

Phosphoreszenzspektroskopische Untersuchungen an Carbazolketonen

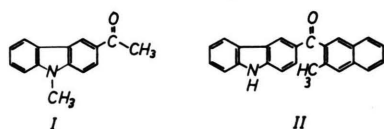
M. ZANDER

Laboratorium der Rütgerswerke AG, Castrop-Rauxel

(Z. Naturforsch. 24 a, 1387—1390 [1969]; eingegangen am 26. Juni 1969)

Am 3-[3'-Methyl-naphthoyl-(2')]-carbazol (II) wird intramolekulare Triplettenenergieübertragung beobachtet (Donator: Carbazolkern, Acceptor: Naphthalinkern) und im Zusammenhang mit analogen Verbindungen erhaltenen Ergebnissen diskutiert. — 3-Acetyl-9-methyl-carbazol (I) weist ungewöhnliches Phosphoreszenzverhalten auf (nichtexponentieller Abklingvorgang, starke Lösungsmittelabhängigkeit).

Die Ultravioletspektren von 3-Acetyl-9-methyl-carbazol (I) und 3-[3'-Methyl-naphthoyl-(2')]-carbazol (II) (in n-Heptan bei Raumtemperatur, Abb. 1) weisen bemerkenswerte Ähnlichkeit auf. Es ist offensichtlich, daß der Naphthyl- und der Carbazol-komplex in II nicht miteinander konjugiert sind.



Konjugationsunterbrechung in aromatischen Systemen durch Carbonylgruppen ist an den para-Chinonen der Acene¹ und an Benzophenonderivaten² eingehend studiert worden. In der Naphthalinreihe ergibt sich der Effekt, z. B. aus der geringen Verschiebung der UV-Banden beim Übergang vom 2-Naphthyl-methyl-keton zum 2-Naphthyl-phenyl-keton³. In II wird die Konjugationsunterbrechung durch den sterischen Einfluß der o-Methylgruppe noch begünstigt.

Im Gegensatz zu den UV-Spektren sind die Phosphoreszenzspektren von I und II (in Alkohol und Methylcyclohexan/n-Pentan bei 77°K, Abb. 3 und 4) charakteristisch verschieden. Das Spektrum von II entspricht in beiden Lösungsmitteln nach Lage und Struktur dem Naphthalin-Typ und die Annahme ist plausibel, daß die Phosphoreszenz von II ausschließlich aus dem Naphthyl-Chromophor stammt.

Ein ganz ähnliches Phosphoreszenzverhalten wie II zeigen die Naphthoyl-Derivate III und IV des Carbazols. Phosphoreszenzdaten der Verbindungen

Sonderdruckanforderungen erbeten an Dr. M. ZANDER, D 4620 Castrop-Rauxel 2, Friedenstr. 9.

¹ H. HARTMANN u. E. LORENZ, Z. Naturforsch. 7a, 360 [1952]. — M. ZANDER, Ber. Bunsenges. 71, 424 [1967]. — H. R. DROTT u. H. H. DEARMAN, J. Chem. Phys. 47, 1896 [1967].

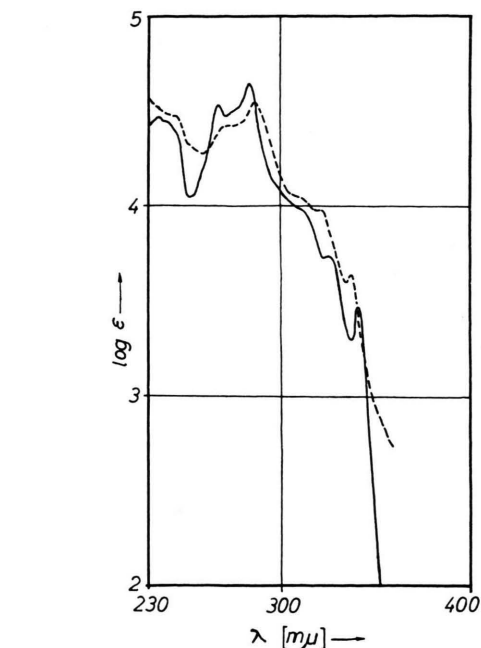


Abb. 1. UV-Absorptionsspektren von 3-Acetyl-9-methyl-carbazol (I) (—) und 3-[3'-Methyl-naphthoyl-(2')]-carbazol (II) (---) in n-Heptan. (Die log ε des Spektrums von II sind wegen der Schwerlöslichkeit der Verbindung mit einer Unsicherheit behaftet).

II, III und IV sind in Tab. 1 zusammengestellt. In einer früheren Arbeit⁴ wurde aufgrund eines Vergleichs der Phosphoreszenzeigenschaften von III mit denen von Naphthalin resp. 2-Acetylnaphthalin angenommen, daß die Phosphoreszenz von III aus dem Naphthoyl-Rest der Verbindung stammt. Die jetzt gefundene Übereinstimmung im Phosphoreszenzverhalten von III und IV, insbesondere die

² E. J. MORICONI, W. F. O'CONNOR u. W. FORBES, J. Amer. Chem. Soc. 82, 5454 [1960]; 84, 3928 [1962].

³ Siehe R. A. FRIEDEL u. M. ORCHIN, UV-spectra of aromatic compounds (John Wiley & Sons Inc., New York) Chapman & Hall Ltd., London 1951.



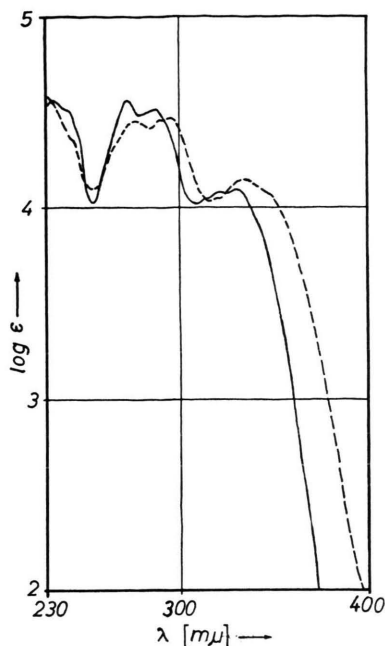


Abb. 2. UV-Absorptionsspektren von 3-Acetyl-9-methylcarbazol (I) (—) und 3-[3'-Methyl-naphthoyl-(2')]-carbazol (II) (---) in Äthanol.

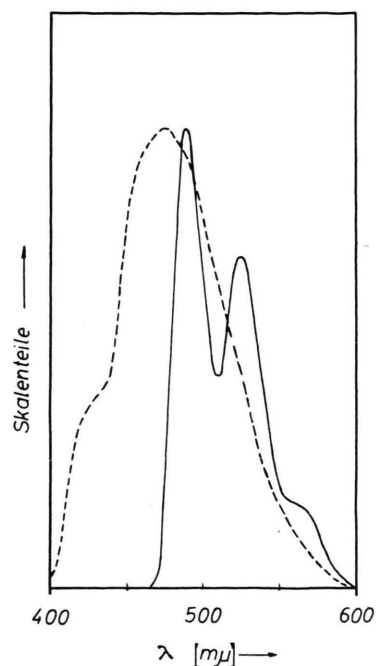


Abb. 4. Phosphoreszenzspektren von 3-Acetyl-9-methylcarbazol (I) (---) und 3-[3'-Methyl-naphthoyl-(2')]-carbazol (II) (—) in Methylcyclohexan/n-Pentan bei 77°K. (Die Spektren wurden auf gleiche Höhe der intensivsten Bande normiert).

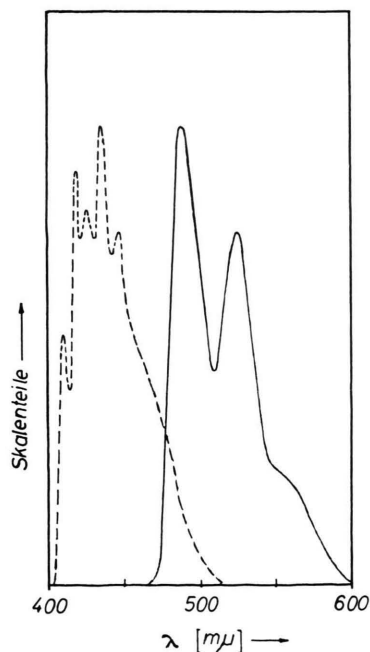
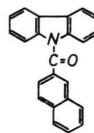
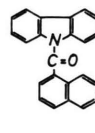


Abb. 3. Phosphoreszenzspektren von 3-Acetyl-9-methylcarbazol (I) (---) und 3-[3'-Methyl-naphthoyl-(2')]-carbazol (II) (—) in Alkohol bei 77°K. (Die Spektren wurden auf gleiche Höhe der intensivsten Bande normiert).

Übereinstimmung der Lebensdauer, macht wahrscheinlicher, daß die Phosphoreszenz beider Systeme — ebenso wie die von II — aus dem *Naphthyl*-Rest der Verbindungen herrührt, da Phosphoreszenzübergänge und Lebensdauern von 1- und 2-Carbonyl-Derivaten des Naphthalins i. allg. deutlich verschieden sind. Der niedrigste Singlett-Anregungs-



III

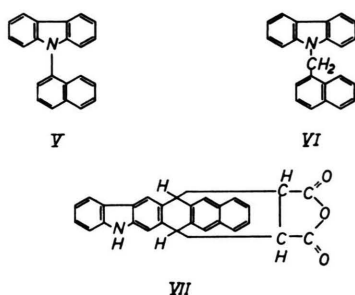


IV

	II	III	IV
Phosphoreszenzbanden in EPA (Å)	4830, 5170, 5600	4880, 5260, 5660	4930, 5300, 5700
Mittlere Phos.-Lebensdauer (sec)	1.0	1.2	1.1

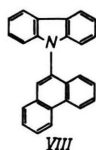
Tab. 1. Phosphoreszenzdaten von 3-[3'-Methyl-naphthoyl-(2')]-carbazol (II), 9-[Naphthoyl-(2')]-carbazol (III) und 9-[Naphthoyl-(1')]-carbazol (IV).

zustand von Naphthalin liegt höher als der von II. Bei Erregung in die längstwellige Absorptionsbande von II kann demnach die Phosphoreszenz des Naphthyl-Restes nur auf dem Wege einer intramolekularen Triplett-Triplett-Energieübertragung vom höher liegenden Carbazol-Triplett zum niedriger liegenden Naphthalin-Triplett zustandekommen. Damit liegen bei II ähnliche Verhältnisse wie bei den früher untersuchten Verbindungen V⁴, VI^{5,6} und VII⁷ vor. In diesen Verbindungen stammt die Phosphoreszenz wie bei II aus dem Naphthalin-Chromophor und in allen Fällen findet intramolekulare Triplett-Triplett-Energieübertragung (bei Erregung in die längstwellige Absorptionsbande) statt, wobei der Carbazol-Chromophor als Triplett-Donator fungiert.



Auch die Phosphoreszenz des N-(9-phenanthryl)-carbazols (VIII)⁷, die eindeutig aus dem Phenanthryl-Rest der Verbindung stammt, kommt durch intramolekulare Energieübertragung zustande.

Doch ist hier eine eindeutige Entscheidung zwischen den beiden möglichen Anregungsmechanismen, Triplett-Triplett-Energieübertragung oder Singlett-Singlett-Energieübertragung (Donator: Carbazolkern, Acceptor: Phenanthrenkern) mit anschließendem intersystem crossing innerhalb der Acceptor-Komponente, noch nicht möglich⁸. Das gleiche gilt für die Naphthoyl-Verbindungen III und IV.



Die UV-Spektren von I und II erfahren eine charakteristische Änderung beim Übergang vom unpolaren (n-Heptan) zum polaren Lösungsmittel (Alkohol) (Abb. 1 und 2). Eine mögliche Interpretation besteht darin, daß im unpolaren Lösungsmittel die längstwellige Bande von I (analog bei II) bei 341 m μ einem π , π^* -Übergang, die breite Bande bei ca. 312 m μ , jedoch einem Charge-transfer-Übergang⁹ entspricht. Im polaren Lösungsmittel wird die Charge-transfer-Bande um ca. 2000 cm⁻¹ bathochrom verschoben, sie liegt nun bei 330 m μ und verdeckt den längstwelligen π , π^* -Übergang. Die Annahme eines Charge-transfer-Übergangs bei I erscheint durchaus plausibel.

Das im Rahmen der vorliegenden Arbeit eingehend untersuchte Phosphoreszenzverhalten des 3-Acetyl-9-methyl-carbazols (I) ist ungewöhnlich: 1. Beim Übergang vom polaren zum unpolaren Lösungsmittel beobachtet man eine charakteristische Spektrenänderung, die bei II nicht auftritt (Abb. 3 und 4). 2. Der Phosphoreszenzabklingvorgang von I (Alkohol, resp. EPA 77°K) läßt sich nur als Überlagerung von wenigstens zwei exponentiellen Vorgängen mit unterschiedlicher Zeitkonstante (τ_1 = ca. 1 sec, über ca. 2 Lebensdauern und τ_2 = 2,8 sec, über 3 Lebensdauern) darstellen. Der Phosphoreszenzabklingvorgang von II ist unter gleichen Bedingungen über 7 Lebensdauern exponentiell.

Um weitgehend auszuschließen, daß das nicht-exponentielle Abklingen der Phosphoreszenz von I durch eine Verunreinigung zustande kommt, wurde auf Reinigung und Reinheitsprüfung der Verbindung besondere Aufmerksamkeit gerichtet. Die in der Literatur¹⁰ schon beschriebene Verbindung wurde auf einem anderen Wege (Friedel-Crafts-Acylierung von 9-Methylcarbazol mit Acetylchlorid in Schwefelkohlenstoff) dargestellt und zeigte den Lit.-Schmp. Für die Reinigung kamen fraktionierte Kristallisation, fraktionierte Hochvakuumsublimation, Zonenschmelzen und Pikratbildung zur Anwendung. Alle nach verschiedenen Methoden gereinigten Produkte zeigten den gleichen Schmp., übereinstimmende UV-Spektren und übereinstimmendes Phosphoreszenzverhalten (Spektrum, Ab-

⁴ M. ZANDER, Z. Naturforsch. **23a**, 950 [1968].

⁵ M. ZANDER, Ber. Bunsenges. **72**, 1161 [1968].

⁶ D. E. BREEN u. R. A. KELLER, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 1935 [1968].

⁷ M. ZANDER, Z. Naturforsch. **24a**, 254 [1969].

⁸ M. ZANDER, Z. Naturforsch. **24a**, 870 [1969].

⁹ G. PORTER u. P. SUPPAN, Trans. Faraday Soc. **61**, 1664 [1965]. — P. SUPPAN, J. Mol. Spectr. **30**, 17 [1969].

¹⁰ S. G. P. PLANT u. S. B. C. WILLIAMS, J. Chem. Soc. (London) **1934**, 1142.

klungvorgang). Auf eine von der Darstellung her mögliche Verunreinigung (3,6-Diacetyl-9-methyl-carbazol) wurde gaschromatographisch geprüft ($<0.005\%$). Ebenso ließen sich im Papier- und Dünnschichtchromatogramm von I keine Verunreinigungen nachweisen.

Wenn man von Verunreinigungen absieht, ist die naheliegendste Deutung für das beobachtete Phosphoreszenzabklingverhalten von I, daß die Verbindung wenigstens zwei emittierende Triplets aufweist. Ein derartiges Verhalten steht im Gegensatz zu Kasha's Regel¹¹. Von den zahlreichen in der Literatur berichteten „Ausnahmen“ von Kasha's Regel dürften nur sehr wenige nicht auf Verunreinigungen zurückzuführen sein und weitere Beachtung verdienen, das sind insbesondere die von YANG und MUROV¹² am Indanon-(1) und von GRIFFIN¹³ an Acetophenon-Derivaten aufgefundenen Verhältnisse. Wir beabsichtigen, das ungewöhnliche Phosphoreszenzverhalten von I im Zusammenhang mit anderen Verbindungen, insbesondere solchen, die Charge-transfer-Anregungszustände aufweisen, auf breiterer Basis zu untersuchen.

Es sei noch erwähnt, daß sich n, π^* -Phosphoreszenz, für die eine sehr kurze Lebensdauer charakteristisch ist, bei I nicht beobachten ließ. Auch im UV-Spektrum macht sich keine n, π^* -Bande bemerkbar. Sie ist möglicherweise durch die intensive, langwellige Absorption verdeckt.

¹¹ M. ZANDER, *Phosphorimetry*, Academic Press, New York-London 1968, S. 17 ff. — S. P. MCGLYNN, T. AZUMI u. M. KINOSHITA, *Molecular Spectroscopy of the Triplet State*, Prentice-Hall Inc. 1969, S. 7 ff.

¹² N. C. YANG u. S. MUROV, *J. Chem. Phys.* **45**, 4358 [1966].

¹³ R. N. GRIFFIN, *Photochem. Photobiol.* **7**, 159 [1968].

Experimentelles

Substanzen. 3-Acetyl-9-methyl-carbazol (I): Zu 30 g 9-Methyl-carbazol und 25 g Aluminiumchlorid in 100 ccm Schwefelkohlenstoff werden bei 30° (Badtemperatur) unter gutem Rühren 13 g Acetylchlorid in 100 ccm Schwefelkohlenstoff innerhalb von ca. 20 Min. zugetropft. Die Reaktionsmischung wird weitere 20 Min. unter Rühren bei 30° gehalten und anschließend mit Eis/verd. Salzsäure zersetzt. Man läßt einige Stunden stehen, filtriert, wäscht die Schwefelkohlenstofflösung mit Wasser und Ammoniak und befreit vom Lösungsmittel. Das zurückbleibende ölige Rohprodukt wird mit ca. 40 ccm Äther behandelt, der Rückstand abgesaugt, mit Äther gewaschen (Ausb. 8,2 g) und mehrere Male aus Benzin (100/120°) umkristallisiert; farblose Kristalle vom Schmp. 102–102,3° (Lit.-Schmp.¹⁰ 102°).

9-[Naphthoyl-(1')]-carbazol (IV): Eine innige Mischung von 16,7 g Carbazol und 35 g 1-Naphthoylchlorid wird 10 Min. auf 260° erhitzt. Nach dem Abkühlen lassen destilliert man das dunkle Öl bis 270°/5 · 10⁻² Torr. Die bei ca. 270° übergehende Fraktion (10,4 g) wird in der Wärme in Alkohol und etwas Benzol gelöst und ca. 3 Tage stehen gelassen. Das kristalline Produkt wird abgesaugt und mehrere Male aus Alkohol umgelöst (1,2 g); farblose Kristalle vom Schmp. 112–113°.

C₂₃H₁₅NO (321,4) Ber. N 4,36 O 4,98
Gef. N 4,36 O 4,96

Auf Substitution am Stickstoff wurde durch das IR-Spektrum geprüft: keine NH-Absorption.

3-[3'-Methyl-naphthoyl-(2')]-carbazol (II). Diese Verbindung wurde nach M. ZANDER und W. H. FRANKE, *Chem. Ber.* **97**, 212 (1964) dargestellt.

Durchführung der Messungen. Die UV-Spektren wurden am Zeiss-Spektralphotometer PMQ II gemessen, die Phosphoreszenzspektren und die Phosphoreszenzabklingvorgänge am Aminco-Keirs-Spektrophosphorimeter.

Für experimentelle Hilfe danke ich den Herren K. BULLIK (spektroskopische Messungen) sowie W. H. FRANKE und D. KAMPF (präparative Arbeiten). Herrn Dr. H. D. SAUERLAND, Rütgerswerke AG, Duisburg-Meiderich, bin ich für die Durchführung der gaschromatographischen Reinheitsprüfung von 3-Acetyl-9-methyl-carbazol zu besonderem Dank verpflichtet.