

Die Bedeutung von Donor-Acceptor-Wechselwirkungen im äußeren Schweratom-Effekt von AgNO_3 auf das Lumineszenzverhalten von Aza-aromaten und Carbazolen

M. Zander

Laboratorium der Rütgerswerke AG, Castrop-Rauxel

Z. Naturforsch. **33a**, 998—1000 (1978);
eingegangen am 21. Juni 1978

The Significance of Donor-Acceptor Interactions in the External Heavy Atom Effect of AgNO_3 on the Luminescence Behaviour of Aza-aromatic Systems and Carbazoles

The transition probabilities of spin-forbidden processes become much more enhanced in the case of aza-aromatic systems than for structurally related aromatic hydrocarbons when AgNO_3 is used as an external heavy atom perturber. This is explained with the strong electron donor properties of aza-aromatic systems thus causing strong interaction between the π -electronic system and the perturber. Since carbazoles are weaker electron donors than aza-aromatic systems, the enhancement of the phosphorescence/fluorescence quantum yield ratio by AgNO_3 is lower than for aza-aromatic systems. The different behaviour of aza-aromatic systems and aromatic hydrocarbons in the heavy atom experiment with AgNO_3 can find applications in fluorescence analysis.

Die topologisch und hinsichtlich des Termschemas verwandten Tricyclen Phenanthren (I), Phenanthridin (II) und Carbazol (III) zeigen vergleichbare Zunahmen des Verhältnisses Φ_P/Φ_F der Quantenausbeuten von Phosphoreszenz Φ_P und Fluoreszenz Φ_F sowie vergleichbare Abnahmen der mittleren Phosphoreszenzlebensdauer τ_P beim Übergang von Ethanol zu Ethanol-Ethylbromid (1:1, vol/vol) als Matrix (77 K) (Tabelle 1, Daten für Ethanol-Ethylbromid in Klammern). Die Φ_P/Φ_F -Verhältnisse werden durch den äußeren Schweratomeffekt (Ethylbromid) um einen Faktor ca. 7 (Carbazol) bis ca. 15 (Phenanthridin) erhöht, während die τ_P um einen Faktor ca. 2 (Phenanthridin) bis ca. 5 (Carbazol) abnehmen (Tabelle 1).

Verwendet man AgNO_3 als äußeren Schweratomstörer (Konzentration: $9 \cdot 10^{-2}$ Mol/l, Ethanol, 77 K), so verhalten sich I, II und III signifikant verschieden. Bei der angewandten Störerkonzentration ist der äußere Schweratomeffekt beim Phenanthren (I) gering (Tabelle 1). Hingegen beobachtet man beim Phenanthridin (II) eine Erhöhung des Φ_P/Φ_F -Verhältnisses um einen Faktor ca. 200 und eine Abnahme von τ_P um einen Faktor ca. 40 gegenüber den Daten des ungestörten Moleküls

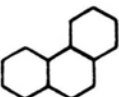
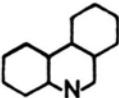
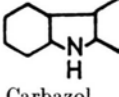
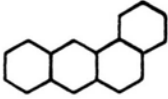
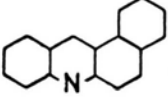
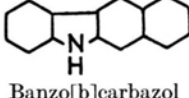

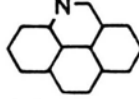
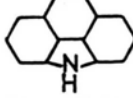
(Tabelle 1). Beim Carbazol (III) nimmt τ_P bei Anwesenheit des Störers außerordentlich stark ab (um einen Faktor ca. 700), während das Φ_P/Φ_F -Verhältnis nur um einen Faktor ca. 3 erhöht wird (Tab. 1), was auf eine sehr starke Zunahme der Übergangshäufigkeit der strahlungslosen Desaktivierung des Triplets hindeutet.

Ähnlich wie bei den Tricyclen sind die beobachteten Schweratomeffekte mit AgNO_3 als Störer in den Reihen Benz[a]anthracen (IV), Benz[a]acridin (V) und Benzo[b]carbazol (VI) sowie Pyren (VII), 4-Azapyren (VIII) und Benzo[def]carbazol (IX) (Tabelle 1). Jedoch ist beim 4-Azapyren die Schweratom-induzierte Erhöhung des Φ_P/Φ_F -Verhältnisses um 2 Größenordnungen kleiner als beim Phenanthridin und Benz[a]acridin.

Aus zahlreichen z.B. auch auf dem Gebiet der Flüssigchromatographie durchgeführten Untersuchungen ist seit langem bekannt, daß Aza-aromaten wie Phenanthridin, Benz[a]acridin und 4-Azapyren aufgrund ihrer ausgeprägten Donoreigenschaften sehr gut mit AgNO_3 komplexieren [1] und sich hierin charakteristisch von strukturanalogen Kohlenwasserstoffen unterscheiden. Diese Beobachtung scheint zur Interpretation der Lumineszenzergebnisse geeignet. Die Erhöhung der Spin-Bahn-Kopplung in einem π -Elektronensystem durch einen äußeren Schweratomstörer setzt eine Charge-Transfer-Wechselwirkung zwischen der lumineszierenden Verbindung und dem Störer voraus [2]. Darüber hinaus können starke Charge-Transfer-Wechselwirkungen auch bei Abwesenheit von Atomen hoher Ordnungszahl zu einer Lockerung des Interkombinationsverbots führen und die Übergangswahrscheinlichkeit spin-verbotener Prozesse erhöhen [2]. Diese Effekte lassen verstehen, warum AgNO_3 als äußerer Störer die Lumineszenzparameter, deren Beträge von den Übergangswahrscheinlichkeiten spin-verbotener Prozesse abhängen, bei Aza-aromaten sehr viel stärker als bei analogen Kohlenwasserstoffen beeinflusst.

Hinsichtlich ihrer Fähigkeit als Elektronendonoren zu wirken, liegen die Carbazole zwischen aromatischen Kohlenwasserstoffen und Aza-aromaten. Dies berücksichtigend wäre auf Basis der gegebenen Interpretation für die unterschiedliche Stärke des Schweratomeffekts bei Kohlenwasserstoffen resp. Aza-aromaten durch AgNO_3 zu erwarten, daß bei den Carbazolen sowohl die Schweratom-induzierte Erhöhung des Φ_P/Φ_F -Verhält-

Tab. 1. Lumineszenzdaten (Ethanol, 77 K).

Verbindung	$\tilde{\nu}_{00}(F)^1$ [cm ⁻¹]	$\tilde{\nu}_{00}(P)^1$ [cm ⁻¹]	Φ_P/Φ_F	$\Phi_P/\Phi_F(Ag^+)^2$	τ_P [s]	$\tau_P(Ag^+)^2$ [s]
 Phenanthren (I)	28 820	21 600	0,75	0,98 (6,10) ³	3,6	3,6 (1,0) ³
 Phenanthridin (II)	28 570	22 050	0,18	37,5 (2,75) ³	1,1	0,030 (0,48) ³
 Carbazol (III)	29 070	24 510	0,28	0,88 (1,86) ³	6,8	0,010 (1,30) ³
 Benz[a]anthracen (IV)	25 640	16 520	0,012	0,016	0,50	—
 Benz[a]acridin (V)	24 690	17 480	0,007	1,50	0,45	0,040
 Banzo[b]carbazol (VI)	24 750	18 200	0,002	0,15	1,1	0,002
 Pyren (VII)	26 810	16 850	0,002	0,004	0,6	—
 4-Azapyren (VIII)	26 230	16 860	0,007	0,018	0,2	0,010
 Benzo[def]carbazol (IX)	26 530	19 230	0,018	0,17	1,5	0,010

¹ $\tilde{\nu}_{00}(F)$ resp. $\tilde{\nu}_{00}(P)$: Fluoreszenz- resp. Phosphoreszenz-0,0-Bande,² Daten bei Anwesenheit von AgNO₃.³ Daten in Ethanol-Ethylbromid (1 : 1, vol/vol).

nisses wie die Abnahme von τ_P zwischen den Effekten bei Kohlenwasserstoffen und Aza-aromaten liegen. Beobachtet wird dies jedoch nur für die Φ_P/Φ_F -Verhältnisse, während — wie bereits erwähnt wurde — die τ_P bei Anwesenheit des Störers eine wesentlich größere Abnahme erfahren, als dies bei den Kohlenwasserstoffen und Aza-aromaten der Fall ist. Zum Verständnis dieses Effekts sind weitere Untersuchungen erforderlich. — Die Zunahme des Φ_P/Φ_F -Verhältnisses durch AgNO_3 ist bei Benzo[b]carbazol (VI) deutlich größer als bei Carbazol (III) und Benzo[def]carbazol (IX). Dies wird analog auch mit anderen Störern beobachtet [3].

Ein Teil der hier berichteten Beobachtungen sollte sich auch analytisch nutzen lassen. Die fluoreszenzanalytische Bestimmung von aromatischen Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von Aza-aromaten mit ähnlicher Fluoreszenzenergie wie die der Kohlenwasserstoffe würde wesentlich erleichtert resp. in manchen Fällen erst möglich, wenn man die

Fluoreszenz der Aza-aromaten selektiv durch AgNO_3 löscht.

Experimentelles

Substanzen. Alle untersuchten Kohlenwasserstoffe, Aza-aromaten und Carbazole stammten aus der Sammlung des spektroskopischen Labors der Rütgerswerke AG, Castrop-Rauxel und waren bis zur Konstanz von UV-, Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektren gereinigt. — Das verwendete Silbernitrat war ein Handelspräparat hoher Reinheit.

Messungen. Alle Messungen wurden an einem Aminco-Keirs-Spektrophosphorimeter durchgeführt. — Die Konzentration der Kohlenwasserstoffe, Aza-aromaten und Carbazole war in allen Fällen 10^{-3} Mol/l. — Die Bestimmung der Φ_P/Φ_F -Verhältnisse sowie τ_P erfolgte wie an anderer Stelle [4] beschrieben.

Für wertvolle experimentelle Hilfe danke ich Herrn K. Bulik.

- [1] H. A. Staab, Einführung in die theoretische organische Chemie, Verlag Chemie, Weinheim 1959, S. 694 ff.; R. Vivilecchie, M. Thiebaud u. R. W. Frei, J. Chromatogr. Sci. **10**, 411 (1972).
[2] S. P. McGlynn, T. Azumi u. M. Kinoshita, Molecular Spectroscopy of the Triplet State, Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, New Jersey 1969, S. 311 ff.

- [3] M. Zander, Z. anal. Chem. **226**, 251 (1967); M. Zander, unpublizierte Messungen.
[4] M. Zander, Z. Naturforsch. **28a**, 1869 (1973); ebenda **31a**, 677 (1976).