, Heidelberg, für die Zonenreinigung des Ferrocens und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ihre Unterstützung der gesamten Arbeit.

¹ D. R. SCOTT u. R. S. BECKER, J. Chem. Phys. 35, 516 [1961].

² A. T. ARMSTRONG, F. SMITH, E. ELDER u. S. P. MCGLYNN, J. Chem. Phys. 46, 4321 [1967].

³ Wir danken Professor B. MEYER, University of Washington, Seattle, für die Überlassung eines Vorabdrucks der Arbeit, die im J. Chem. Phys. veröffentlicht werden soll.

⁴ G. VISVANATH u. M. KASHA, J. Chem. Phys. 24, 574 [1956].

^{4a} Bei längerer Bestrahlung entsteht ein Radikal (g -Faktor ~ 2), dessen Zuordnung ungeklärt ist.

⁵ R. C. SANGSTER u. J. W. IRVINE, J. Chem. Phys. 24, 670 [1956].

