

Struktur und Lumineszenzverhalten von Ag⁺/π-Donor-Komplexen

M. Zander

Laboratorium der Rütgerswerke AG, Castrop-Rauxel

Z. Naturforsch. **37a**, 1348–1352 (1982); eingegangen am 5. August 1982

Herrn Prof. Dr. H.-G. Franck, Rütgerswerke AG, Frankfurt (Main), zum 60. Geburtstag gewidmet

Structure and Luminescence Behaviour of Ag⁺/π-Donor Complexes

Photoluminescence (ethanol, 77 K) of 2-naphthylamine (I), its N,N-dimethyl derivative (II), 1-methyl-naphthalene (III) and 1-naphthyl-9-carbazyl-methane (IV) in the presence of AgNO₃ has been studied. The results obtained can be explained assuming different types of Ag⁺-complexing with the π-donor: (i) Covalent linkage between Ag and N in the case of I, (ii) Charge-transfer complexation with the aromatic units of II and III, respectively, and (iii) Charge-transfer complexation with the carbazole in IV as the stronger π-donor compared to 1-methyl-naphthalene. Most of the photophysical properties of the systems AgNO₃/π-donor can be understood as resulting from heavy atom spin-orbit coupling effects. However, a strong effect of AgNO₃ on the structure of the phosphorescence spectra of II and III is shown not to result from heavy atom spin-orbit coupling interaction.

Silbersalze bilden mit organischen π-Elektronen-Donor-Molekülen Komplexe, deren Stabilität u. a. von der π-Donor-Fähigkeit der organischen Liganden abhängt [1]. Derartige Komplexe sind zum Beispiel von aromatischen Kohlenwasserstoffen oder organischen Stickstoff-Verbindungen bekannt.

Silbersalze, z. B. AgNO₃, haben in neuerer Zeit auch Interesse als „äußere Schweratomstörer“ (über den äußeren und inneren „Schweratomeffekt“ siehe z. B. [2]) in der Lumineszenzspektroskopie organischer Verbindungen gefunden [3], insbesondere aus zwei Gründen: 1. Die Variation des äußeren Schweratomstörers (z. B. Alkylhalogenide, Natriumjodid [4], Quecksilber(II)acetat [5] u. a.) ist eine sehr geeignete Maßnahme zur Aufklärung der im äußeren Schweratomeffekt wirksamen Mechanismen. 2. Silbersalze als äußere Schweratomstörer haben sich als nützlich in der Lumineszenzanalyse, z. B. in der „Raumtemperaturphosphorimetrie“ [6], erwiesen.

Die vorliegende Untersuchung befaßt sich insbesondere mit Zusammenhängen zwischen Struktur von Ag-π-Donor-Komplexen und ihrem Lumineszenzverhalten. Hierbei werden als wesentliches Merkmal der Struktur die im Komplex bevorzugt beanspruchten Molekülbereiche resp. Zentren des Donors angesehen.

Die untersuchten π-Donor-Moleküle sind 2-Aminonaphthalin (I), N,N-Dimethyl-2-amino-naphthalin (II), 1-Methylnaphthalin (III) und 1-Naphthyl-9-carbazyl-methan (IV). Alle Messungen wurden in Ethanol als Lösungsmittel (77 K) durchgeführt. Die AgNO₃-Konzentration betrug immer 9 · 10⁻² Mol/l, die der π-Donoren 1 · 10⁻³ Mol/l.

Beim 2-Aminonaphthalin (I) wird bei Anwesenheit von AgNO₃ praktisch ausschließlich Phosphoreszenz beobachtet. (Die Quantenausbeute φ_p der Phosphoreszenz beträgt 0,14, die der Fluoreszenz φ_f 0,005, siehe auch Tabelle 1.) Die experimentellen Ergebnisse sind am besten mit der Annahme vereinbar, daß im System I/AgNO₃ die Lumineszenz ausschließlich aus der Spezies V stammt. Diese An-

Tab. 1. Lumineszenzparameter (Ethanol, 77 K)*.

	I	I/AgNO ₃	II	II/AgNO ₃
φ_p	0,002 ₄	0,145	0,010	0,049 ₆
φ_f	0,080	0,005	0,200	0,020
φ_T^{**}	0,92	0,99	0,80	0,98
τ_p [sec]	1,40	0,06	1,65	0,02
k_{PT} [sec ⁻¹]	0,0018	2,43	0,0076	2,50
k_{GT} [sec ⁻¹]	0,712	14,2	0,598	47,5
q_p	0,0026	0,146	0,0125	0,051

* Donor-Konzentration: 1 · 10⁻³ Mol/l.

** Ber. nach $\varphi_T = 1 - \varphi_f$, d.h. unter der Annahme, daß die Desaktivierung des emittierenden Singlett-Anregungszustandes S₁ ausschließlich durch Fluoreszenz und Intersystem Crossing erfolgt.

Reprint requests to Prof. Dr. M. Zander, Rütgerswerke AG, D-4620 Castrop-Rauxel.

0340-4811 / 82 / 1200-1348 \$ 01.30/0. — Please order a reprint rather than making your own copy.

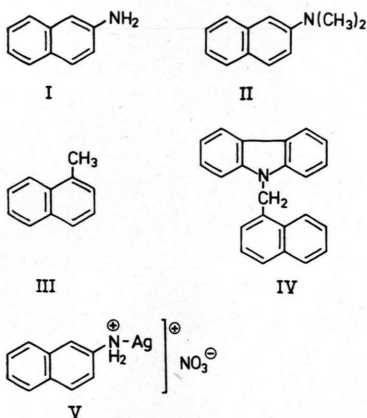


Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition “no derivative works”). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.



nahme ist in Übereinstimmung mit folgenden Beobachtungen:

1. Das Phosphoreszenz-Anregungsspektrum („PAS“, siehe Kurve c in Abb. 1) ist gegenüber dem PAS von I bei Abwesenheit von AgNO_3 (Kurve a in Abb. 1) um 2820 cm^{-1} nach höheren Wellenzahlen verschoben, was mit einer Konjugationsunterbrechung zwischen NH_2 -Gruppe und Naphthalin-Chromophor durch Beanspruchung des lone pair am Stickstoff in einer N-Ag-Bindung erklärt werden kann.

2. Das praktisch unstrukturierte Phosphoreszenzspektrum („PS“) von I (Kurve b in Abb. 1) erfährt bei Anwesenheit von AgNO_3 eine charakteristische Änderung (Kurve d in Abb. 1) und entspricht dann nach Lage des 0,0-Übergangs ($20\,790\text{ cm}^{-1}$) und Schwingungsstruktur weitgehend dem PS des Naphthalins (0,0-Übergang = $21\,246\text{ cm}^{-1}$ [7]). Auch diese Beobachtung steht in Übereinstimmung mit der Annahme einer Konjugationsunterbrechung zwischen NH_2 -Gruppe und Naphthalin-Chromophor. Der AgH_2N^+ -Rest wirkt vergleichbar schwach wie ein Alkyl-Substituent auf den Naphthalin-Chromophor.

3. Die Schlußfolgerung aus der zweiten Beobachtung ist auch deshalb sehr wahrscheinlich, da das PS des 2-Naphthylammoniumkations $[\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NH}_3]^+$ (Cl^- als Gegenion) (siehe Kurve f in Abb. 1) mit dem PS von I/ AgNO_3 nahezu übereinstimmt. Das gleiche gilt zwar nicht für die Anregungsspektren (PAS des Ammoniumsalzes siehe Kurve e in Abb. 1), doch ergeben sich hieraus keine starken Argumente gegen die vorgestellte Interpretation.

Aus dem Vergleich der PAS von I und I/ AgNO_3 (Abb. 1) muß geschlossen werden, daß das Gleichgewicht zwischen I und AgNO_3 und dem postulierten

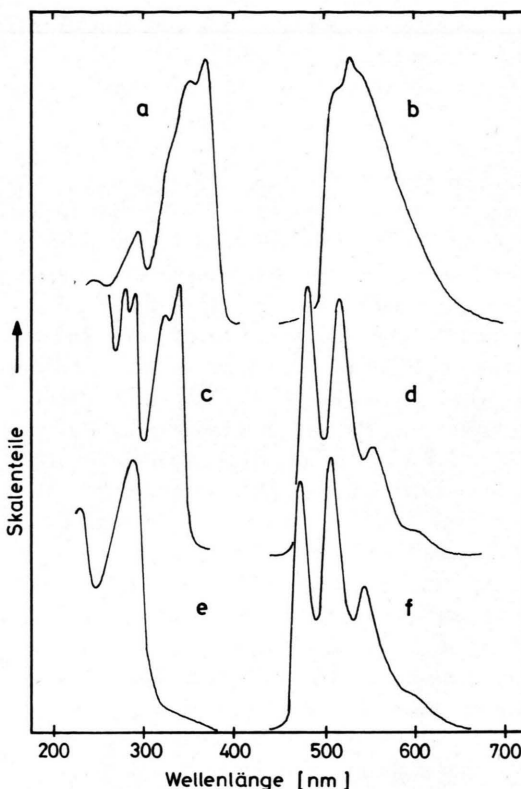


Abb. 1. Phosphoreszenzspektren (rechts) und Phosphoreszenz-Anregungsspektren (links) von 2-Amino-naphthalin (I) (Spektren a und b), I/ AgNO_3 (Spektren c und d) sowie von 2-Naphthyl-ammoniumhydrochlorid (Spektren e und f) in Ethanol bei 77 K; Anregungswellenlängen: Spektrum b: 340 nm, d: 320 nm, f: 300 nm. Emissionswellenlänge für Spektrum c: 520 nm (alle Spektren wurden auf gleiche Höhe der intensivsten Bande normiert).

V unter den angewandten Bedingungen praktisch vollständig auf der Seite des Produkts liegt. In Übereinstimmung damit beobachtet man in der Phosphoreszenzabklingkurve des Systems I/ AgNO_3 nicht mehr die Phosphoreszenzlebensdauer τ_p^u des ungestörten I (1,4 sec), sondern nur die sehr kurze Lebensdauer ($\tau_p^g = 60\text{ msec}$, siehe auch Tab. 1) von V.

Ag(I) kann in Komplexen mit aromatischen Monoaminen die Koordinationszahlen $n = 1 - 3$ aufweisen, wobei in der Regel $n = 2$ die bevorzugte Koordinationszahl ist [1]. Bei den hier beschriebenen Experimenten wurde das Amin jedoch in starkem Unterschuß angewandt (Konzentration von I = $1 \cdot 10^{-3}\text{ Mol/l}$, von $\text{AgNO}_3 \approx 1 \cdot 10^{-1}\text{ Mol/l}$), so daß (als im Gleichgewicht zumindest überwiegend vorlie-

gendes Produkt) das postulierte **V** wahrscheinlicher als ein Komplex $[\text{Ag}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NH}_2)_2]^+$ ist.

Im Gegensatz zu den bei **I** beobachteten Verhältnissen wird bei dessen *N,N*-Dimethyl-Derivat **II** keine hypsochrome Verschiebung des PAS unter dem Einfluß von AgNO_3 beobachtet (siehe Kurven a und c in Abb. 2) und das PS erfährt lediglich eine Bandenverbreiterung (Kurven b und d in Abb. 2). Aus der Phosphoreszenzabklingkurve des Systems **II**/ AgNO_3 , die nicht mehr die Lebensdauer τ_p^u des ungestörten **II** (1,6 sec), sondern nur eine Lebensdauer von ca. 20 msec enthält, ergibt sich, daß das Gleichgewicht zwischen **II**, AgNO_3 und Produkt nahezu vollständig auf der Seite des Produkts liegt.

II ist wie **I** ein starker π -Elektronen-Donor, jedoch kann bei **II** die Komplexbildung am Stickstoff durch sterische Hinderung eingeschränkt sein. Wahrscheinlicher als eine Komplexbildung am Stickstoff ist bei **II**, daß das $\text{Ag}(\text{I})$ an Zentren des Naphthalin-Systems gebunden ist, wie man dies analog von Ag -Komplexen mit aromatischen Kohlenwasserstoffen als Liganden kennt [8]. In diesem Fall tritt keine wesentliche Konjugationsunterbrechung zwischen $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe und dem Naphthalin-Chromophor ein und entsprechend keine hypsochrome Verschiebung des PAS von **II** bei Anwesenheit von AgNO_3 .

Postuliert man für das System **II**/ AgNO_3 die Bildung eines Charge-Transfer-(Grundzustands)-Komplexes, so muß im PAS eine Charge-Transfer-Absorption erwartet werden. Für den $\text{Ag}^+/\text{Benzol}$ -Komplex, der in dieser Hinsicht besonders eingehend untersucht wurde [9], ist bekannt, daß der Charge-Transfer-Absorptionsübergang kürzerwellig als der längstwellige Übergang des Donors liegt. Als Ursache hierfür kann man in diesem und analogen Fällen annehmen, daß der Coulomb-Term im Ausdruck für die Energie des Charge-Transfer-Übergangs Null ist [10]. In Analogie zu den beim $\text{Ag}^+/\text{Benzol}$ -Komplex beobachteten Verhältnissen kann möglicherweise die intensive Bandengruppe bei 290 nm im PAS des Systems **II**/ AgNO_3 als Charge-Transfer-Übergang gedeutet werden (siehe Abbildung 2). Eine quantitative Abschätzung ist schwierig, da die Charge-Transfer-Übergangsenergie von Ag -Komplexen nicht linear mit dem Ionisierungspotential der Donoren verknüpft ist [9].

In Tab. 1 sind Quantenausbeuten, Quanteneffektivitäten und Geschwindigkeitskonstanten der Lumineszenz von **I**, **I**/ AgNO_3 , **II** und **II**/ AgNO_3 zusammengestellt. Bei **II** ist die Quantenausbeute φ_T der

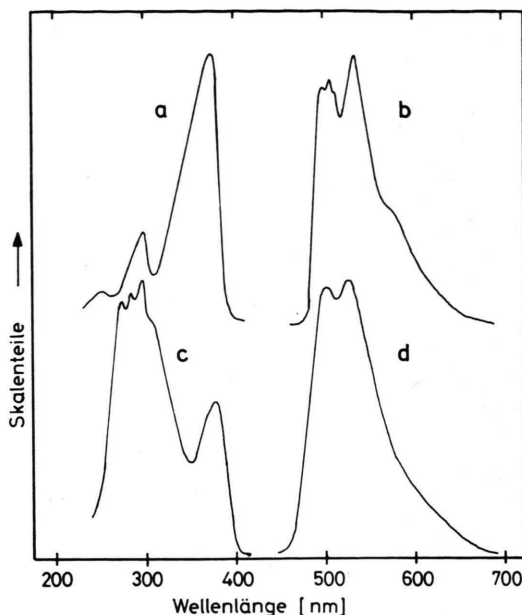


Abb. 2. Phosphoreszenzspektren (rechts) und Phosphoreszenz-Anregungsspektren (links) von *N,N*-Dimethyl-2-amino-naphthalin (**II**) (Spektren a und b) sowie von **II**/ AgNO_3 (Spektren c und d) in Ethanol bei 77 K; Anregungswellenlänge: 370 nm (Spektrennormierung wie bei Abbildung 1).

Triplet-Besetzung um ca. 15% kleiner als bei **I**, aber bei beiden Verbindungen erfolgt unter dem Einfluß von AgNO_3 eine Zunahme von φ_T auf annähernd 1. Hinsichtlich der Desaktivierung des niedrigsten Triplet-Zustandes T_1 ist die Zunahme der Geschwindigkeitskonstante k_{PT} der strahlenden Desaktivierung (Phosphoreszenz) unter dem Einfluß von AgNO_3 bei beiden Verbindungen größer als die Zunahme der Geschwindigkeitskonstante k_{GT} der strahlungslosen Desaktivierung. Die Zunahme der Quanteneffektivität q_p der Phosphoreszenz unter dem Einfluß von AgNO_3 ist bei **I** größer als bei **II**.

Mit der Annahme einer kovalenten N-Ag -Bindung (Formel **V**) muß der im System **I**/ AgNO_3 beobachtete Schweratomeffekt als „innerer Schweratomeffekt“ [2] klassifiziert werden. Entsprechend ist am wahrscheinlichsten, daß im Spin-Bahn-Kopplungs-Mechanismus ein im Störor lokalisierter, „atomähnlicher“ Übergang wirksam wird (Austauschmechanismus [2, 11]). Beim System **II**/ AgNO_3 ist bisher nicht entscheidbar, ob der Austausch- oder der Charge-Transfer-Mechanismus [2, 12] dominant ist.

In Abb. 3 sind die PS von 1-Methylnaphthalin (**III**) bei Abwesenheit (Kurve b) und Anwesenheit

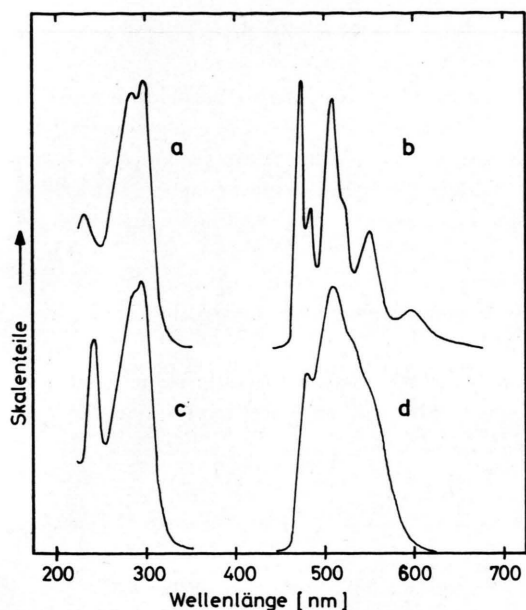


Abb. 3. Phosphoreszenzspektren (rechts) und Phosphoreszenz-Anregungsspektren (links) von 1-Methyl-naphthalin (**III**) (Spektren a und b) sowie von **III**/ AgNO_3 (Spektren c und d) in Ethanol bei 77 K. Anregungswellenlänge: 320 nm (Spektrennormierung wie bei Abbildung 1).

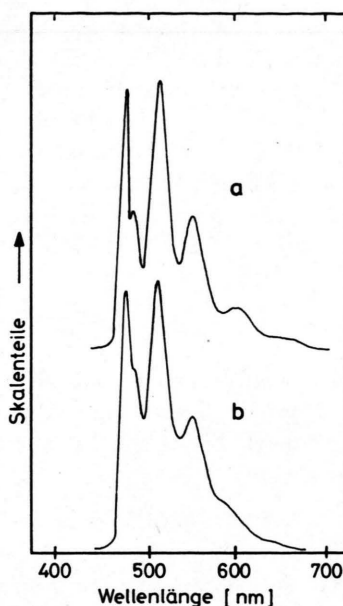


Abb. 4. Phosphoreszenzspektren von 1-Naphthyl-9-carbazyl-methan (**IV**) (Spektrum a) sowie von **IV**/ AgNO_3 (Spektrum b) in Ethanol bei 77 K; Anregungswellenlänge: 320 nm (Spektrennormierung wie bei Abbildung 1).

von AgNO_3 (Kurve d) wiedergegeben. Wie ersichtlich hat AgNO_3 einen deutlichen Effekt auf die Struktur des PS. Aus der Phosphoreszenzabklingkurve ergibt sich, daß neben einer Spezies mit kurzer Lebensdauer (ca. 20 msec) auch der freie Kohlenwasserstoff vorliegt (ca. 2 sec). Offensichtlich ist die auch bei **III** zu erwartende Bildung eines Charge-Transfer-Komplexes mit AgNO_3 [13] im Gegensatz zu den Verhältnissen beim Amin **II** nicht vollständig, was in Übereinstimmung mit der geringeren π -Elektronen-Donor-Fähigkeit von **III** steht [14] (siehe auch die Ionisierungspotentiale bei [15]). Die Bande bei 245 nm im PAS des Systems **III**/ AgNO_3 (Kurve c in Abb. 3) ordnen wir analog wie bei **II** einem Charge-Transfer-Übergang zu (PAS des ungestörten **III** siehe Kurve a in Abb. 3). Außer der Reduktion der Phosphoreszenzlebensdauer bewirkt der Ag-induzierte äußere Schweratomeffekt eine Erhöhung des Quantenausbeuteverhältnisses φ_p/φ_f von 0,082 beim ungestörten **III** zu 0,190 im System **III**/ AgNO_3 .

Interessant ist ein Vergleich der Systeme **III**/ AgNO_3 und **IV**/ AgNO_3 . Im 1-Naphthyl-9-carbazyl-methan (**IV**) stammt die Phosphoreszenz aus dem Naphthalin-Chromophor und wird via intramoleku-

larer Triplett-Triplett-Energieübertragung angeregt (Triplettenergie-Donor: Carbazolsystem) [16]. Aus der Phosphoreszenzabklingkurve des Systems **IV**/ AgNO_3 ergibt sich wiederum, daß neben einer Spezies mit kurzer Lebensdauer (ca. 20 msec) auch das unkomplexierte **IV** vorliegt (2,7 sec [16]). In Abb. 4 sind die PS des freien **IV** (Kurve a) und des Systems **IV**/ AgNO_3 (Kurve b) wiedergegeben. Im Gegensatz zu **III** ändert sich das PS von **IV** unter dem Einfluß von AgNO_3 innerhalb der Meßgenauigkeit nicht. Eine plausible Deutung des unterschiedlichen Verhaltens von **III** und **IV** besteht darin, daß 1. Bandenverbreiterung und Verlust an Schwingungsstruktur im PS in den hier untersuchten und analogen Fällen immer aus der Charge-Transfer-Komplexierung des AgNO_3 mit dem emittierenden Chromophor resultiert und 2. im Falle von **IV** die Komplexierung ausschließlich an der Carbazoleinheit als dem effektiveren π -Elektronen-Donor erfolgt.

Sowohl die Reduktion der Phosphoreszenzlebensdauer unter dem Einfluß von AgNO_3 als auch die Zunahme des Quantenausbeuteverhältnisses φ_p/φ_f ist bei **III** und **IV** vergleichbar (φ_p/φ_f des freien **IV**: 0,053, des Systems **IV**/ AgNO_3 : 0,50). Man kann auch vermuten, daß in den Systemen **III**/ AgNO_3 und

IV/ AgNO_3 der gleiche Spin-Bahn-Kopplungsmechanismus wirksam ist (wahrscheinlich Charge-Transfer-Mechanismus [2, 12]). Da andererseits AgNO_3 keinen Einfluß auf die Struktur des PS von **IV** hat, handelt es sich bei der bei **III** (und **II**) durch AgNO_3 induzierten Änderung des PS offenbar nicht um einen Schweratom-Spin-Bahn-Kopplungs-Effekt (zum „vibronischen äußeren Schweratom-Effekt“ siehe [17, 18]).

Experimentelles

Substanzen: Alle Substanzen stammten aus der Sammlung des spektroskopischen Labors der Rütgerswerke AG, Castrop-Rauxel. Sie waren bis zur

Konstanz ihrer Ultraviolett- und Phosphoreszenzspektren gereinigt.

Messungen: Die Phosphoreszenzspektren wurden an einem Aminco-Keirs-Spektrophosphorimeter, die korrigierten Phosphoreszenz-Anregungsspektren an einem Perkin-Elmer-Spektrofluorimeter MPF 44 E gemessen. Die Bestimmung der Quantenausbeuten erfolgte nach [19] am PE MPF 44 E, die der Phosphoreszenzlebensdauern am Aminco-Keirs-Gerät unter Verwendung eines Speicheroszillographen Tektronix 5403.

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

- [1] S. Ahrland, J. Chatt, N. R. Davies u. A. A. Williams, J. Chem. Soc. London **1958**, 276.
- [2] S. P. McGlynn, T. Azumi u. M. Kinoshita, Molecular Spectroscopy of the Triplet State, Prentice Hall Inc., Englewood Cliffs, New Jersey 1969.
- [3] M. Zander, Z. Naturforsch. **33a**, 998 (1978); G. D. Boutilier u. J. D. Winefordner, Anal. Chem. **51**, 1391 (1979).
- [4] M. Zander, Erdöl und Kohle **22**, 81 (1969).
- [5] M. Zander, Z. Naturforsch. **26a**, 1371 (1971).
- [6] T. Vo Dinh, E. Lue Yen u. J. D. Winefordner, Talanta **24**, 146 (1977).
- [7] Siehe M. Zander, Phosphorimetry, Academic Press, New York 1968, S. 67.
- [8] Siehe R. E. Kofahl u. H. J. Lucas, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 3931 (1954).
- [9] J. N. Murrell u. S. Carter, J. Chem. Soc. London **1964**, 6185.
- [10] Siehe J. N. Murrell, Elektronenspektren Organischer Moleküle, Bibliographisches Institut Mannheim 1967, S. 303ff.
- [11] G. J. Hoijtink, Mol. Phys. **3**, 67 (1960).
- [12] J. N. Murrell, Mol. Phys. **3**, 319 (1960).
- [13] G. Peyronel, G. Belmondi u. I. H. Vezzosi, J. Inorg. Nucl. Chem. **8**, 577 (1958).
- [14] T. Sinomiya, Bull. Chem. Soc. Japan **15**, 92, 137, 281, 309 (1940).
- [15] J. B. Birks, Photophysics of Aromatic Molecules, Wiley-Intersci., New York 1970, S. 458ff.
- [16] M. Zander, Ber. Bunsenges. **72**, 1161 (1968); D. E. Breen u. R. A. Keller, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 1935 (1968).
- [17] M. Zander, Naturwiss. **52**, 559 (1965); M. Zander, Z. Naturforsch. **34a**, 1143 (1979).
- [18] G. G. Giachino u. D. R. Kearns, J. Chem. Phys. **53**, 3886 (1970).
- [19] Th. J. Porro, R. E. Anacreon, P. S. Flandreau u. J. S. Fagerson, J. Assoc. Offic. Anal. Chem. **56**, 607 (1973).