

**Singlett-Singlett-Energieübertragung im System
5-Acetyl-5H-benzo[b]carbazol/5H-Benzo[b]carbazol**

M. Zander

Laboratorium der Rütgerswerke AG, Castrop-Rauxel

Z. Naturforsch. **35a**, 779–780 (1980);
eingegangen am 7. Juni 1980

Singlet-Single Energy Transfer in the System 5-Acetyl-5H-benzo[b]carbazole/5H-Benzo[b]carbazole

Efficient singlet-singlet energy transfer from 5-acetyl-5H-benzo[b]carbazole (donor) to 5H-benzo[b]carbazole (acceptor) takes place in methylecyclohexane/isopentane as an inert matrix at 77 K. The energy transfer is shown to occur in microcrystals of the donor containing small amounts of the acceptor. Both sensitized prompt and P-type delayed fluorescence of the acceptor is observed. The fluorescence behaviour of the microcrystalline phase is compared with that of mixed crystals obtained from the melt.

Singlett-Singlett-Energieübertragung zwischen einem Donor D und einem Acceptor A kann strahlend (Emission/Absorption) oder strahlungslos (Coulomb- oder Elektronenaustausch-Wechselwirkung) erfolgen [1]. Dabei ist in einer festen Matrix die Effektivität der Energieübertragung in der Regel von der Art der Matrix wenig abhängig, wenn deren elektronische Anregungszustände höhere Energien besitzen als die von D und A und Unterschiede in den Brechungsindizes vergleichener Matrices vernachlässigt werden können [1]. – Hiervon abweichende Verhältnisse beobachteten wir in Ethanol resp. Methylcyclohexan/Isopentan als Lösungsmittel bei 77 K für D = 5-Acetyl-5H-benzo[b]carbazol (Strukturformel siehe Abb. 1) und A = 5H-benzo[b]carbazol. Dieses D/A-System erfüllt die für alle Energieübertragungsmechanismen erforderlichen Bedingungen der Überlappung von D-Emissions- und A-Absorptionsspektrum sowie $S_{1(D)} > S_{1(A)}$ [2].

Kurve a in Abb. 1 ist das Fluoreszenzspektrum einer Lösung von 5-Acetyl-5H-benzo[b]carbazol ($0,98 \cdot 10^{-3}$ Mol/l) und 5H-benzo[b]carbazol ($0,02 \cdot 10^{-3}$ Mol/l) in Ethanol bei 77 K bei Anregung in den Donor. Wie der Vergleich mit den Spektren der isolierten Komponenten zeigt [2], tritt unter diesen Bedingungen eine effektive Energieübertragung nicht auf. Völlig andere Verhältnisse werden beobachtet, wenn man unter sonst gleichen Bedingungen Methyl-

cyclohexan/Isopentan (1 : 3, vol/vol) als Lösungsmittel verwendet (Kurve b in Abb. 1). Das Fluoreszenzspektrum stammt nun ausschließlich vom Acceptor (5H-benzo[b]carbazol), ist aber gegenüber dem Spektrum des 5H-benzo[b]carbazols bei Abwesenheit von 5-Acetyl-5H-benzo[b]carbazol (Kurve d in Abb. 1) um ca. 480 cm^{-1} nach kleineren Wellenzahlen verschoben. Eine einfache Deutung der experimentellen Ergebnisse besteht in der Annahme, daß in Ethanol Donor und Acceptor molekular-dispers

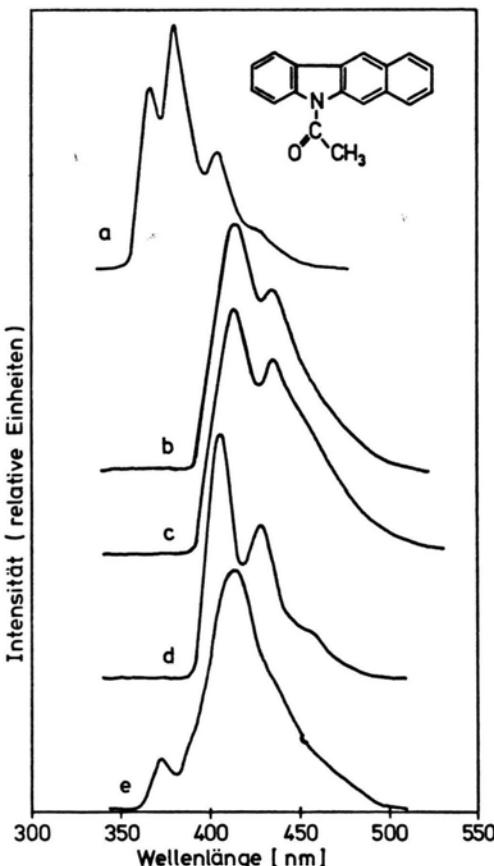


Abb. 1. Fluoreszenzspektren von 5H-Acetyl-5H-benzo[b]carbazol (98 Gew.-%) + 5H-benzo[b]carbazol (2 Gew.-%): a = Mischung in Ethanol (Gesamtkonzentration 10^{-3} Mol/l) bei 77 K (27247, 26246, 24630, 23529 (sh) cm^{-1}). b = Mischung in Methylcyclohexan/Isopentan (1:3, vol/vol) (10^{-3} Mol/l) bei 77 K (24096, 22988 cm^{-1}). c = wie b, aber verzögerte (mit Phosphoroskop gemessene) Fluoreszenz (24096, 22988 cm^{-1}). d = 5H-benzo[b]carbazol in Methylcyclohexan/Isopentan (1:3, vol/vol) bei 77 K (24570, 23255 cm^{-1}). e = Mischkristall (aus der Schmelze gewonnen) bei 77 K (24096 cm^{-1}). (Alle Spektren wurden auf gleiche Höhe der intensivsten Bande normiert).

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

gelöst sind, aber in Methylcyclohexan/Isopentan der Donor in mikrokristallinem Zustand vorliegt, wobei Acceptor-Moleküle im Donor incorporiert sind (Mischkristall). Die wesentlich stärkere Energieübertragung in Methylcyclohexan/Isopentan gegenüber Ethanol als Lösungsmittel resultiert aus dem erheblich kleineren Donor-Acceptor-Molekülabstand im Mischkristall gegenüber der molekulardispersen Lösung. Die Vorstellung, daß sich in Methylcyclohexan/Isopentan bei tiefer Temperatur eine mikrokristalline Phase bildet, in der die Energieübertragung stattfindet, wird durch das Raumtemperaturspektrum der Mischung bestätigt, das mit dem Spektrum in Ethanol bei 77 K übereinstimmt.

Kurve e in Abb. 1 ist das Fluoreszenzspektrum eines aus der Schmelze gewonnenen Mischkristalls von 5-Acetyl-5H-benzo[b]carbazol (98 Gew.-%) und 5H-Benzo[b]carbazol (2 Gew.-%) bei Abwesenheit einer Matrix. Ähnliche Spektren wurden auch mit geringeren Acceptor-Konzentrationen erhalten. Die Spektren stammen ebenfalls überwiegend vom Acceptor, aber weisen gegenüber dem Spektrum des mikrokristallinen Systems in Methylcyclohexan/Isopentan deutliche Bandenverbreiterung und daraus resultierend praktisch keine Schwingungsstruktur auf.

Die erhaltenen experimentellen Ergebnisse lassen sich wahrscheinlich verallgemeinern: (1) Bei Energieübertragungs-Studien in einer inerten Matrix bei tiefen Temperaturen besteht die Möglichkeit von Fehlinterpretationen, da die beobachteten Effekte statt aus dem molekulardispersen System aus einer mikrokristallinen Phase stammen können. (2) Andererseits sind Energieübertragungsstudien an einer mikrokristallinen Phase im inerten Medium gelegentlich von Vorteil gegenüber Untersuchungen an Mischkristallen, die aus der Schmelze gewonnen wur-

den, da im ersten Fall die Spektren bessere Auflösung zeigen.

Neben der sensibilisierten prompten Fluoreszenz des 5H-Benzo[b]carbazols wird in Methylcyclohexan/Isopentan bei 77 K auch die verzögerte Fluoreszenz des Acceptors beobachtet (Kurve c in Abb. 1), wobei das Intensitätsverhältnis von verzögter zu prompter Fluoreszenz ca. 1 : 30 beträgt. Der wahrscheinlichste Mechanismus ist sensibilisierte P-Typ-verzögerte Fluoreszenz [3], wie sie auch an anderen Mischkristallsystemen nachgewiesen wurde [4].

Verzögerte 5H-Benzo[b]carbazol-Fluoreszenz weist bei 77 K auch der aus der Schmelze gewonnene Mischkristall auf (Lebensdauer ca. 10 msec). Das Spektrum entspricht sehr weitgehend dem der mikrokristallinen Phase in Methylcyclohexan/Isopentan. Es ist offenbar so, daß trotz der relativ langen Lebensdauer des Triplettzustandes das verzögerte Fluoreszenzspektrum weniger sensitiv gegenüber Kristalldefektstellen und in Spuren möglicherweise vorhandenen Verunreinigungen der Wirkkomponente ist als das prompte Fluoreszenzspektrum.

Experimentelles

5H-Acetyl-5H-benzo[b]carbazol wurde nach I.c. [5] synthetisiert. Zur Durchführung der Messungen diente ein Amino-Bowman-Spektrofluorimeter unter Verwendung eines Speicherzoszillographen Tektronix 5403 für die Lebensdauermessungen. Alle Spektren wurden mit gleicher apparativer Auflösung gemessen und erwiesen sich als unabhängig von der Anregungswellenlänge.

Den Herren K. Bullik und D. Kampf danke ich für wertvolle experimentelle Hilfe.

- [1] J. B. Birks, *Photophysics of Aromatic Molecules*, John Wiley-Intersci., New York 1970.
 [2] M. Zander, *Ber. Bunsenges.* **72**, 1161 (1968).
 [3] C. A. Parker u. C. G. Hatchard, *Proc. Roy. Soc. London A* **269**, 574 (1962).

- [4] M. Zander, *Phosphorimetry*, Academic Press, New York 1968, S. 157.
 [5] C. Graebe u. C. Glaser, *Liebigs Ann. Chem.* **163**, 350 (1872).