

Zum Phosphoreszenz- und Fluoreszenzverhalten von N-Aryl-carbazolen

M. ZANDER

Laboratorium der Rütgerswerke AG., Castrop-Rauxel

(Z. Naturforsch. **24 a**, 254—256 [1969]; eingegangen am 13. November 1968)

Am N-(9-phenanthryl)-carbazol (II) und dem Maleinsäureanhydrid-Addukt III des Anthraceno-2',3':2,3-carbazols wird intramolekulare Triplettenergieübertragung beobachtet (Donator: Carbazol-Kern; Akzeptor: Phenanthren- bzw. Naphthalin-Kern). — N-(α -Naphthyl)-carbazol (I) und II zeigen ein für diese Stoffklasse in bezug auf Lösungsmittel- und Temperaturabhängigkeit ungewöhnliches Fluoreszenzverhalten.

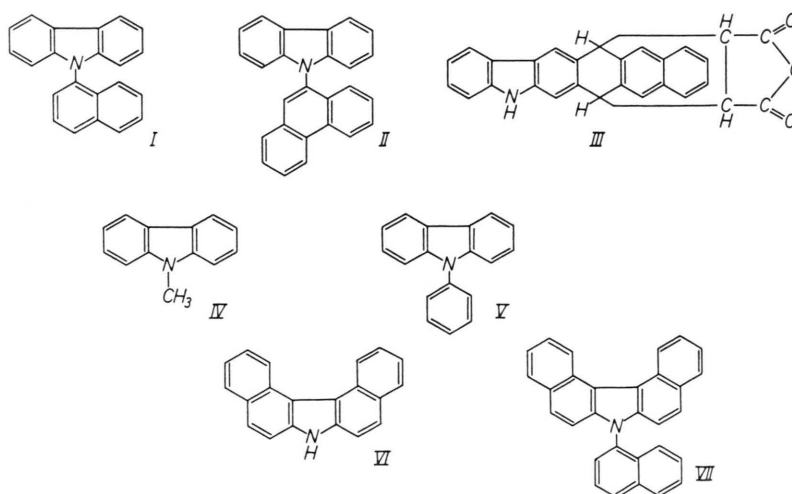
In einer früheren Mitteilung¹ wurde über intramolekulare Triplettenergieübertragung beim N-(α -Naphthyl)-carbazol (I) berichtet. Wir beobachteten jetzt das gleiche Phänomen am N-(9-phenanthryl)-carbazol (II).

Das bislang in der Literatur nicht beschriebene II wurde durch Umsetzung von Carbazol-Natrium mit 9-Brom-phenanthren erhalten. Die Konstitution ergibt sich aus Bildungsweise, Elementaranalyse, UV-Spektrum und IR-Spektrum (keine NH-Absorption).

Das UV-Spektrum von Phenanthryl-carbazol II entspricht weitgehend dem einer 1:1-Mischung von N-Methyl-carbazol und Phenanthren (Abb. 1). Hieraus ergibt sich, daß — analog wie beim Naphthyl-carbazol I — der Aryl- und der Carbazolrest in II nicht konjugiert sind, mithin hier zwei getrennte Termsysteme vorliegen. — Strahlt man in die längstwellige Absorptionsbande von II ein, so wird sowohl der Phenanthryl- wie der Carbazol-Chromophor an-

geregt, letzterer jedoch, wie man aus den molaren Extinktionskoeffizienten von N-Methyl-carbazol und Phenanthren abschätzen kann, um einen Faktor ca. 20 stärker. Trotzdem zeigt II in fester Lösung bei 77 °K (auch bei Messung mit sehr hoher Geräteempfindlichkeit) keine Phosphoreszenz, die vom Carbazol-Chromophor stammen könnte, sondern ausschließlich eine längerwellige Phosphoreszenz, die nach Lage und Schwingungsstruktur weitgehend der des Phenanthrens entspricht (Abb. 2). Auch die mittleren Phosphoreszenzlebensdauern von II und Phenanthren liegen im gleichen Bereich (2,0 bzw. 3,3 sec; N-Methyl-carbazol: 7,8 sec; alle Lebensdauern in EPA).

Der niedrigste Triplett-Anregungszustand von Phenanthren ist energieärmer als der von Carbazol ($\Delta = 2900 \text{ cm}^{-1}$). Es ist offensichtlich, daß — analog wie bei I — die Phosphoreszenz von II, die ausschließlich aus dem Phenanthren-Chromophor



¹ M. ZANDER, Z. Naturforsch. **23 a**, 950 [1968].



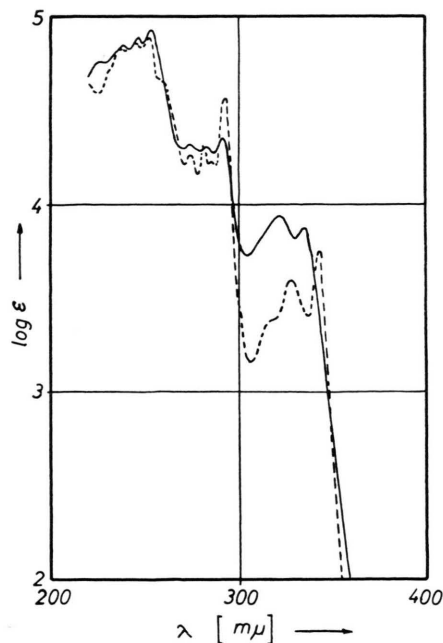


Abb. 1. Absorptionsspektren von N-(9-phenanthryl)-carbazol (II) (—) und einer 1:1-Mischung von N-Methylcarbazol und Phenanthren (---) in n-Heptan (Raumtemperatur).

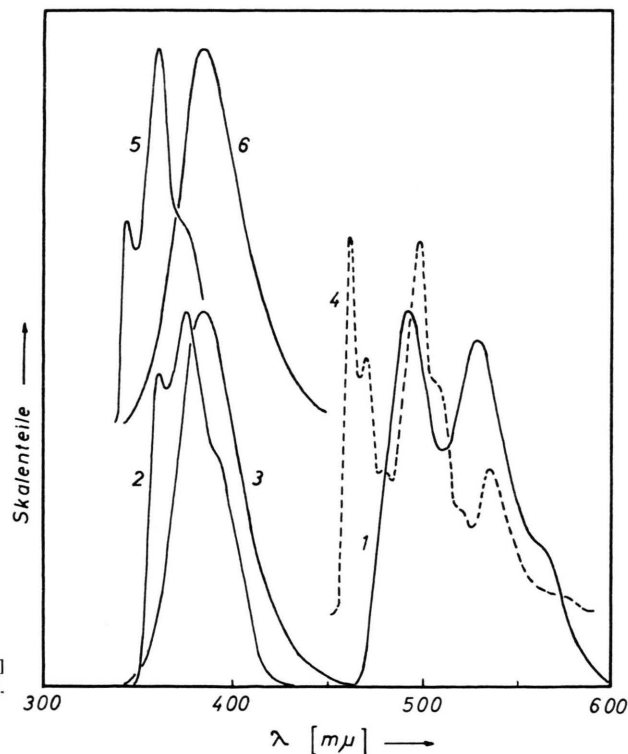


Abb. 2. Lumineszenzspektren von: N-(9-phenanthryl)-carbazol (II): (1) Phosphoreszenzspektrum in Methylcyclohexan-Isopentan, 77 °K, (2) Fluoreszenzspektrum in EPA, 77 °K, (3) Fluoreszenzspektrum in EPA, Raumtemperatur; Phenanthren: (4) Phosphoreszenzspektrum in Methylcyclohexan-Isopentan, 77 °K; N-(α-naphthyl)-carbazol (I): (5) Fluoreszenzspektrum in EPA, 77 °K, (6) Fluoreszenzspektrum in EPA, Raumtemperatur. — (Alle Spektren wurden auf gleiche Höhe der intensivsten Bande normiert.)

stammt, überwiegend auf dem Wege einer *intramolekularen* Triplettenenergieübertragung vom Carbazol-Chromophor (Donator) zum Phenanthren-Chromophor (Acceptor) angeregt wird. — Alle Messungen wurden in verdünnter Lösung ($m/1000$) durchgeführt, so daß man *intermolekulare* Triplettenenergieübertragung zwischen Carbazol- und Phenanthren-Kern aus zwei verschiedenen Molekülen sicher ausschließen kann. Das Phosphoreszenzspektrum (Abb. 2) und die mittlere Phosphoreszenzlebensdauer von II waren unabhängig von der Anregungswellenlänge.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde auch das Phosphoreszenzverhalten des Maleinsäureanhydrid-Addukts III des Anthraceno-2'.3':2.3-carbazols² untersucht. In diesem System sind der Carbazol-Rest (Donator) und der Naphthalin-Rest (Acceptor) durch sp^3 -hybridisierte C-Atome isoliert. — Das Phosphoreszenzspektrum von III (EPA, 77 °K) entspricht sehr weitgehend dem des 2.3-Dimethylnaphthalins (Abb. 3). Auch bei Einstrahlung in die längstwellige Absorptionsbande von III, bei der der Naphthalin-Chromophor noch nicht absorbiert, er-

hält man ausschließlich dessen Phosphoreszenz. Offensichtlich liegen hier ganz analoge Verhältnisse wie beim Naphthyl-carbazol I und beim 1-Naphthyl-9-carbazyl-methan³ vor.

Aus den hier und an anderer Stelle^{1, 3, 4} beschriebenen Beispielen folgt, daß intramolekulare Triplettenenergieübertragung unabhängig von der sterischen Anordnung von Donator- und Acceptor-Komponente ein ganz allgemeines Phänomen ist. Bisher wurde kein System mit isolierten Chromophoren gefunden, bei dem sich die Phosphoreszenz des Chromophors mit dem höher liegenden Tripletzustand beobachten ließ.

Die N-Aryl-carbazole I und II zeigen ein für diese Stoffklasse ungewöhnliches Fluoreszenzverhalten:

² M. ZANDER u. W. H. FRANKE, Chem. Ber. **97**, 212 [1964].

³ D. E. BREEN u. R. A. KELLER, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 1935 [1968]. — M. ZANDER, Ber. Bunsenges., im Druck.

⁴ A. A. LAMOLA, P. A. LEERMAKERS, G. W. BYERS u. G. S. HAMMOND, J. Amer. chem. Soc. **87**, 2322 [1965]; R. A. KELLER, ebenda **90**, 1940 [1968].

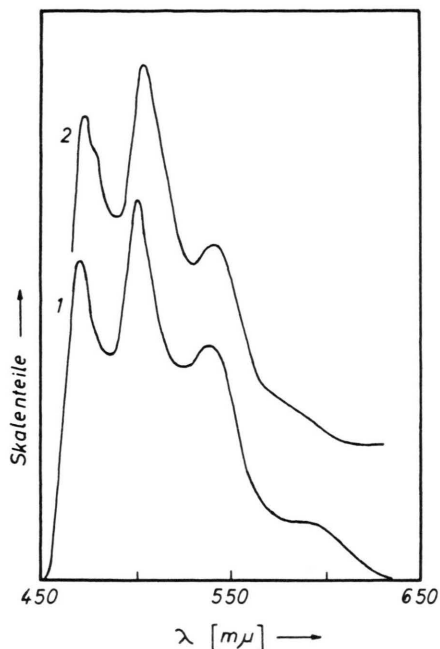


Abb. 3. Phosphoreszenzspektren vom Maleinsäureanhydrid-Addukt III (Kurve 1) und 2,3-Dimethylnaphthalin (Kurve 2) in EPA, 77 °K. (Die Spektren wurden mit gleicher Auflösung gemessen.)

1. Das bei Raumtemperatur in flüssiger Lösung unstrukturierte Fluoreszenzspektrum verschiebt sich mit zunehmender Dielektrizitätskonstante (DK) des Lösungsmittels stark zu längeren Wellenlängen, während die UV-Spektren von der DK des Lösungsmittels ganz unabhängig sind. In Äthylenglykol (DK=41) beträgt die Stokes-Verschiebung für I und II 5430 cm^{-1} . Die Lage des Fluoreszenzmaximums von I ist für einige Lösungsmittel in Tab. 1 zusammengestellt.

Lösungsmittel	DK	Fluoreszenz- maximum (cm^{-1})	Stokes- Verschiebung (cm^{-1})
n-Heptan	1,97	27250	2690
Cyclohexanol	15,00	25640	4120
Aceton	21,50	25190	4570
Äthylenglykol	41,20	24150	5430

Tab. 1. Lage des Fluoreszenzmaximums von N-(α -Naphthyl)-carbazol in verschiedenen Lösungsmitteln (Raumtemperatur). Fluoreszenz-0,0-Bande in EPA bei 77 °K = $29\,154\text{ cm}^{-1}$, Stokes-Verschiebung = 700 cm^{-1} .

2. Die Fluoreszenzspektren sind in fester Lösung (EPA) bei 77 °K strukturiert und liegen annähernd spiegelbildlich zur längstwelligen UV-Absorptions-

bande, während bei Raumtemperatur im gleichen Lösungsmittel das unter 1. beschriebene langwellig verschobene Fluoreszenzmaximum auftritt. In Abb. 2 sind die Fluoreszenzspektren von Naphthyl-carbazol I und Phenanthryl-carbazol II in EPA bei 77 °K und bei Raumtemperatur wiedergegeben.

Das beobachtete Fluoreszenzverhalten von I und II kann man in Analogie zu anderen bekannten Fällen mit der Annahme eines stärker polaren Anregungszustandes und der dadurch bedingten, im Grund- und Anregungszustand unterschiedlichen Solvation deuten (siehe hierzu ⁵). Die in fester Lösung auftretende Fluoreszenz stammt offensichtlich aus einem Franck-Condon-Zustand, während die bei Raumtemperatur (niedrige Viskosität des Lösungsmittels) auftretende Lumineszenz aus dem Gleichgewichtszustand herrührt. Überraschend ist aber, daß die mit I und II verwandten Verbindungen IV–VII dieses Fluoreszenzverhalten nicht zeigen: ihre Fluoreszenzspektren sind in allen Lösungsmitteln strukturiert, weisen nur geringe Stokes-Verschiebung auf, sind unabhängig von der DK des Lösungsmittels und ändern sich nicht beim Übergang von der festen zur flüssigen Lösung. Bisher ist nicht geklärt, auf Grund welcher struktureller (oder mit dem Termschema zusammenhängender) Ursachen die N-Aryl-carbazole I und II sich in ihrem Fluoreszenzverhalten so grundlegend von dem der verwandten Verbindungen IV–VII unterscheiden.

Experimentelles

N-(9-phenanthryl)-carbazol: Aus Carbazol-Natrium (aus Carbazol und Natriumamid) durch Umsetzung mit 9-Brom-phenanthren in siedendem Dekalin. Das in geringer Ausbeute entstehende Produkt wird durch Chromatographie an Al_2O_3 in Benzin–Benzol 8 : 2 gereinigt. II bildet farblose Kristalle vom Schmp. 183,5 bis 184°:

$\text{C}_{26}\text{H}_{17}\text{N}$ (343,4) Ber. C 90,93 H 4,99 N 4,08,
Gef. C 90,51 H 5,10 N 4,07.

Durchführung der Messungen: Alle Messungen wurden mit einem Aminco-Bowman-Spektrofluorimeter, die Phosphoreszenzmessungen unter Verwendung eines Aminco-Keirs-Phosphoroskops durchgeführt.

Für experimentelle Hilfe danke ich den Herren K. BULLIK (spektroskopische Messungen) und W. H. FRANKE (präparative Arbeiten).

⁵ Siehe C. A. PARKER, "Photoluminescence in Solution", Elsevier Publ. Co., Amsterdam–London–New York 1968.