

Phosphoreszenzeigenschaften von Dibenzo-carbazolen und strukturanalogen Dinaphtho-thiophenen

M. Zander

Laboratorium der Rüterswerke AG, Castrop-Rauxel

(Z. Naturforsch. 31a, 677–678 [1976]; eingegangen am 2. April 1976)

Phosphorescence Properties of Dibenzo-carbazoles and Structure-related Dinaphtho-thiophenes

Phosphorescence spectra, lifetimes and quantum yield ratios of phosphorescence and fluorescence for carbazole, dibenzothiophene, three dibenzo-carbazoles and the corresponding dinaphthothiophenes have been measured in ethanol and in a heavy atom matrix at 77 K. Most of the results can be explained on the basis of spin-orbit coupling and term scheme concepts but an additional phosphorescence-chemical structure relation is effective in these compounds.

In früheren Arbeiten^{1,2} berichteten wir über die Phosphoreszenzeigenschaften von anellierten Carbazolen. In der vorliegenden Arbeit werden Phosphoreszenzeigenschaften (Spektrum, mittlere Lebensdauer τ_p , Verhältnis Φ_p/Φ_f der Quantenausbeuten von Phosphoreszenz Φ_p und Fluoreszenz Φ_f [alle Messungen in Äthanol bei 77 K], äußerer Schweratomeffekt) von Carbazol, der Dibenzocarbazole III, V und VII mit den von Dibenzothiophen und der Dinaphtho-thiophene IV, VI und VIII (Strukturformeln siehe Tab. 1) verglichen. Die strukturanalogen N- und S-Heterocyclen unterscheiden sich in phosphoreszenz-relevanten Hinsicht durch die Ordnungszahl des Heteroatoms und damit durch die Größe der Spin-Bahn-Kopplung in diesen Systemen. Über den intra-annularen Schweratomeffekt bei π -Elektronensystemen liegt bisher nur eine vergleichende Phosphoreszenzuntersuchung von Fluoren, Carbazol, Dibenzofuran und Dibenzothiophen vor³. – Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit gemessenen Daten sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Die Abhängigkeit der Energie des niedrigsten Triplettzustandes T_1 vom Bauprinzip der Verbindungen ist bei den N- und S-Heterocyclen gleichartig (Tab. 1, Spalte 2). Entsprechend dem intra-annularen Schweratomeffekt des S-Atoms sind bei den S-Heterocyclen die τ_p signifikant kleiner, die Φ_p/Φ_f -Werte signifikant größer als bei den strukturanalogen N-Heterocyclen (Tab. 1, Spalten 3 und 5).

Mit steigender T_1 -Energie beobachtet man in beiden Verbindungsreihen eine Zunahme der τ_p , bei den S-Heterocyclen ebenso eine Zunahme der Φ_p/Φ_f -Werte. Dies ist auf der Basis der bekannten Abnahme der Übergangshäufigkeit der strahlungs-

Tab. 1. Phosphoreszenzdaten (77 K).

Verbindung	$\tilde{\nu}_{\text{Phos}}$ [cm ⁻¹] Äthanol	$\tau_{\text{Phos}} [\text{s}]$		$\frac{\Phi_p}{\Phi_f}$ Äthanol	Äthanol : Äthylbromid 1:1 Vol/Vol	Äthanol : Äthylbromid 1:1 Vol/Vol
		Athanol	Athanol			
I 	24 510	6,8	1,5	0,46	3,3	
II 	24 100	1,5	0,65	12,6	16,2	
III 	20 660	3,4	0,85	0,05	0,31	
IV 	20 040	0,74	0,50	5,6	10,0	
V 	19 610	2,1	0,63	0,14	0,72	
VI 	18 350	0,19	0,10	2,2	3,9	
VII 	21 460	5,4	1,1	0,10	1,5	
VIII 	20 660	1,6	0,76	10,2	12,0	

losen $T_1 \rightarrow S_0$ -Desaktivierung mit zunehmendem $T_1 S_0$ -Intervall verständlich⁴.

Für die N-Heterocyclen I, III und V sowie die strukturanalogen S-Heterocyclen II, IV und VI bestehen recht gut erfüllte lineare Korrelationen zwischen τ_p und T_1 -Energie, bei den S-Heterocyclen ebenso zwischen Φ_p/Φ_f und T_1 -Energie. Die strukturanalogen N- resp. S-Heterocyclen VII und VIII fügen sich jedoch nicht in diese Korrelationen: Sowohl τ_p wie Φ_p/Φ_f -Werte sind zu groß. Über derartige Abhängigkeiten von Lumineszenzparametern vom Bauprinzip von π -Elektronensystemen ist bisher wenig bekannt^{2,5}.

Die Φ_p/Φ_f -Werte der N-Heterocyclen nehmen beim Übergang von Äthanol als Matrix zu einer Schweratommatrixt (Äthanol-Äthylbromid 1:1, vol/vol) relativ stark zu (um einen Faktor ca. 5, Verbindung V, bis 15, Verbindung VII), was auf eine Schweratom-induzierte Erhöhung der Übergangshäufigkeit des intersystem crossing zurückgeführt wird (Tab. 1, Spalte 6). Dagegen ändern sich die τ_p deutlich weniger (um einen Faktor ca. 3 bis 5) (Tab. 1, Spalte 4). Offensichtlich ist der S_1-T_1 -

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. M. Zander, Rüterswerke AG, D-4620 Castrop-Rauxel.

Interkombinationsübergang bei diesen Systemen signifikant empfindlicher gegenüber einer äußeren Schweratomstörung als sowohl der Strahlung- wie strahlungslose T_1 - S_0 -Interkombinationsübergang (siehe hierzu l.c. ⁶).

Bei den untersuchten S-Heterocyclen ist der äußere Schweratomeffekt sowohl auf die τ_p wie Φ_p/Φ_f -Werte relativ gering (Tab. 1, Spalten 4 und 6). Je-

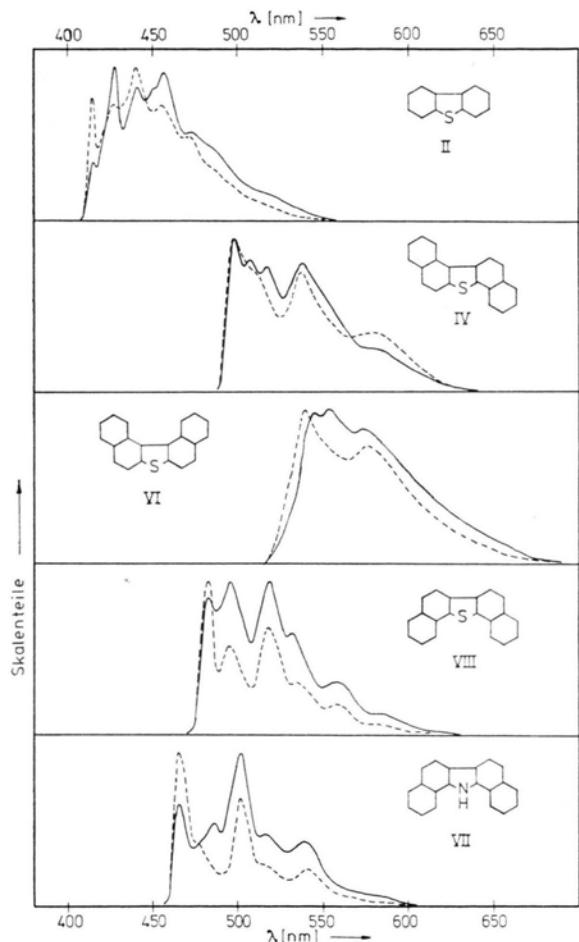


Abb. 1. Phosphoreszenzspektren (77 K) in Äthanol (—) und Äthanol-Äthylbromid 1:1, vol/vol (— —). Alle Spektren sind auf gleiche Höhe der intensivsten Bande normiert.

¹ M. Zander, Chem. Ber. **97**, 2695 [1964].

² M. Zander u. W. Franke, Chem. Ber. **102**, 2728 [1969].

³ S. P. McGlynn, T. Azumi u. M. Kinoshita, Molecular Spectroscopy of the Triplet State, Prentice-Hall Inc. Englewood Cliffs, New Jersey 1969, S. 275.

⁴ W. Siebrand, J. Chem. Phys. **44**, 4055 [1966].

⁵ W. Rhodes u. M. A. El-Sayed, J. Molecular Spectroscopy **9**, 42 [1962]; H. Dreeskamp, O. Hutzinger u. M. Zander, Z. Naturforsch. **27 a**, 756 [1972].

⁶ S. P. McGlynn, J. Daigre u. F. J. Smith, J. Chem. Phys. **39**, 675 [1963]; S. Siegel u. H. S. Judeikis, J. Chem. Phys. **42**, 3060 [1965].

doch treten signifikante Änderungen in der Intensitätsverteilung der Phosphoreszenzspektren beim Übergang von Äthanol zur Schweratommatrix auf (Abbildung 1). Ein derartiger äußerer Schweratomeffekt ist schon bei anderen Systemen beobachtet worden ^{7, 8}. Bei 2-Halogennaphthalinen, deren Phosphoreszenzspektren durch Superposition von zwei Subspektren interpretiert werden ⁹, die ihre Intensität aus unterschiedlichen Spin-Bahn-Kopplungsmechanismen beziehen, ist die Änderung der Phosphoreszenzspektren in einer Schweratommatrix auf eine selektive Verstärkung der zu einer der beiden Subspektren führenden Spin-Bahn-Kopplung durch die äußere Störung zurückgeführt worden ⁸. Diese Interpretation scheint auch auf die bei den hier untersuchten S-Heterocyclen beobachteten Verhältnisse anwendbar.

Von den drei untersuchten Dibenzocarbazolen zeigt nur VII eine signifikante Änderung der Intensitätsverteilung des Phosphoreszenzspektrums durch eine äußere Schweratomstörung (Abbildung 1). Bemerkenswert ist, daß bei den Dinaphthothiophenen dieser Effekt bei dem zu VII strukturanalogen VIII am ausgeprägtesten auftritt (Abbildung 1). Diese Beobachtung wiederholt, daß hinsichtlich seiner Phosphoreszenzeigenschaften das Bauprinzip VII, VIII eine Sonderstellung einnimmt.

Experimentelles

Substanzen: Alle Substanzen stammten aus der Sammlung des spektroskopischen Labors der Rüterswerke AG, Castrop-Rauxel. Sie waren bis zur Konstanz ihrer Ultravioletten- und Phosphoreszenzspektren gereinigt.

Messungen: Die Messungen wurden an einem Aminco-Keirs-Spektrophosphorimeter durchgeführt, die Phosphoreszenzlebensdauermessungen unter Verwendung eines Speicheroszillographen Tektronix 5403. Die Bestimmung der Φ_p/Φ_f -Werte erfolgte in der l.c. ¹⁰ beschriebenen Weise.

Herrn Dipl.-Chem. G.-P. Blümer danke ich für die Synthese der Dinaphthothiophene, Herrn K. Bullik für seine wertvolle Hilfe bei der Durchführung der Messungen.

⁷ M. Zander, Naturwiss. **52**, 559 [1965]; V. A. Butlar u. D. M. Grebenschikov, Optics and Spectroscopy **22**, 413 [1967]; M. Zander, Z. Naturforsch. **22 a**, 1289 [1967]; M. Zander, Z. Analys. Chem. **226**, 251 [1967]; ebenda **227**, 331 [1967]; G. G. Giachino u. D. R. Kearns, J. Chem. Phys. **53**, 3886 [1970]; L. G. Thompson u. S. E. Webber, J. Phys. Chem. **76**, 221 [1972].

⁸ K. B. Eisenthal, J. Chem. Phys. **45**, 1850 [1966].

⁹ T. V. Pavlopoulos u. M. A. El-Sayed, J. Chem. Phys. **41**, 1082 [1964].

¹⁰ M. Zander, Phosphorimetry, Academic Press, New York 1968, S. 129.