

Zum äußeren Schweratom-Effekt der Phosphoreszenz in nicht-fluoreszierenden aromatischen Verbindungen

M. Zander

Laboratorium der Rütgerswerke AG, Castrop-Rauxel

(Z. Naturforsch. **28 a**, 1869–1870 [1973];
eingegangen am 10. Oktober 1973)

*The External Heavy-Atom-Effect of Phosphorescence
in Non-fluorescing Aromatic Compounds*

Phosphorescence quantum yields of six non-fluorescing naphthalene derivatives have been measured in ethanol and ethanol-ethylbromide 1:1 at 77 °K. The observed enhancement of phosphorescence yield of four of these in the heavy atom solvent is explained with the assumption that the rate of the phosphorescence transition is increased relatively to the radiationless desactivation of the triplet state.

In aromatischen Verbindungen, die in fester Matrix bei tiefer Temperatur sowohl Fluoreszenz als auch Phosphoreszenz zeigen, beobachtet man häufig, daß das Verhältnis der Quantenausbeuten von Phosphoreszenz zu Fluoreszenz (Φ_P/Φ_F) durch einen äußeren Schweratom-Effekt zunimmt, was sich durch eine Erhöhung der Übergangshäufigkeit des intersystem crossing erklärt¹. In der vorliegenden Arbeit wird nun der Einfluß einer äußeren Schweratom-Komponente (Äthylbromid) auf die Phosphoreszenzausbeute in einigen *nicht-fluoreszierenden* aromatischen Verbindungen studiert.

Für die Untersuchung wurden die Carbonyl-Derivate I – IV des Naphthalins gewählt. Diese Verbindungen zeigen bei Raumtemperatur in flüider oder bei 77 °K in fester Lösung keine meßbare Fluoreszenz.

Die Spektren, mittleren Lebensdauern τ_p und Quantenausbeuten Φ_p der Phosphoreszenz von I, III, IV und V sind schon von Ermolaev und Terenin² in einer Alkohol-Äther-Mischung bei 77 °K gemessen worden. Eigene Messungen in Alkohol stimmten mit den Literaturdaten befriedigend überein. Zu-

sätzlich wurden die Phosphoresenzspektren, τ_p und Φ_p von II und VI in Alkohol (77 °K) sowie die Phosphoresenzspektren und Φ_p der 6 Verbindungen in Alkohol-Äthylbromid 1:1 (Vol.-teile) (77 °K) gemessen. Eine Zusammenstellung der Daten ist in Tab. 1 gegeben.

Die Phosphoreszenzausbeuten Φ_p der Verbindungen I, II, IV und V sind in Alkohol relativ niedrig und erfahren im Schweratom-Lösungsmittel eine signifikante Zunahme. Die Verbindungen III und VI weisen schon im Alkohol hohe Φ_p auf, die beim Übergang zum Schweratom-Lösungsmittel nicht zunehmen.

Die Erhöhung der Phosphoreszenzausbeute einer Verbindung in einem Schweratom-Lösungsmittel gegenüber einem inerten Lösungsmittel kann grundsätzlich durch eine Erhöhung der Besetzung des niedrigsten Triplettzustandes T_1 und/oder eine Zunahme der Übergangshäufigkeit des Phosphoreszenzübergangs $T_1 \rightarrow S_0$ gegenüber der Übergangshäufigkeit der strahlungslosen Desaktivierung des T_1 -Zustandes gedeutet werden.

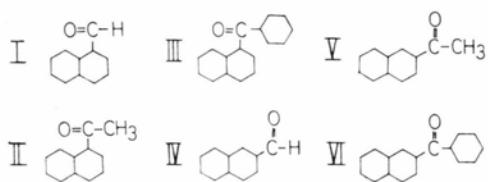
Die zweite Alternative erscheint im vorliegenden Fall aufgrund des von Ermolaev und Terenin² für die untersuchten Systeme angenommenen Phosphoreszenz-Anregungsmechanismus von vornherein wahrscheinlicher. Nach diesem erfolgt die Besetzung des phosphoreszierenden T_1 -Zustandes aus dem höher liegenden n, π^* -Triplettzustand T_2 der CO-Gruppe als intramolekularer T-T-Übergang zwischen isolierten Chromophoren. Ein derartiger Übergang zwischen Termen gleicher Multiplizität ist nicht Schweratom-empfindlich. Auch die Besetzung des T_2 -Zustandes aus dem n, π^* -Singlettzustand der CO-Gruppe erfolgt mit sehr großer Übergangshäufigkeit, so daß angenommen werden kann, daß in den untersuchten Verbindungen die Besetzung des T_1 -Zustandes schon bei Abwesenheit einer Schweratomkomponente praktisch vollständig ist.

Tab. 1. Phosphoreszenzdaten (77 °K) von Carbonyl-Derivaten des Naphthalins.

Verbindung	O,O-Bande ^a [cm ⁻¹] (Alkohol)	τ_p [sec] (Alkohol)	τ_p^0 [sec] (Alkohol)	Φ_p (Alkohol)	(Alkohol- Äthylbromid 1:1)
I 1-Naphthaldehyd	19 750 ^b	0,08 ^b	2,7	0,03 ^b	0,16
II 1-Naphthyl-methylketon	19 800	<0,3	<6	0,05	0,21
III 1-Naphthyl-phenylketon	20 100 ^b	0,74 ^b	1,4	0,53	0,55
IV 2-Naphthaldehyd	20 800 ^b	0,35 ^b	12	0,03 ^b	0,31
V 2-Naphthyl-methylketon	20 775 ^b	0,97 ^b	20	0,05 ^b	0,32
VI 2-Naphthyl-phenylketon	20 700	1,25	3,3	0,38	0,40

^a Die Lage der O,O-Banden ist in Alkohol und Alkohol-Äthylbromid innerhalb der Meßgenauigkeit identisch.

^b nach Ermolaev und Terenin, l.c.².



In den Reihen I, II und III resp. IV, V und VI nimmt das Verhältnis von natürlicher Lebensdauer τ_p^0 zu mittlerer Lebensdauer τ_p der Phosphoreszenz in Alkohol stetig ab und nähert sich dem Grenzwert 1 bei III und VI. In der gleichen Reihenfolge wird auch das Verhältnis der Phosphoreszenzausbeute im Schweratom-Lösungsmittel und in Alkohol (Schweratom-Verstärkungsfaktor V_p der Phosphoreszenz) stetig kleiner. Zwischen τ_p^0/τ_p und V_p besteht ein annähernd linearer Zusammenhang mit in der Reihe der 1- resp. 2-Derivate des Naphthalins etwas verschiedenem Steigungsmaß. Die wahrscheinlichste Deutung der erhaltenen Ergebnisse besteht in der Annahme, daß die signifikante Zunahme von Φ_p bei I, II, IV und V im Schweratom-Lösungsmittel gegenüber Alkohol durch eine Schweratom-induzierte Erhöhung der Übergangshäufigkeit des Phosphoreszenz-Übergangs relativ zur strahlunglosen Desaktivierung des T_1 -Terms zustande kommt.

¹ S. P. McGlynn, T. Azumi u. M. Kinoshita, Molecular Spectroscopy of the Triplet State, Prentice Hall, Inc. Englewood Cliffs, N.J. 1969, S. 317.

Experimentelles

Substanzen: I, II, IV, V und VI waren Handelspräparate (Merck-Schuchardt, München, resp. Fluka AG, Buchs), die durch Kristallisation bis zur Konstanz der Phosphoresenzspektren gereinigt wurden. III wurde nach l.c.³ dargestellt und durch Destillation und mehrfache Kristallisation gereinigt.

Spektrometer: Alle Messungen wurden an einem Aminco-Keirs-Spektrophosphorimeter durchgeführt.

Quantenausbeuten: Die in Tab. 1 angegebenen Quantenausbeuten sind auf die Literaturwerte² von I resp. V bezogen. Die Konzentration der Untersuchungslösungen wurde so gewählt, daß die Extinktionen (Raumtemperatur) bei der Anregungswellenlänge mit der zum Vergleich mitgemessenen I- resp. V-Lösung übereinstimmten. Da die Phosphoresenzspektren von I, II, III resp. IV, V, VI im gleichen Wellenlängenbereich liegen, wurde auf eine die Empfindlichkeitskurve des Empfängers berücksichtigende Energiekorrektur verzichtet. Die angegebenen Quantenausbeuten sind Mittelwerte aus jeweils mindestens 3 Messungen.

Herrn D. Kampf danke ich für die Herstellung des 1-Naphthyl-phenylketons (III), Herrn K. Bullik für seine wertvolle Hilfe bei der Durchführung der Messungen.

² V. L. Ermolaev u. A. N. Terenin, Sov. Phys. Usp. 3, 423 [1960] (englische Übersetzung).

³ S. F. Acree, Ber. dtsch. chem. Ges. 37, 625 [1904].