

System	Crystallization region	% liquidus area
K (CNS, HCOO, Cl)	(1)	2.44
	(3)	2.23
K (CNS, HCOO, Br)	(1)	3.41
	(3)	3.02
K (CNS, HCOO, I)	(1)	5.49
	(3)	5.17

Table 5. Areas of the two crystallization regions (in % of the total liquidus area).

The areas a(1) and a(3) (expressed in percentages of the total area of the triangle) are reported in Tab. 5. The crystallization areas do not show a linear dependence on the radius⁵ of the halogen ions (see Fig. 4) as was seen in other groups of systems⁶.

⁵ G. J. JANZ, *Molten Salts Handbook*, Academic Press, New York 1967, p. 1.

⁶ G. PIANTONI, A. CINGOLANI, D. LEONESI, and P. FRANZOSINI, *Ric. Sci.* **39**, 163 [1969]; D. LEONESI, G. PIANTONI and P. FRANZOSINI, *Z. Naturforsch.* **25a**, 56 [1970].

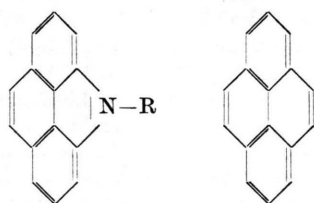
Excimeren-Fluoreszenz beim 4 H-Benzo[def]carbazol und seiner N-Acetyl-Verbindung

M. ZANDER

Laboratorium der Rütgerswerke AG, Castrop-Rauxel

(*Z. Naturforsch.* **25 a**, 1521—1523 [1970]; eingegangen am 31. Juli 1970)

Excimeren-Fluoreszenz¹ ist bei heterocyclischen Systemen bisher nur in wenigen Fällen beobachtet worden: bei Aryl-Derivaten des Oxazols und Oxadiazols², beim 4-Aza-pyren³ und intramolekular beim 1.3-Bis-carbazolyl-propan⁴. Eine neuerliche Untersuchung der Fluoreszenzeigenschaften von 4 H-Benzo[def]carbazol (I) ergab, daß auch diese Verbindung unter geeigneten Bedingungen Excimeren-Fluoreszenz zeigt.



I, R=H
II, R=—COCH₃

III

Abb. 1 gibt die Fluoreszenzspektren von I in Toluol (Raumtemperatur) bei verschiedenen Konzentrationen. Gegenüber der verdünnten Lösung (Kurve 1) beobachtet man in der m/50-Lösung (Kurve 2) eine Intensitätszunahme im langwelligen Teil des Spektrums. In der m/20-Lösung (Kurve 3) ist eine neue breite Bande bei 23 000 cm⁻¹ deutlich zu erkennen.

Die Änderung des Fluoreszenzspektrums von I in Abhängigkeit von der Konzentration ist nicht mit einer Änderung des Absorptionsspektrums verbunden. Die langwellige Fluoreszenzbande, die man in konzentrierten Lösungen von 4 H-Benzo[def]carbazol beobachtet, muß demnach als Excimeren-Fluoreszenz angesehen werden.

Das Verhältnis der Intensität von Monomeren- zu Excimeren-Fluoreszenz von I ist von der Temperatur abhängig. Bei ca. 80° (Toluol) ist auch in der m/20-Lösung keine Excimeren-Fluoreszenz zu beobachten. Bei Raumtemperatur tritt sie deutlich auf (Abb. 1), um beim Übergang auf -65° (Zunahme der Viskosität des Lösungsmittels) wieder an Intensität zu verlieren. In fester Lösung (m/20, EPA) bei -196° ist erwartungsgemäß keine Excimeren-Fluoreszenz feststellbar.

4 H-Benzo[def]carbazol ist ein Carbazol-Analogen des Pyrens (III). Ein Unterschied im Fluoreszenzverhalten von I und III besteht in der Energiedifferenz zwischen Monomeren- und Excimeren-Fluoreszenz. Sie beträgt bei I 4800 cm⁻¹ und ist damit deutlich kleiner als beim Pyren (ca. 6000 cm⁻¹) und den meisten übrigen in dieser Hinsicht bisher untersuchten Verbindungen. Da sich die Absorptionsbanden im wenig strukturierten UV-Spektrum von I nicht eindeutig klassifizieren lassen, ist schwer zu entscheiden, ob die verringerte Monomer-Dimer-Differenz vorwiegend auf eine gegenüber Pyren kleinere Aufspaltung des L_a-Terms (para-Bande) im Excimeren zurückgeführt werden muß. Letzteres würde auf einen unterschiedlichen Gleichgewichtsabstand der Molekülebenen in den beiden Excimeren hinweisen⁵.

Ein weiterer Unterschied im Fluoreszenzverhalten von 4 H-Benzo[def]carbazol (I) und Pyren (III) besteht darin, daß I — im Gegensatz zu III — in kon-

Sonderdruckanforderungen an Dr. M. ZANDER, Rütgerswerke AG, D-4620 Castrop-Rauxel.

¹ TH. FÖRSTER, *Angew. Chem.* **81**, 364 [1969].

² I. B. BERLMAN, *J. Chem. Phys.* **34**, 1083 [1961]. — H. LAMI, J. GRESSET u. G. LAUSTRIAT, *Proc. Intern. Symp. Luminescence*, S. 190, Verlag Karl Thieme, München 1966. — H. LAMI u. G. LAUSTRIAT, *J. Chem. Phys.* **48**, 1832 [1968].

³ M. ZANDER u. W. H. FRANKE, *Chem. Ber.* **99**, 1279 [1966].

⁴ W. KLÖPFER, *Chem. Phys. Letters* **4**, 193 [1969].

⁵ Siehe hierzu A. K. CHANDRA u. E. C. LIM, *J. Chem. Phys.* **48**, 2589 [1968].



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 digitalized 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.

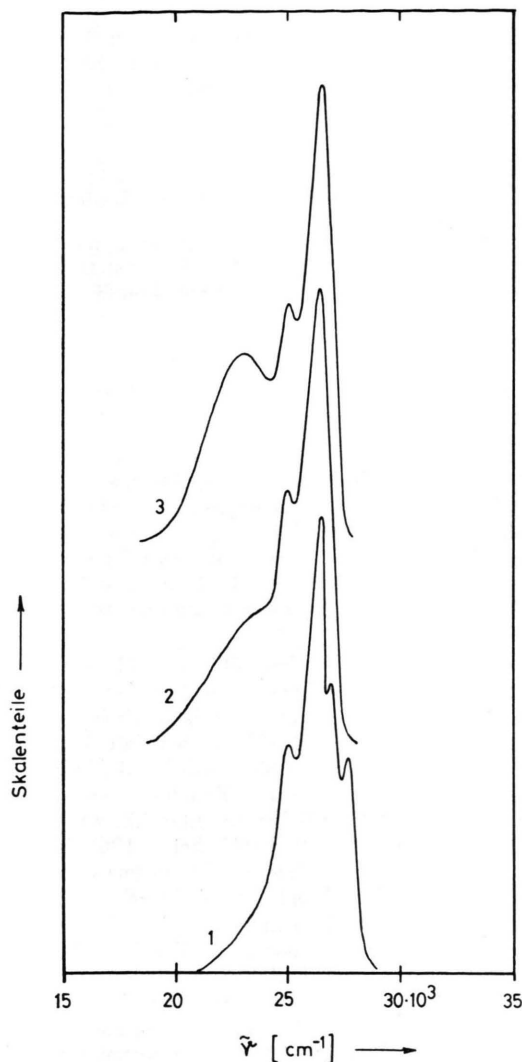


Abb. 1. Fluoreszenzspektren von 4 H-Benzo[def]carbazol (I) in Toluol bei Raumtemperatur. Kurve 1: $c=1/200\,000$ Mol/l, Kurve 2: $c=1/50$ Mol/l, Kurve 3: $c=1/20$ Mol/l. Anregungswellenlänge $330\text{ m}\mu$. — (Alle Spektren wurden auf gleiche Höhe der intensivsten Monomeren-Bande normiert.)

zentrierten Lösungen in Pyridin keine Excimeren-Fluoreszenz, lediglich Monomeren-Fluoreszenz zeigt. Man darf vermuten, daß in Pyridin-Lösungen von I H-Brücken zwischen Lösungsmittel und Gelöstem vorliegen, wie sie ähnlich für das System Carbazol-Acridin⁶ angenommen wurden. Die Annahme, daß Excimeren-Fluoreszenz in Systemen mit H-Brücken nicht auftritt, soll an anderen Beispielen geprüft werden.

In einer früheren Arbeit⁷ wurde gezeigt, daß N-Acetylierung bei Carbazolen einen signifikanten Einfluß auf das UV-Spektrum hat. Als weiteres Beispiel sind

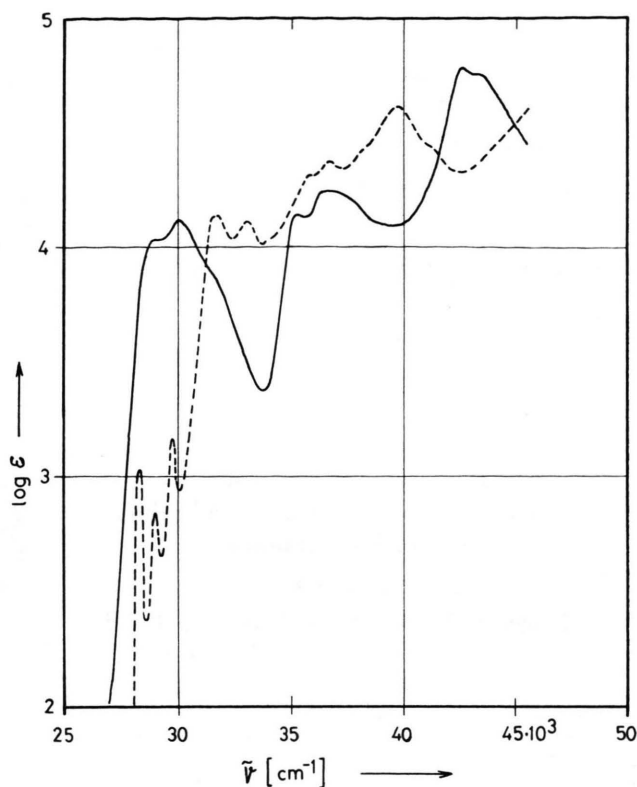


Abb. 2. Absorptionsspektren von 4 H-Benzo[def]carbazol (I) (—) und 4-Acetyl-4 H-Benzo[def]carbazol (II) (---) in Äthanol (Raumtemperatur).

in Abb. 2 die UV-Spektren von 4 H-Benzo[def]carbazol (I) und seines N-Acetyl-Derivats (II) wiedergegeben.

II zeigt in verdünnter Lösung (Toluol) eine Monomeren-Fluoreszenz bei $27\,900\text{ cm}^{-1}$ (Abb. 3, Kurve 1). Beim Übergang zu konzentrierten Lösungen beobachtet man auch hier eine Intensitätszunahme im langwelligen Teil des Spektrums. In der $m/20$ -Lösung (-60° ; Kurve 3) ist eine neue breite Bande bei $23\,800\text{ cm}^{-1}$ deutlich zu erkennen. Diese neue Fluoreszenzbande, die nur in konzentrierten Lösungen zu beobachten ist, muß in Analogie zu den Verhältnissen bei I ebenfalls als Excimeren-Fluoreszenz angesehen werden. — Die Intensität der Excimeren-Fluoreszenz von II ist bei Raumtemperatur gering, bei 0° größer und nimmt beim Übergang auf -60° weiter zu. In fester Lösung ($m/20$, Toluol) bei -196° tritt keine Excimeren-Fluoreszenz auf.

Wie bei I ist auch bei II die Energiedifferenz zwischen Monomeren- und Excimeren-Fluoreszenz mit 4100 cm^{-1} deutlich kleiner als beim Pyren und den anderen bisher bekannten Fällen. Die kleinere Monomer-Dimer-Differenz bei II kommt zustande durch das Zusammenwirken einer gegenüber Pyren kleineren Auf-

⁶ M. A. EL-BAYOUMI u. M. KASHA, J. Chem. Phys. **34**, 2181 [1961].

⁷ M. ZANDER, Ber. Bunsenges. **72**, 1161 [1968].

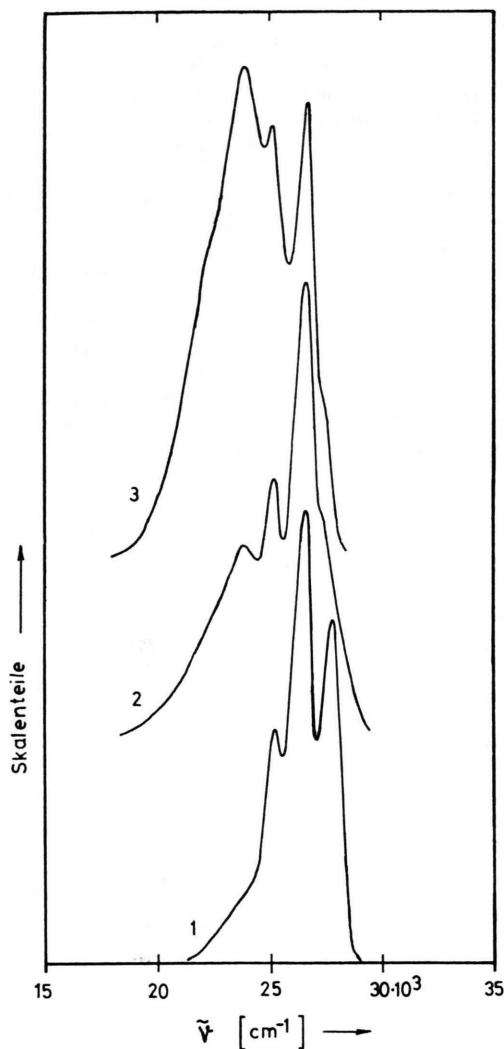


Abb. 3. Fluoreszenzspektren von 4-Acetyl-4H-Benzo[def]carbazol (II) in Toluol bei -60° . Kurve 1: $c=1/50\,000$ Mol/l, Kurve 2: $c=1/50$ Mol/l, Kurve 3: $c=1/20$ Mol/l. Anregungswellenlänge $340\text{ m}\mu$. — (Alle Spektren wurden auf gleiche Höhe der intensivsten Monomeren-Bande normiert.)

spaltung des L_a -Terms im Excimeren, einer größeren Termdifferenz zwischen α - und para-Übergang (L_b-L_a) und einer größeren Stokes-Verschiebung der Monomeren-Fluoreszenz.

Wenn das Fehlen von Excimeren-Fluoreszenz in konzentrierten Lösungen von I in Pyridin mit dem Auftreten von H-Brücken in Verbindung gebracht werden darf, so sollte dieser Effekt bei der N-Acetyl-Verbindung II nicht auftreten. Tatsächlich zeigt II auch in konzentrierten Pyridin-Lösungen (0°C) eine deutliche Excimeren-Bande bei $23\,800\text{ cm}^{-1}$.

Experimentelles

Das verwendete 4H-Benzo[def]carbazol (I) war ein Präparat der Rütgerswerke AG und wurde durch Kristallisation, fraktionierte Vakuumsublimation, Pikratabildung und Zonenschmelzen sorgfältig gereinigt. Mehrere auf verschiedene Weise gereinigte Proben zeigten identisches Fluoreszenzverhalten. — 4-Acetyl-4H-Benzo[def]carbazol (II) wurde nach l. c.⁸ dargestellt.

Für die Fluoreszenzmessungen verwendete man ein Aminco-Bowman-Spektrofluorimeter.

Herrn K. BULLIK danke ich für seine wertvolle Hilfe bei der Durchführung der Messungen.

⁸ H. HOELLINGER, N. P. BUU-HOI u. PH. MABILLE, J. Heterocyclic Chem. **6**, 409 [1969].