

E-Typ-verzögerte Fluoreszenz von 1,1'-Dicoronyl in einer Kunststoffmatrix

M. Zander

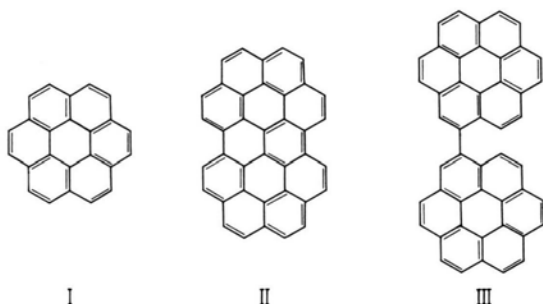
Laboratorium der Rütgerswerke AG, Castrop-Rauxel

(Z. Naturforsch. **30 a**, 1097–1098 [1975];
eingegangen am 27. Juni 1975)

E-type Delayed Fluorescence of 1,1'-dicoronyl in a Plastic Matrix

E-type delayed fluorescence of 1,1'-dicoronyl (III) has been established by measurement of luminescence lifetimes and activation energy.

E-Typ-verzögerte Fluoreszenz bei aromatischen Kohlenwasserstoffen wurde zuerst im Falle des Coronens (I) in einer Perhydrocoronenmatrix beobachtet¹. Kinetische Untersuchungen zu dieser Lumineszenz sind in einer Poly(methylmethacrylat)-Matrix durchgeführt worden². Kürzlich wurde über E-Typ-verzögerte Fluoreszenz von Circobiphenyl (II) berichtet^{3,4}. In der vorliegenden Arbeit untersuchen wir die E-Typ-verzögerte Fluoreszenz von 1,1'-Dicoronyl (III)⁵ in der l. c.⁴ beschriebenen Epoxidharz-Matrix.



Dicoronyl (III) ist nicht planar, wie sich experimentell aus dem Absorptionsspektrum⁵ ergibt, das sehr weitgehend dem des Coronens (I) entspricht. Die Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektren von I und III (in 1-Methylnaphthalin bei 77 K, Anregungswellenlänge 345 nm) sind in Abb. 1 wiedergegeben. Während weitgehende Übereinstimmung zwischen beiden Verbindungen hinsichtlich der Bandenlagen der Lumineszenzspektren besteht, ist der Phosphoreszenzübergang von III – im Gegensatz zu dem von I⁶ – symmetrierlaubt. Das S_1-T_1 -Intervall ergibt sich für Dicoronyl aus den Spektren zu 3960 cm^{-1} .

In der Epoxidharz-Matrix ist die verzögerte Fluoreszenz neben der Phosphoreszenz bei Temperaturen oberhalb ca. -20°C deutlich zu beobachten (Anregungswellenlänge 365 nm). Die Abklingvorgänge der verzögerten Fluoreszenz und Phosphoreszenz

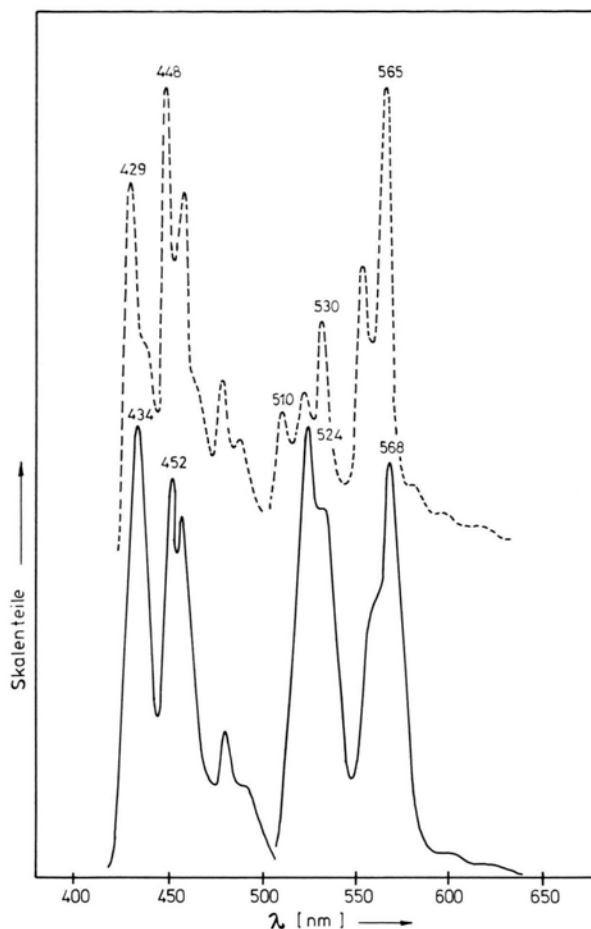


Abb. 1. Fluoreszenzspektren (links) und Phosphoreszenzspektren (rechts) von Coronen (---) und 1,1'-Dicoronyl (—) in 1-Methylnaphthalin bei 77 K, Anregungswellenlänge 345 nm. Die Spektren wurden auf gleiche Höhe der intensivsten Bande normiert.

sind exponentiell. In Abb. 2 sind für den Temperaturbereich -20°C bis $+40^\circ\text{C}$ die mittleren Lebensdauern der verzögerten Fluoreszenz und Phosphoreszenz über der Temperatur aufgetragen. Bei allen untersuchten Temperaturen stimmen die mittleren Lebensdauern beider Lumineszenzen innerhalb der Meßgenauigkeit überein. Danach ist die beobachtete verzögerte Fluoreszenz von Dicoronyl eindeutig vom E-Typ⁷.

Die Lebensdauer von Phosphoreszenz und E-Typ-verzögerter Fluoreszenz⁷ ist gegeben durch

$$\tau_T^E = (k_{PT} + k_{GT} + k_{MT})^{-1}.$$

Hierbei bedeuten: k_{PT} die Übergangshäufigkeit des Phosphoreszenzübergangs, k_{GT} die der strahlungslosen Interkombination $T_1 \rightarrow S_0$, k_{MT} die des thermisch aktivierten Übergangs $T_1 \rightarrow S_1$.

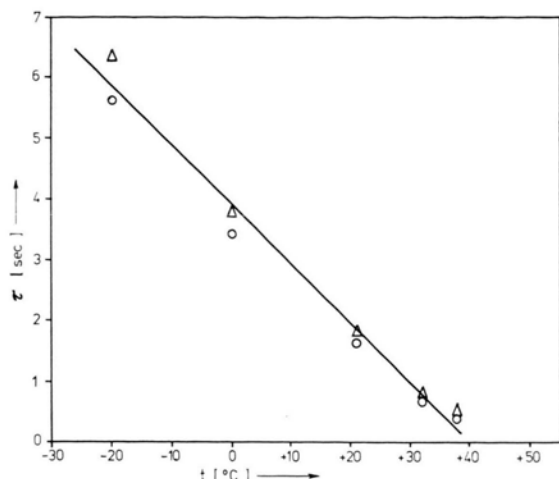


Abb. 2. Abhängigkeit der mittleren Abklingdauer von Phosphoreszenz (\circ) und verzögerter Fluoreszenz (\triangle) von 1,1'-Dicoronyl in Kunststoffmatrix von der Temperatur, Anregungswellenlänge 365 nm.

Für k_{MT} gilt

$$k_{MT} = k'_{MT} \exp \left\{ -\Delta_{ST}/kT \right\}$$

(k'_{MT} = Übergangshäufigkeit für das *intersystem crossing* vom thermisch aktivierten Schwingungsanregungszustand von T_1 in den isoenergetischen S_1 -Zustand, Δ_{ST} = Energieintervall $S_1 - T_1$). Die Phosphoreszenzlebensdauer ist bei tiefer Temperatur

$$\tau_T = (k_{PT} + k_{GT})^{-1}$$

τ_T beträgt für III in der verwendeten Kunststoffmatrix bei 77 K 8 sec.

Mit der Annahme, daß bei III k_{PT} und k_{GT} unter den angewandten Bedingungen in erster Näherung temperaturunabhängig sind, kann man k_{MT} ausdrücken durch

$$k_{MT} = 1/\tau_T^E - 1/\tau_{T(77K)}.$$

Aus einer Arrhenius-Auftragung von k_{MT} ergibt sich dann eine Aktivierungsenergie der verzögerten Fluoreszenz von ca. 4000 cm^{-1} in Übereinstimmung mit dem spektroskopischen Energieintervall $S_1 - T_1$.

Experimentelles

1,1'-Dicoronyl (III) wurde nach l. c.⁵ dargestellt und in der dort beschriebenen Weise gereinigt.

Die Herstellung der festen Lösungen von III in der Kunststoffmatrix [Epoxidharz aus Butandiol-(1,4)-diglycidäther mit 3-Aminomethyl-3,5,5-trimethyl-cyclohexylamin als Härter] erfolgte in der l. c.⁴ beschriebenen Weise.

Für die Messungen wurde ein Aminco-Keirs-Spektrophosphorimeter verwendet. Die Abklingzeitmessungen erfolgten in der l. c.⁸ beschriebenen Weise. Zur Messung bei verschiedenen Temperaturen siehe l. c.⁹.

Herrn K. Bullik danke ich für seine wertvolle Hilfe bei der Durchführung der experimentellen Arbeiten.

¹ M. Zander, Naturwiss. **47**, 443 [1960].

² J. L. Kropp u. W. R. Dawson, J. Phys. Chem. **71**, 4499 [1967].

³ M. Zander, Z. Naturforsch. **28a**, 1381 [1973].

⁴ M. Zander, Z. Naturforsch. **30a**, 262 [1975].

⁵ M. Zander u. W. Franke, Chem. Ber. **91**, 2794 [1958].

⁶ F. Dörr u. H. Gropper, Ber. Bunsenges. **67**, 193 [1963]; J. Czekalla u. K. J. Mager, ibid. **66**, 65 [1962].

⁷ J. B. Birks, Photophysics of Aromatic Molecules, John Wiley, London 1970, S. 373 ff.

⁸ M. Zander, Phosphorimetry, Academic Press, New York-London 1968, S. 127 ff.

⁹ M. Zander, Z. Naturforsch. **29a**, 1520 [1974].