

Einfluß von Chlorsubstitution auf die Elektronenspektren von Biphenyl

H. DREESKAMP

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Abt. Strahlenchemie, Mülheim a. d. Ruhr

O. HUTZINGER

Atlantic Regional Laboratory, National Research Council of Canada, Halifax, Nova Scotia

und M. ZANDER

Laboratorium der Rütgerswerke AG, Castrop-Rauxel

(Z. Naturforsch. 27 a, 756—759 [1972]; eingegangen am 24. Februar 1972)

Influence of Chloro Substitution on the Electronic Spectra of Biphenyl

Absorption spectra in liquid solution, fluorescence and phosphorescence spectra, phosphorescence quantum yields, phosphorescence to fluorescence quantum yield ratios, and phosphorescence decay times of 9 chloro substituted biphenyls dissolved in low temperature EPA glass were investigated. The emission spectra of sterically unhindered systems are structured and significantly Stokes-shifted. Ortho substitution shifts the conjugation band in absorption as well as the unstructured fluorescence and phosphorescence bands to shorter wave lengths presumably by preventing the system from attaining a planar excited state. Chloro substitution which increases the rate constant of phosphorescence in the order meta < para < ortho, is nearly additive for multiple substituted systems and is correlated to the MO coefficients at the chloro substituted position in the absence of steric hindrance.

Einleitung

Ein klassisches Beispiel für die Änderung der Gleichgewichtsgeometrie bei elektronischer Anregung findet man bei Biphenyl¹⁻³. Durch Verstärkung des Doppelbindungscharakters der zentralen C—C-Bindung nimmt das System im elektronisch angeregten Zustand in Lösung eine stärker koplanare Anordnung der Phenylringe ein, was sich in einer verstärkten Stokes-Verschiebung der $T_1 \rightarrow S_0$ und $S_1 \rightarrow S_0$ Emissionsspektren gegenüber den entsprechenden Absorptionsbanden äußert⁴⁻⁶. Im Falle der ortho-Methyl-Substitution ist diese Einebnung aus sterischen Gründen jedoch sehr erschwert, so daß die Emissionsspektren gegenüber den entsprechenden Absorptionsspektren nur wenig Stokes-verschoben sind⁷.

Die normalerweise verbotene Interkombination zwischen Zuständen verschiedener Multiplizität wird bekanntlich durch die Spin-Bahn-Kopplung ermöglicht. Eine Zunahme der Spin-Bahn-Kopplung in einem π -Elektronensystem äußert sich im allgemeinen in einer verstärkten Quantenausbeute der Phosphoreszenz Φ_P zu der der Fluoreszenz Φ_F und in einer Abnahme der Phosphoreszenzlebensdauer τ_P ⁸.

Sonderdruckanforderungen an Priv.-Doz. Dr. H. DREESKAMP, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Abt. Strahlenchemie, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr, Stiftstraße 34-36.

Neben einer Verdrillung des Systems wird vor allem durch Atome hoher Kernladungszahl im äußeren oder inneren Schweratomeffekt die Übergangshäufigkeit von Interkombinationsübergängen erhöht⁹. Dabei hängt die Stärke der inneren Schweratomstörung u. a. vom Ort des Substituenten ab und läßt sich für Substitution direkt am aromatischen System mit den MO-Koeffizienten des π -Elektronensystems am Substitutionsort korrelieren¹⁰.

Ziel dieser Arbeit war es, experimentell den Einfluß von Zahl und Stellung der Chlorsubstitution auf die Absorptions- und Emissionsspektren von Biphenyl zu untersuchen. Bislang lagen ähnliche Untersuchungen nur an einfach halogensubstituierten Biphenylen vor¹¹.

Experimentelles

Die untersuchten Substanzen sind in Tab. 1 aufgeführt. Ihre Synthese und Reinigung ist von einem der Autoren in¹² ausführlich beschrieben. Die Absorptionspektren wurden in 10^{-5} . bis 10^{-3} -molarer Konzentration in Heptan bzw. EPA bei 1 und 10 mm Schichtdicke mit dem CARY 17 bei Zimmertemperatur gemessen. Unkorrigierte Emissionsspektren wurden bei 77 °K in EPA in Quarzküvetten von 5 mm Durchmesser mit dem Aminco-Bowman-Fluorimeter bzw. Hitachi Perkin Elmer, Typ MPF 2 A-Fluorimeter in 90°-Strahlengang ohne Verwendung der rotierenden Blenden gemessen. Phosphoreszenzabklingzeiten wurden am MPF 2 A un-



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 Nutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

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.

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.

ter Verwendung des elektromechanischen Verschlusses im Anregungsstrahlengang und eines Speicheröszilloskops (Tektronix, Typ 549) mit photographischer Registrierung in 90° - und 180° -Strahlengang gemessen. Die Zeitauflösung des Systems (90–10% Abfall für die Fluoreszenz) betrug 5 msec. Phosphoreszenzausbeuten wurden relativ zu den Werten von PARKER und HATCHARD¹³ für Biphenyl ($\Phi_P = 0,25$; $\Phi_F = 0,17$) in 180° -Strahlengang unter Verwendung einer rotierenden Blende mit um 120° versetzten Öffnungen und eines zusätzlichen Photomultipliers (EMI, Typ 9698 B mit S-20-Charakteristik) mit zugehörigem Verstärker (Aminco Microphotometer 10-268) und Schreiber (Mosley, Typ 650) gemessen. Dabei wurden mehrere Anregungswellenlängen von $280 - 240 \text{ m}\mu$ verwandt. Da die Variation der spektralen Lage der Phosphoreszenzspektren gering ist, wurde auf eine die spektrale Empfindlichkeitskurve des Photomultipliers berücksichtigende Korrektur verzichtet.

Neben den in¹² beschriebenen wurden folgende Kriterien für die Reinheit der Substanzen verwandt: a) Unabhängigkeit der Emissionsspektren von der Anregungswellenlänge, b) Unabhängigkeit der Phosphoreszenzabklingzeit von Anregungs- und Emissionswellenlänge, c) Unabhängigkeit der Phosphoreszenzausbeute von der Anregungswellenlänge.

Ergebnisse und Diskussion

Die hier untersuchten Verbindungen (s. Tab. 1) lassen sich zweckmäßig in zwei Gruppen unterteilen, je nachdem, ob ein raumerfüllendes Chloratom in ortho-Position steht oder nicht. Im ersten Fall ist eine ebene Anordnung der Phenylringe nicht möglich. Für je einen typischen Vertreter jeder Gruppe sind die Spektren angegeben, und zwar in Abb. 1 die des 4,4'-Dichlorbiphenyls und in Abb. 2 die des 2,2',4,4'-Tetrachlorbiphenyls.

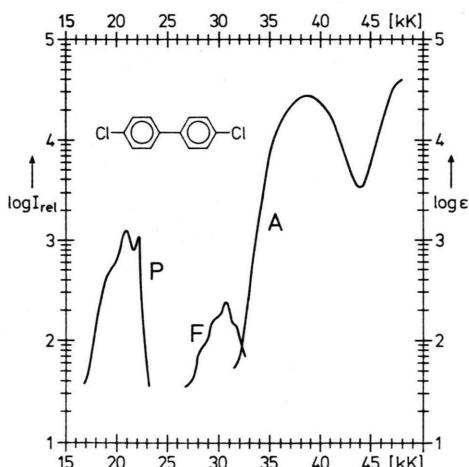


Abb. 1. Absorptions- (A), Fluoreszenz- (F) und Phosphoreszenzspektrum (P) von 4,4'-Dichlorbiphenyl.

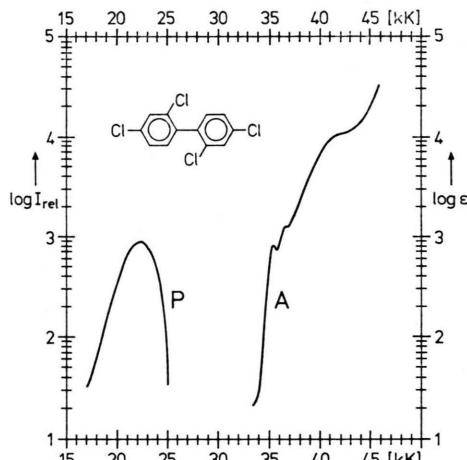


Abb. 2. Absorptions- (A) und Phosphoresenzspektrum (P) von 2,2',4,4'-Tetrachlorbiphenyl.

Gemeinsam ist den Spektren der Biphenyle ohne Substitution in ortho-Stellung eine starke Bande in Absorption ($\epsilon_{\max} \sim 10^4$) bei ca. $250 \text{ m}\mu$ und strukturierte Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektren. Für Biphenyle mit Chlorsubstitution in ortho-Stellung ist die starke Bande in Absorption zu kürzeren Wellenlängen verschoben, und es wird eine schwache Vorbande ($\epsilon_{\max} \sim 10^3$) bei ca. $280 \text{ m}\mu$ beobachtbar. Gleichzeitig sind die Banden in Emission unstrukturiert und zu kürzeren Wellenlängen verschoben. In beiden Fällen findet man einen Anstieg des Verhältnisses der Intensitäten von Phosphoreszenz zu Fluoreszenz mit Anzahl der Chlorsubstituenten.

In allen untersuchten Fällen war der Phosphoreszenzabklingprozeß rein exponentiell, so daß in Tab. 1 die experimentellen Phosphoreszenzlebensdauern τ_P angegeben sind, die je nach Stellung und mit Zahl der Substituenten stark abnehmen.

Ferner sind in Tab. 1 die experimentellen Phosphoreszenzausbeuten Φ_P und das Verhältnis der Phosphoreszenz zur Fluoreszenzausbeute Φ_P/Φ_F angegeben, wobei mit steigender Chlorsubstitution Φ_F stark ab- und Φ_P stark zunimmt. Dies und die gute Übereinstimmung der Daten dieser Arbeit mit denen an den drei bislang untersuchten Systemen 2-Chlor-, 3-Chlor- und 4-Chlor-Biphenyl¹¹ spricht für die Zuverlässigkeit der experimentellen Daten.

Die Interpretation der Absorptionsspektren erfolgt analog derjenigen der methylsubstituierten Biphenyle^{1,2}: Die erste starke Bande beim Biphenyl entspricht der para-Bande (1L_a), die die wesentlich

Tab. 1. Spektroskopische Daten von Biphenyl und chlorierter Biphenyle. Erläuterung siehe Text. a) In n-Heptan bei Raumtemperatur; b) kurzwellige Grenze der Phosphoreszenz.

1 Substanz	2 $\nu(^1L_b); \varepsilon(^1L_b)$ ^{a)} [kK]; [1/Mol·cm]	3 $\nu(^1L_a); \varepsilon(^1L_a)$ ^{a)} [kK]; [1/Mol·cm]	4 Fluoreszenz- maxima [kK]	5 Phosphoreszenz- maxima [kK]	6 τ_p [sec]	7 Φ_p	8 Φ_p/Φ_F	9 $n_p(\text{exp})$ [sec ⁻¹]	10 $n_p(\text{ber})$ [sec ⁻¹]
Biphenyl		40,3; 1,6·10 ⁴	32,9; 31,8; 30,7	22,8; 21,5; 20,2	4,16	0,25	1,47	0,072	—
4-Chlorbiphenyl		39,7; 1,7·10 ⁴	32,3; 31,2; 30,2	22,2; 20,8	0,53	0,60	15	1,18	—
4,4'-Dichlorbiphenyl		39,1; 2,2·10 ⁴	31,9; 30,8; 29,8	22,0; 20,7	0,28	0,63	18	2,33	2,36
3-Chlorbiphenyl		40,3	33,1; 31,7; 30,7	22,3; 21,8; 21,1	1,38	0,27	3,5	0,216	—
3,3'-Dichlorbiphenyl		40,0	32,7; 31,4; 30,3	22,5; 21,6; 21,0	0,71	0,30	6	0,447	0,432
3,3',5,5'-Tetrachlor- biphenyl		39,7; 1,4·10 ⁴		22,4; 21,5; 20,8	0,42	0,41	30	0,89	0,864
2-Chlorbiphenyl		41,7; 9,0·10 ³		24,8 ^{b)} ; 22,0	0,20	0,46	>30	2,3	—
2,2'-Dichlorbiphenyl	36,3; 5,7·10 ² 37,5; 7·10 ²	42,2; 5·10 ³		26,2 ^{b)} ; 22,9	0,14	0,95	>100	6,7	4,60
2,2',4,4'-Tetrachlor- biphenyl	35,4; 1·10 ³ 36,5; 1,5·10 ³	41,7; 1·10 ⁴		25,0 ^{b)} ; 22,2	0,11	0,94	>100	8,6	6,96
2,2',4,4',6,6'- Hexachlorbiphenyl	35,2; 5,7·10 ² 36,3; 7,6·10 ²			27,0 ^{b)} ; 25,0	0,05	1,0	>100	20	11,5

schwächere α -Bande (1L_b) überdeckt¹⁴. Mit zunehmender Verdrillung durch Methyl- oder Halogen-substitution in ortho-Stellung nimmt die Intensität der 1L_a -Bande ab und wird zu höherer Energie verschoben, so daß die 1L_b -Bande in Absorption beobachtbar wird. Durch einen Vergleich der natürlichen Lebensdauer der Fluoreszenz mit der Oszillatorenstärke der ersten Bande (1L_a) in Biphenyl konnten BERLMAN und STEINGRABER¹⁵ zeigen, daß ein schwacher Absorptionsübergang zu dem emittierenden Zustand (1L_b) von der Konjugationsbande verdeckt wird.

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, wird durch elektronische Anregung der Doppelbindungscharakter der zentralen C-C-Bindung verstärkt und das System eingebnet, solange eine Einebnung nicht durch sterische Hinderung raumerfüllender Substituenten in ortho-Position gehindert wird. Dementsprechend ist die Emission der hier untersuchten sterisch ungehinderten Systeme stark Stokes-verschoben und strukturiert, während die Emission sterisch gehinderter Systeme gegenüber Biphenyl blauverschoben und unstrukturiert ist^{7, 11}.

Unter der Voraussetzung, daß eine strahlungslose Desaktivierung allein vom niedrigsten Triplettzustand erfolgt, ergibt sich bei Anregung in den Singlettübergang die natürliche Lebensdauer τ_p^0 der Phosphoreszenz aus den experimentellen Quantenausbeuten und der beobachteten Lebensdauer τ_p zu¹⁶

$$\tau_p^0 = \tau_p \cdot (1 - \Phi_F) / \Phi_p.$$

In Tab. 1 sind in Spalte 8 die so bestimmten Kehrwerte von τ_p^0 , also die Übergangshäufigkeiten n_p der Phosphoreszenz, angegeben. Für eine schwache Störung wie im Falle der Chlorsubstitution ist zu erwarten, daß sich der Einfluß mehrerer Substituenten additiv verhält. In Spalte 9 der Tab. 1 ist daher zum Vergleich der berechnete Wert $n_p = \sum n_{p\mu}$ als Summe der Übergangshäufigkeiten der einfach substituierten Verbindungen angegeben, wobei die Summation sich über alle Substitutionsstellungen μ der betrachteten Verbindungen erstreckt. Wie ein Vergleich der Werte $n_p(\text{exp})$ und $n_p(\text{ber})$ zeigt, ist diese Beziehung für Substitution in meta- und para-Stellung sehr gut und für Substitution in ortho-Stellung noch mäßig gut erfüllt.

Die Häufigkeit des Phosphoreszenzüberganges $T_1 \rightarrow S_0$ hängt stark von der Stellung des Substituenten in der Reihe $n_p(\text{meta}) < n_p(\text{para}) < n_p(\text{ortho})$ ab. Aus der Theorie des inneren Schweratomeffektes⁹ ist zu erwarten, daß die Spin-Bahn-Kopplung abhängt von der Wechselwirkung des Schweratoms mit den MO's des π -Elektronensystems. Vernachlässigt man in weiterer Näherung die Änderung des π -Elektronensystems durch den Substituenten, so sollten die Werte n_p korreliert sein mit der Summe des Produktes der MO-Koeffizienten $C_{i\mu} \cdot C_{j\mu}$ des unsubstituierten Biphenyls¹⁰, wobei i und j die Koeffizienten des höchsten besetzten und niedrigsten unbesetzten Orbitals sind, zwischen denen der Elektronenübergang erfolgt und die Summation sich über

alle Substitutionszentren μ erstreckt. Eine andere Möglichkeit wäre die Verwendung der Protonen-Hyperfeinstrukturkonstanten a_H der ESR-Spektren

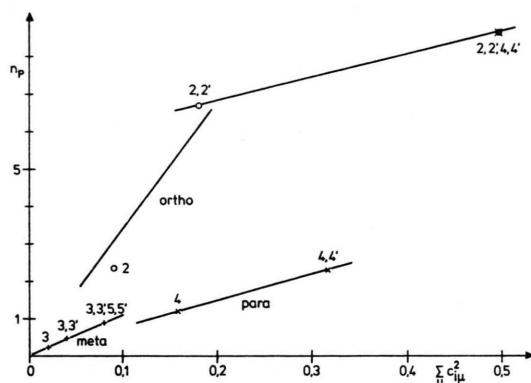


Abb. 3. Übergangshäufigkeiten der Phosphoreszenz n_P als Funktion der Summe der Produkte der MO-Koeffizienten der Substitutionsstellen der chlorierten Biphenyle. (Die Ziffern an den Meßpunkten bezeichnen die Chlorsubstitution.)

- ¹ H. H. JAFFE u. M. ORCHIN, Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy, Wiley, New York 1962, p. 389.
- ² J. N. MURRELL, The Theory of Electronic Spectra of Organic Molecules, Methuen, London 1963, p. 238.
- ³ H. SUZUKI, Bull. Chem. Soc. Japan **32**, 1340, 1350 [1959].
- ⁴ G. N. LEWIS u. M. KASHA, J. Amer. Chem. Soc. **66**, 2100 [1944].
- ⁵ A. P. MARCHETTI u. D. R. KEARNS, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 768 [1967].
- ⁶ E. HUGHES, J. H. WHARTON u. R. V. NAUMAN, J. Phys. Chem. **75**, 3097 [1971].
- ⁷ I. B. BERLMAN, Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules, Second Edition, Academic Press, New York 1971, p. 74.
- ⁸ M. KASHA, Radiat. Res., Suppl. **2**, 243 [1960].
- ⁹ S. P. McGLYNN, T. AZUMI u. M. KINOSHITA, Molecular Spectroscopy of the Triplet State, Prentice Hall, Englewood Cliffs, N. J. 1969.

des Biphenylanions¹⁷, die jedoch wegen der linearen Beziehung zwischen a_H und c_j^2 ¹⁸ und der Beziehung $|c_{j\mu}| = |c_{i\mu}|$ für alternierende Kohlenwasserstoffe¹⁹ zu qualitativ den gleichen Ergebnissen führt.

In Abb. 3 ist eine solche Korrelation zwischen n_P und $\sum_{\mu} c_{i\mu}^2$ versuchsweise dargestellt. Für sterisch ungehinderte Systeme ist sie in der Tat recht gut erfüllt. Für sterisch gehinderte Systeme ist jedoch der Einfluß eines Chlorsubstituenten erheblich größer als nach den Koeffizienten a_H und c_j^2 zu erwarten ist. Ob diese Abweichung durch einen Beitrag der Verdrillung zur Spin-Bahn-Kopplung²⁰ oder durch unzulässige Vereinfachungen des benutzten Modells bedingt sind, sei einer genaueren theoretischen Untersuchung dieses Problems vorbehalten.

Der eine von uns (H. D.) dankt Herrn H. KENNCHEN für seine wertvolle Hilfe bei der Durchführung der Messungen.

- ¹⁰ I. c.⁹, S. 265 ff.
- ¹¹ J. R. KING, Thesis, Louisiana State Univ. 1969.
- ¹² O. HUTZINGER, S. SAFE u. V. ZITKO, Bull. Environ. Contam. Toxicol. **6**, 209 [1971].
- ¹³ C. A. PARKER u. C. G. HATCHARD, Analyst **87**, 664 [1962].
- ¹⁴ J. R. PLATT, J. Chem. Phys. **19**, 101 [1951].
- ¹⁵ I. B. BERLMAN u. O. J. STEINGRABER, J. Chem. Phys. **43**, 2140 [1965].
- ¹⁶ Siehe z. B. N. J. TURRO, Molecular Photochemistry, W. A. Benjamin, New York 1967, p. 54.
- ¹⁷ A. CARRINGTON u. J. DOS SANTOS-VEIGA, Mol. Physics **5**, 21 [1962].
- ¹⁸ F. GERSON, Hochauflösende ESR-Spektroskopie, Verlag Chemie, Weinheim 1967, S. 97.
- ¹⁹ C. A. COULSON u. H. C. LONGUET-HIGGINS, Proc. Roy. Soc. London A **192**, 16 [1947].
- ²⁰ U. SOMMER, Theoret. Chim. Acta **9**, 26 [1967].