

Zur Lumineszenz von aromatischen Verbindungen mit Schweratom-Substituenten in unterschiedlichen Bindungssituationen

G.-P. Blümer und M. Zander

Laboratorium der Rütgerswerke AG, Castrop-Rauxel

Z. Naturforsch. 34 a, 909–910 (1979);
eingegangen am 28. 5. 1979

On the Luminescence of Aromatic Compounds with Heavy Atom Substituents in Different Bonding Situations.

Compounds like III (4,9,10,11,12,13,13-Heptachloro-8b,9,12,12a-tetrahydro-9,12-methano-benzo[e]pyrene) are examples for systems with heavy atom substituents in two different bonding situations. The halogen directly connected with the π -electronic system causes an internal heavy atom effect whilst the halogens isolated from the π -system by aliphatic carbons produce a “quasi external” heavy atom effect. The observation that the internal heavy atom effect in III is weaker than in halo phenanthrenes is explained with the lower electron density in the phenanthrene unit of III compared to phenanthrene, this lower electron density being a result of field and inductive effects of the peripherally arranged chlorine atoms.

Das Diels-Alder-Addukt I aus Pyren und Hexachlorcyclopentadien [1] enthält das chromophore System des Phenanthrens(II) und zeigt erwartungsgemäß UV-Absorptions-, Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektren, die sehr weitgehend den Spektren von II entsprechen (0,0-Banden der Fluoreszenz und Phosphoreszenz siehe Tabelle 1). – Die Chloratome sollten in I das aromatische System in zweierlei Hinsicht beeinflussen: (1) Erhöhung der Spin-Bahn-Kopplung durch einen „quasi-äußeren“ Schweratomeffekt, (2) Erniedrigung der Elektronendichten durch induktive und Feldeffekte.

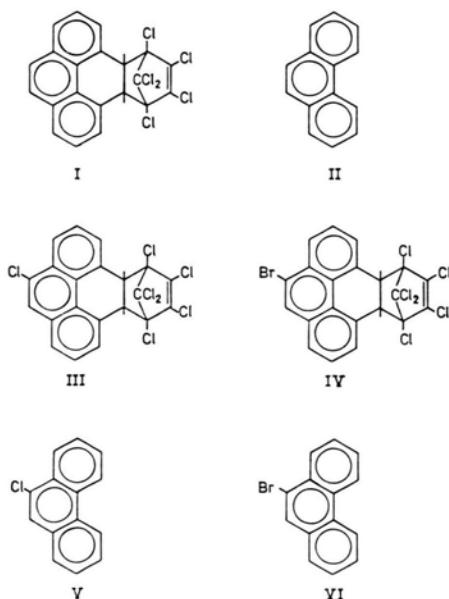
Tabelle 1 gibt für I und II die Quantenausbeute der Phosphoreszenz Φ_p , Fluoreszenz Φ_f , das Verhältnis der Quantenausbeuten Φ_p/Φ_f und die mittlere Phosphoreszenzlebensdauer τ_p (alle Messungen in EPA bei 77 K) sowie die aus den experimentellen Daten abgeleiteten Übergangshäufigkeiten der strahlenden (k_p) und strahlunglosen (k_{GT}) Desaktivierung des niedrigsten Triplettzustands T_1 und die Quantenausbeute Φ_{T_1} der Triplettbesetzung [2]. – Die beobachteten Zunahmen von k_p , k_{GT} und Φ_{T_1} beim Übergang von II nach I liegen im Bereich äußerer Schweratomeffekte mit Chlor als Störer [3]. Über derartige „quasi-äußere“ Schweratomeffekte

mit sterisch fixiertem Störer gibt es bisher nur wenige Untersuchungen [4, 5].

In Verbindung III liegt der Störer (Chlor) in zwei unterschiedlichen Bindungssituationen vor, wobei das direkt am π -Elektronensystem gebundene Chloratom einen wesentlich stärkeren Einfluß auf k_p , k_{GT} und Φ_{T_1} hat (Tab. 1) als die durch aliphatische C-Atome vom π -System isolierten Chloratome. Systeme dieses Typs sind in bezug auf Schweratomeffekte offenbar bisher nicht untersucht worden.

Interessant ist ein Vergleich von I und II hinsichtlich des Einflusses, den ein direkt am π -System gebundener Halogensubstituent auf k_p und k_{GT} hat. Aus den in Tab. 1 aufgeführten Daten der Verbindungen I – VI ergibt sich, daß k_p beim Übergang von II nach V resp. VI um einen erheblich größeren Faktor erhöht wird als beim Übergang von I nach III resp. IV, während die Effekte für k_{GT} vergleichbar sind.

Aus der Theorie [6] folgt, daß ein innerer Schweratomstörer um so effektiver ist, eine je höhere Elektronendichte an dem den Störer bindenden Kohlenstoffzentrum herrscht [7, 8]. Der beobachtete deutlich geringere innere Schweratomeffekt auf k_p bei I gegenüber II korrespondiert mit der zu erwartenden niedrigeren Elektronendichte an allen Zentren des Phenanthrensystems in I. Ein Hinweis auf diese durch induktive und Feldeffekte hervorgerufene Elektronendichteerniedrigung ergibt sich auch aus dem chemischen Verhalten von I: Die Aktivierungs-



Tab. 1. Spektroskopische und kinetische Daten der Verbindungen I–VI (EPA, 77 K).

Verbindung	$\tilde{\nu}_{00}(F)^1$ [cm ⁻¹]	$\tilde{\nu}_{00}(P)^1$ [cm ⁻¹]	Φ_f	Φ_p	Φ_p/Φ_f	τ_p [sec]	k_p [sec ⁻¹]	k_{GT} [sec ⁻¹]	Φ_{T_1}
I	28 010	21 097	0,052	0,24	4,61	2,9	0,087	0,26	0,95
II	28 818	21 600	0,13 ²	0,10 ²	0,77	3,7 ²	0,031	0,24	0,87
III	~27 200	19 960	0,023	0,16	6,95	0,30	0,54	2,78	0,99
IV	~27 400	20 120	0,002	0,20	100	0,014	14,3	57,1	1,00
V	28 170	20 530	0,045	0,18	4,00	0,27	0,70	3,01	0,95
VI	~28 200	20 620	0,003	0,28	93	0,013	21,8	55,8	0,99

¹ $\tilde{\nu}_{00}(F)$ resp. $\tilde{\nu}_{00}(P)$: Fluoreszenz- resp. Phosphoreszenz-0,0-Bande.

² Nach R. Li u. E. C. Lim, J. Chem. Phys. **57**, 605 (1972).

energien für elektrophile Substitutionen an I sind verglichen mit Phenanthren deutlich höher [1, 9].

Experimentelles

Substanzen: Alle untersuchten Substanzen stammten aus der Sammlung des spektroskopischen Labors der Rütgerswerke AG, Castrop-Rauxel, und waren bis zur Konstanz von UV-, Fluoreszenz- und Phosphoresenzspektren gereinigt.

Messungen: Alle Messungen wurden an einem Aminco-Keirs-Spektrophosphorimeter durchgeführt und erfolgten wie an anderer Stelle [10, 11] beschrieben.

Für wertvolle experimentelle Hilfe danken wir den Herren U. Tietze (präparative Arbeiten) und K. Bullik (spektroskopische Messungen).

- [1] G.-P. Blümer u. M. Zander, Mh. Chem., im Druck.
- [2] Für die Berechnung von k_p , k_{GT} und Φ_{T_1} wurde die Annahme gemacht, daß internal conversion vom S₁-Zustand aus vernachlässigbar klein ist.
- [3] J. B. Birks, Photophysics of Aromatic Molecules, Wiley-Intersci., New York 1970, S. 266.
- [4] G. Kavarnos, T. Cole, Jr., P. Scribe, J. C. Dalton u. N. J. Turro, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 1032 (1971).
- [5] N. J. Turro, G. Kavarnos, V. Fung, A. L. Lyons, Jr., u. T. Cole, Jr., J. Amer. Chem. Soc. **94**, 1392 (1972).
- [6] S. P. McGlynn, T. Azumi u. M. Kinoshita, Molecular Spectroscopy of the Triplet State, Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, New Jersey 1969, S. 263 ff.
- [7] H. Dreeskamp, O. Hutzinger u. M. Zander, Z. Naturforsch. **27a**, 756 (1972).
- [8] J. C. Miller, J. S. Meek u. S. J. Strickler, J. Amer. Chem. Soc. **99**, 8175 (1977).
- [9] G.-P. Blümer u. M. Zander, unveröffentlichte Versuche.
- [10] M. Zander, Z. Naturforsch. **28a**, 1869 (1973).
- [11] M. Zander, Z. Naturforsch. **31a**, 677 (1976).