

# Zur Photolumineszenz von Benzologen des Thiophens

Maximilian Zander

Rütgerswerke AG, Castrop-Rauxel

Z. Naturforsch. **40a**, 497–502 (1985); eingegangen am 1. März 1985

*On the Photoluminescence of Thiophene Benzologues*

Fluorescence and phosphorescence spectra, fluorescence and phosphorescence quantum yields and phosphorescence lifetimes of the benzologues **I–V** of thiophene have been measured in ethanol at 77 K. By comparing the energies of the lowest triplet states of the molecules with those of corresponding hydrocarbons it is concluded that the sulphur atoms act like substituents and are not equivalent to aromatic double bonds. The rate of the radiationless deactivation of the lowest triplet state depends on the energy gap  $\Delta E(T_1 - S_0)$  in accordance with the Siebrand relation. An unexpected small intraannular heavy-atom effect of the sulphur is observed in 2,2'-bis-benzo[b]thienyl (**II**), a strongly fluorescing compound. As the most likely explanation it is concluded from experiments that in **II** the interaction between the heavy-atom and the  $\pi$ -MO's of the hydrocarbon fragment (1,4-biphenylbutadiene) is much smaller compared to that in other structurally related benzologues of thiophene. External heavy-atom perturbers ( $\text{AgClO}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{J}$ ) have a strong influence on the vibronic structure of the phosphorescence spectrum of **IV**.

Während die polycyclischen Arene zu den in photophysikalischer Hinsicht am eingehendsten untersuchten Verbindungen gehören, ist sehr viel weniger über die Photophysik von polycyclischen Hetero-arenen bekannt. In der vorliegenden Arbeit wird über Fluoreszenz- und Phosphoreszenzeigenschaften der Benzologen **I** bis **VII** des Thiophens berichtet. Der Zusammenhang zwischen der Struktur der Verbindungen und der Energie ihres niedrigsten Tripletztzustandes sowie der intraanullare Schweratomeffekt des Schwefels stehen im Vordergrund der Untersuchung.

## Experimentelles

### Substanzen

Alle untersuchten Substanzen sind in der Literatur beschrieben und ihre Konstitutionen eindeutig gesichert (für **IV** und **V** siehe [1]). Sie wurden bis zur Konstanz von Schmelzpunkt, UV-Absorptionsspektrum, Fluoreszenz- und Phosphoresenzspektrum gereinigt. Die Luminesenzspektren der gereinigten Substanzen waren unabhängig von der Anregungswellenlänge und die Phosphoreszenzabklingkurven monoexponentiell.

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

### Messungen

*Fluoreszenz- und Phosphoresenzspektren* (Ethanol, 77 K) wurden an einem Aminco-Bowman-Spektrofluorimeter sowie an einem Perkin-Elmer-Spektrofluorimeter MPF 44 E gemessen.

Die Bestimmung der *Fluoreszenz- und Phosphoreszenz-Quantenausbeuten* (Ethanol, 77 K) erfolgte nach [2] unter Verwendung der am MPF 44 E erhaltenen quantenkorrigierten Spektren. Als Referenzsubstanzen dienten Biphenyl (Fluoreszenzquantenausbeute: 0,13 [2], Phosphoreszenzquantenausbeute: 0,24 [2]) und Phenanthren (Fluoreszenzquantenausbeute: 0,13 [2], Phosphoreszenzquantenausbeute: 0,10 [2]). Die in Tabelle 1 angegebenen Quantenausbeuten sind Mittelwerte aus 3 Messungen. Die relative maximale Abweichung vom Mittelwert lag bei Quantenausbeuten  $> 0,1$  bei 5%, bei Quantenausbeuten  $\leq 0,1$  bei 10–20%.

*Phosphoreszenzlebensdauern* (Ethanol, 77 K) wurden am Aminco-Bowman-Spektrofluorimeter gemessen, im msec-Bereich unter Verwendung eines Speicheroszillographen Tektronix 5403.

Die *Quantenausbeuten der Triplettbesetzung*  $\Phi_T$  sind aus den Fluoreszenzquantenausbeuten  $\Phi_F$  berechnet nach:  $\Phi_T = 1 - \Phi_F$ , d.h. unter der Annahme, daß die strahlungslose Desaktivierung des fluoreszierenden Anregungszustandes ausschließlich durch Intersystem Crossing erfolgt. Die *Geschwindigkeitskonstanten*  $k_{PT}$  des *Phosphoreszenzübergangs* errechnete man aus den experimentellen Phospho-

0340-4811 / 85 / 0500-0497 \$ 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 digitized 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.

reszenzlebensdauern  $\tau_p$  und den Phosphoreszenzquantenausbeuten  $\Phi_p$  nach:

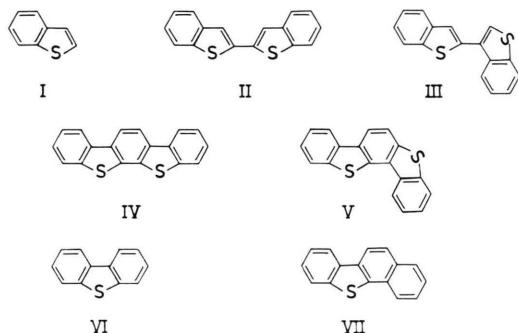
$$k_{PT} = \Phi_p (\Phi_T \tau_p)^{-1} [\text{sec}^{-1}]$$

und die Geschwindigkeitskonstanten  $k_{GT}$  der strahlunglosen Desaktivierung des phosphoreszierenden Triplettzustandes nach:

$$k_{GT} = (\tau_p)^{-1} - k_{PT} [\text{sec}^{-1}].$$

Die Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenzausbeute von **II** wurde in der in [3] beschriebenen Weise gemessen.

Die Halbwertslöschkonzentration der Fluoreszenzlöschung von **II** durch Methyljodid ermittelte man aus einer Stern-Volmer-Gerade, die über Fluoreszenzintensitätsmessungen erhalten wurde. Da die Halbwertslöschkonzentration sich als unabhängig von der Anregungswellenlänge erwies, kann eine Verfälschung des Ergebnisses durch innere Filtereffekte ausgeschlossen werden.



## Ergebnisse und Diskussion

Zusammenhang zwischen der Struktur der Verbindungen und der Energie ihres niedrigsten Triplett-Zustandes  $T_1$

Die  $T_1$ -Energien der untersuchten Verbindungen sind in Tabelle 1 aufgeführt. Wenn der Schwefel in den Thiophenbenzologen hinsichtlich der Konjugationsverhältnisse einer aromatischen Doppelbindung entspricht („Modell I“; Beispiel: Benzo[b]thiophen (**I**) – Naphthalin), so ist eine einheitliche Korrelation der  $T_1$ -Energien der Schwefelheterocyclen mit den  $T_1$ -Energien der topologisch analogen carbocyclischen Systeme zu erwarten. Hat der Schwefel jedoch eher einen „Substituenteneffekt“ auf das nach Entfernen des Schwefels verbleibende konjugierte System („Modell II“; Beispiel: Benzo[b]-

thiophen (**I**) – Styrol), so ist eine Korrelation zwischen den  $T_1$ -Energien dieser „Restsysteme“ und denen der Schwefelheterocyclen wahrscheinlicher. Zur Untersuchung dieser Frage standen außer den  $T_1$ -Energien der in Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen die von Dibenzo[b,d]thiophen (**VI**) [4] und Benzo[b]naphtho[1,2-d]thiophen (**VII**) [5] sowie die  $T_1$ -Energien der entsprechenden carbocyclischen Verbindungen und der „Restsysteme“ [6] (mit Ausnahme der Referenzsysteme zu **III**) zur Verfügung.

Zwischen den  $T_1$ -Energien  $E_{T_{1(H)}}$  der Schwefelheterocyclen und den  $T_1$ -Energien  $E_{T_{1(R)}}$  der „Restsysteme“ besteht ein linearer Zusammenhang

$$E_{T_{1(H)}} = 0,795 E_{T_{1(R)}} + 5779 \text{ cm}^{-1} \quad (1)$$

mit einem Korrelationskoeffizienten von 0,9468 (6 Wertepaare). Andererseits weist die lineare Verknüpfung von  $E_{T_{1(H)}}$  mit den  $T_1$ -Energien der den Schwefelverbindungen topologisch analogen carbocyclischen Systemen einen Korrelationskoeffizienten von nur 0,7266 (6 Wertepaare) auf. „Modell II“ beschreibt demnach den Zusammenhang zwischen der Struktur der Schwefelheterocyclen und der Energie des  $T_1$ -Zustandes besser und ist zur approximativen Voraussage der  $T_1$ -Energien von Thiophenbenzologen geeigneter.

In den meisten Fällen liegt der  $T_1$ -Zustand der Thiophenbenzologen energetisch höher als der der topologisch analogen carbocyclischen Systeme (Beispiel: Benzo[b]thiophen  $24040 \text{ cm}^{-1}$ , Naphthalin  $21246 \text{ cm}^{-1}$ ). Beim 2,2'-Bis-benzo[b]thiophen (**II**) beobachtet man eine Ausnahme von dieser Regel: Der  $T_1$ -Zustand von **II** ( $17600 \text{ cm}^{-1}$ ) liegt niedriger als der von 2,2'-Binaphthyl ( $19560 \text{ cm}^{-1}$  [7]). „Modell II“ erklärt dies jedoch zwangslässig: Die S-Atome in **II** wirken wie bei **I** und **IV** bis **VII** energieerhöhend auf den  $T_1$ -Zustand des entsprechenden „Restsystems“, hier des 1,4-Diphenyl-butadiens, dessen  $T_1$ -Zustand bei  $14700 \text{ cm}^{-1}$  [6] liegt.

## Strahlunglose Desaktivierung des $T_1$ -Zustandes

Die Geschwindigkeitskonstante  $k_{GT}$  (Tabelle 1) der strahlunglosen Desaktivierung des  $T_1$ -Zustandes ( $T_1 \rightarrow S_0$ ) der Schwefelverbindungen ist exponentiell mit der  $T_1$ -Energie verknüpft:

$$\log k_{GT} = -4.36 \cdot 10^{-4} E_{T_{1(H)}} + 9.88. \quad (2)$$

Der Korrelationskoeffizient der Ausgleichsgeraden beträgt 0,9792 (5 Wertepaare). Dieser Zusammen-

Tabelle 1. Fluoreszenz-0,0-Übergang ( $\tilde{\nu}_F$ ), Phosphoreszenz-0,0-Übergang ( $\tilde{\nu}_P$ ), Fluoreszenzausbeute ( $\Phi_F$ ), Phosphoreszenzausbeute ( $\Phi_P$ ), mittlere Phosphoreszenzlebensdauer ( $\tau_p$ ), Quantenausbeute ( $\Phi_T$ ) der Triplettbesetzung, Geschwindigkeitskonstante ( $k_{PT}$ ) des Phosphoreszenzübergangs und  $k_{GT}$  des strahlungslosen  $T_1 \rightarrow S_0$ -Übergangs der Thiophenbenzologen I–V (Ethanol, 77 K).

Verbindung	$\tilde{\nu}_F$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\tilde{\nu}_P$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\Phi_F$	$\Phi_P$	$\tau_p$ [sec]	$\Phi_T$	$k_{PT}$ [sec <sup>-1</sup> ]	$k_{GT}$ [sec <sup>-1</sup> ]
Benzo[b]thiophen (I)	32 895	24 040	0,035	0,77	0,35	0,96 <sub>5</sub>	2,26	0,60
2,2'-Bis-benzo[b]thienyl (II)	27 700	17 600	0,41	0,0004	0,008	0,59	0,09	125
2,3'-Bis-benzo[b]thienyl (III)	28 818	18 870	0,065	0,008	0,017	0,93 <sub>5</sub>	0,50	58
Benzo[2,1-b:3,4-b']bis-[1]-benzothiophen (IV)	28 090	22 420	0,13	0,21	1,00	0,87	0,24	0,76
Benzo[1,2-b:3,4-b']bis-[1]-benzothiophen (V)	28 650	23 256	0,045	0,75	0,60	0,95 <sub>5</sub>	1,31	0,36

hang entspricht der bekannten Energie-gap-Regel („Siebrand-Beziehung“ [8]) für die strahlungslose Desaktivierung des  $T_1$ -Zustandes von aromatischen Kohlenwasserstoffen.

$k_{GT}$  beträgt bei aromatischen Kohlenwasserstoffen  $\approx 1 \text{ sec}^{-1}$  für ein  $\Delta E(T_1 - S_0)$ -Intervall von  $\approx 18\,000 \text{ cm}^{-1}$ , bei den Thiophenbenzologen für ein  $\Delta E(T_1 - S_0)$ -Intervall von  $\approx 23\,000 \text{ cm}^{-1}$ . Der Unterschied ist qualitativ plausibel aufgrund der Theorie strahlungsloser Prozesse in elektronisch angeregten Molekülen [6, 9]. Die Rate strahlungsloser Prozesse, hier  $k_{GT}$ , ist nach (3) durch das Produkt von  $\varrho$  (Zustandsdichte des Quasikontinuums von vibronischen Niveaux des energetisch tiefer liegenden Zustandes), dem Franck-Condon-Faktor  $F$  und dem elektronischen Wechselwirkungsterm  $J^2$  gegeben [6, 9].

$$k_{GT} = \frac{4\pi^2}{h} \varrho J^2 F. \quad (3)$$

Bei den Schwefelheterocyclen ist wegen des intraanullaren Schweratomeffektes des Schwefels der elektronische Wechselwirkungsterm größer als bei Kohlenwasserstoffen.

### Intersystem Crossing (ISC) und Fluoreszenz

Ein relatives approximatives Maß für die ISC-Raten  $k_{ISC}$  sind die Triplett-Quantenausbeuten  $\Phi_T$  (Tabelle 1). Sie wurden aus den experimentellen Fluoreszenz-Quantenausbeuten  $\Phi_F$  (77 K) (Tabelle 1) mit der Annahme erhalten, daß die strahlungslose Desaktivierung des 1. Singlett-Anregungszustandes  $S_1$  ausschließlich durch ISC erfolgt (siehe auch experimenteller Teil). Diese Annahme ist sicherlich nur näherungsweise zutreffend und ins-

fern haben die in Tabelle 1 angegebenen  $\Phi_T$  nur die Qualität von oberen Grenzwerten. Da die  $S_1$ -Energien der untersuchten Verbindungen annähernd gleich groß sind (Tabelle 1), kann aber angenommen werden, daß Internal Conversion zum Grundzustand bei allen Verbindungen mit ähnlicher Übergangsrate erfolgt.

In der Regel zeigen Schwefelheterocyclen aufgrund des intraanullaren Schweratomeffektes des Schwefels hohe  $k_{ISC}$  und entsprechend niedrige Fluoreszenzausbeuten  $\Phi_F$  (siehe auch Tabelle 1). 2,2'-Bis-benzo[b]thienyl (II) macht hiervon eine bemerkenswerte Ausnahme ( $\Phi_F = 0,41$ ). Hierfür bieten sich verschiedene Erklärungen an, auf die – soweit möglich – experimentell geprüft wurde:

1. *Annahme:* Das Energie-gap  $\Delta E(S_1 - T_n)$  zwischen den interkombinierenden Zuständen, wobei  $T_n < S_1$ , ist groß und folglich der Franck-Condon-Faktor  $F$  (Gl. (3) für  $k_{ISC}$ ) klein.

In diesem Fall sollte sich die Fluoreszenz von II (in fluider Lösung bei Raumtemperatur) durch einen äußeren Schweratomstörer nicht leicht löschen lassen [10]. Tatsächlich ist aber für einen stark erlaubten  $S_1 - S_0$ -Übergang (mol. Extinktionskoeffizient von II: 20000) die Halbwertslöschkonzentration klein ( $4 \cdot 10^{-1} \text{ Mol/l}$ , Methyljodid), was das Vorliegen eines großen  $S_1 - T_n$ -Intervalls als Ursache für die hohe Fluoreszenzausbeute von II unwahrscheinlich macht.

2. *Annahme:* Das Energie-gap  $\Delta E(S_1 - T_1)$  ist groß, aber wenig oberhalb von  $S_1$  liegt ein Triplett-Zustand  $T_2$ , der via ISC thermisch besetzt werden kann [11].

Die Fluoreszenzausbeute von II sollte dann mit steigender Temperatur bei Anwesenheit eines äußeren Schweratomstörers stärker als in Abwesenheit

eines Störers abnehmen. Gefunden wurde jedoch im untersuchten Temperaturbereich von  $-70^{\circ}\text{C}$  bis  $+10^{\circ}\text{C}$  (Ethanol) bei An- resp. Abwesenheit eines äußeren Schweratomstörers (Methyljodid,  $4 \cdot 10^{-1}$  Mol/l) ein identischer Temperaturgradient ( $-0,47\%/\text{ }^{\circ}\text{C}$ , ausgedrückt in % Fluoreszenzintensitätsabnahme gegenüber dem Ausgangswert bei  $-70^{\circ}\text{C}$ ). Dieses Ergebnis steht nicht in Übereinstimmung mit der Annahme eines wenig oberhalb  $S_1$  liegenden Triplet-Zustandes.

**3. Annahme:** **II** ist im Grundzustand nicht planar, d. h. die beiden Benzo[b]thienyl-Reste sind gegeneinander verdrillt.

$\Phi_T$  kann bei einem verdrillten Biaryl kleiner sein als bei dem entsprechenden Aren (Beispiel: 1,1'-Biphenyl  $\Phi_T = 0,30$ , Naphthalin  $\Phi_T = 0,45$  [12]), wofür auch theoretische Argumente vorliegen [13]. Aus dem Vergleich der Absorptions- und Fluoresenzspektren von Benzo[b]thiophen (**I**) und des Biaryls **II** ergibt sich jedoch kein Hinweis auf eine verdrillte Konformation von **II**: Sowohl das Absorptions- als auch das Fluoresenzspektrum von **II** liegt deutlich längerwellig als die Spektren von **I** (in Absorption um  $4985\text{ cm}^{-1}$ /Ethanol, Raumtemperatur; in Fluoreszenz um  $5195\text{ cm}^{-1}$ /Ethanol, 77 K).

Auch das Kalottenmodell von **II** deutet nicht auf den Zwang zu einer verdrillten Konformation. Eine Verdrillung des elektronisch angeregten Moleküls (innerhalb der Lebensdauer des  $S_1$ -Zustandes) ist wegen der hohen Viskosität der Matrix bei 77 K äußerst unwahrscheinlich.

**4. Annahme:** Zwischen dem phosphoreszierenden  $^3\pi, \pi^*$ -Zustand und dem tiefsten  $^1\pi, \pi^*$ -Zustand liegen bei Benzo[b]thiophen (**I**) (und anderen Thiophen-Benzologen mit niedriger Fluoreszenzausbeute)  $n, \pi^*$ -Zustände, nicht jedoch bei **II** [4].

In vielen Fällen führen die beiden unterschiedlichen Typen von Termschemata zu unterschiedlichen Fluoreszenzausbeuten. Die niedrigeren Fluoreszenzausbeuten weisen Verbindungen mit dem für **I** angenommenen Termschema auf [14]. Dieses Modell impliziert, daß die in der Regel niedrigen Fluoreszenzausbeuten von Thiophenbenzologen, zum Beispiel **I**, zumindest nicht überwiegend auf einen intraanullaren Schweratomeffekt des Schwefels zurückgeführt werden können.

Auch für diese Deutung der hohen Fluoreszenzausbeute von **II** gibt es keine experimentellen Hinweise. So wird in den Absorptionsspektren von keinem der Thiophenbenzologen **I** bis **VII** ein unter-

halb des ersten  $\pi, \pi^*$ -Übergangs liegender  $n, \pi^*$ -Übergang beobachtet. Wegen des meist sehr kleinen Singlett-Triplett-Splitting von  $n, \pi^*$ -Zuständen ist es auch sehr unwahrscheinlich, daß bei den Thiophenbenzologen mit niedrigen Fluoreszenzausbeuten der niedrigste  $^1\pi, \pi^*$ -Zustand immer zwischen dem  $^1n, \pi^*$ - und  $^3n, \pi^*$ -Zustand liegt. Nur eine derartige Termsituation würde aber die experimentellen Ergebnisse erklären: Der nur schwach erlaubte  $^1n, \pi^*$ -Übergang wäre in Absorption nicht beobachtbar, da er vom ersten  $\pi, \pi^*$ -Übergang überlagert wird, und die im Vergleich zu **II** hohe ISC-Rate bei **I** (und anderen Thiophenbenzologen mit niedriger Fluoreszenzausbeute) folgt aus dem bekannten Sachverhalt, daß bei gleichem Energieintervall zwischen den interkombinierenden Zuständen das ISC zwischen  $\pi, \pi^*$ - und  $n, \pi^*$ -Zuständen um mehrere Größenordnungen höhere Geschwindigkeitskonstanten hat als das ISC zwischen Zuständen vom gleichen Orbitaltyp [15].

Zusammenfassend folgt, daß keines der voranstehend diskutierten Modelle geeignet ist, die für ein Thiophenbenzologes anomal hohe Fluoreszenzausbeute (niedrige Triplettausbeute) von 2,2'-Bisbenzo[b]thienyl (**II**) im Einklang mit den experimentellen Befunden zu erklären. Auffallend ist, daß von den untersuchten Verbindungen **II** nicht nur die höchste Fluoreszenzausbeute (niedrigste Triplettausbeute), sondern auch die kleinste Geschwindigkeitskonstante  $k_{PT}$  des Phosphoreszenzübergangs aufweist (Tabelle 1). Dies deutet auf eine – verglichen mit den übrigen untersuchten Verbindungen – deutlich geringere Störung der Wellenfunktionen von Grund- und Anregungszuständen durch Spin-Bahn-Kopplung. Aus der Theorie des inneren Schweratomeffekts [16] folgt, daß der Effekt um so ausgeprägter ist, je größer die Summe der Produkte  $c_{i\mu} c_{j\mu}$  der MO-Koeffizienten im HOMO und LUMO des unsubstituierten Kohlenwasserstoffs ist, wobei sich die Summation auf die Zentren  $\mu$  bezieht, an die das Schweratom gebunden ist. Dieser Zusammenhang konnte an chlorierten Biphenylen experimentell bestätigt werden [17]. Die Summe der  $c_{i\mu} c_{j\mu}$  beträgt für die im Benzo[b]thiophen (**I**) mit dem Schwefelatom verbundenen Zentren des Styrols 0,44891. Analog ergibt sich für 2,2'-Bis-benzo[b]thienyl (**II**) aus den MO-Koeffizienten des 1,4-Diphenyl-butadiens  $1/2 \sum_{\mu} c_{i\mu} c_{j\mu}$  zu 0,15715 [18].

Diese Werte unterstützen die Annahme, daß aufgrund einer in **II** verglichen mit **I** geringeren elekt-

tronischen Wechselwirkung zwischen dem Schwefelatom und dem konjugierten  $\pi$ -Elektronensystem der intraanullare Schweratomeffekt des Schwefels in **II** kleiner ist als in **I**, woraus kleinere Übergangsraten der spin-verbotenen Übergänge in **II** resultieren könnten. Daß die Rate  $k_{GT}$  der strahlungslosen Desaktivierung des  $T_1$ -Zustandes von **II** die für die in dieser Arbeit untersuchten Thiophenbenzologen einheitliche Siebrand-Beziehung (Gl. (2)) erfüllt,

kann damit erklärt werden, daß  $k_{GT}$  wegen der niedrigen Lage des  $T_1$ -Zustandes von **II** im wesentlichen durch den Franck-Condon-Faktor (Gl. (3)) bestimmt wird, der hier den elektronischen Wechselwirkungsterm dominiert.

#### Einfluß von äußeren Schweratomstörern auf die Phosphoreszenz

Das Phosphoresenzspektrum von Benzo[2.1-b:3.4-b']bis-[1]-benzo-thiophen (**IV**) (Kurve a in Abb. 1) weist eine relativ komplizierte vibronische Struktur auf, die sich in Gegenwart von äußeren Schweratomstörern charakteristisch ändert. Kurve b in Abb. 1 ist das Phosphoresenzspektrum von **IV** in Gegenwart von Silberperchlorat ( $5 \cdot 10^{-1}$  Mol/l) als äußerem Schweratomstörer. Kurve c ist das Spektrum in Gegenwart von Methyljodid (1.5 Mol/l).

In einer früheren Arbeit [19] war gezeigt worden, daß unterschiedliche äußere Schweratomstörer sehr ähnliche Änderungen der vibronischen Struktur von Phosphoresenzspektren bewirken können, wobei aber der Mechanismus der Störung gänzlich verschieden sein kann. Die frühere Untersuchung bezog sich auf einen Kohlenwasserstoff, das (zentrosymmetrische) Triphenyl, dessen Phosphoreszenz aufgrund der Laporte-Regel symmetrie-verboten ist. Im Falle von **IV** (und **V**, das ähnliches Verhalten zeigt) können verlässliche Aussagen über den Mechanismus des durch  $\text{AgClO}_4$  resp. Methyljodid induzierten vibronischen Schweratomeffekts bisher nicht gemacht werden.

In Analogie zu den Verhältnissen bei früher untersuchten Verbindungen [20] stammt die Phosphoreszenz im System **IV**/ $\text{AgClO}_4$  aus einem unter den angewandten Bedingungen phosphoreszierenden Grundzustandskomplex der beiden Komponenten, dessen mittlere Phosphoreszenzlebensdauer (Ethanol, 77 K) 30 msec beträgt. Bei Anwesenheit von  $\text{AgClO}_4$  in Konzentrationen  $< 5 \cdot 10^{-1}$  Mol/l ist die Phosphoreszenzabklingkurve bi-exponentiell mit den Zeitkonstanten des ungestörten **IV** (1 sec) und des **IV**/ $\text{AgClO}_4$ -Grundzustandskomplexes.

Herrn K. Bullik danke ich für wertvolle Hilfe bei der Durchführung der Messungen.

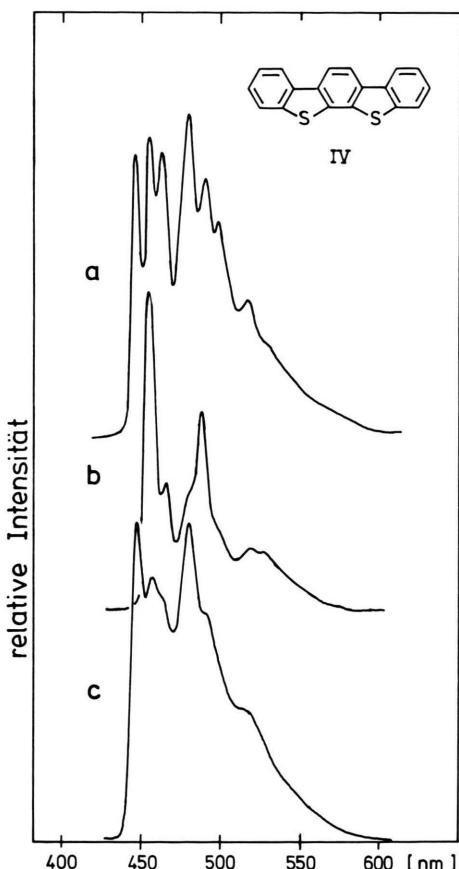


Abb. 1. Phosphoresenzspektren von Benzo[2.1-b:3.4-b']bis-[1]-benzo-thiophen (**IV**) in Ethanol bei 77 K in (a) Abwesenheit eines äußeren Schweratomstörers, (b) Anwesenheit von 0,5 Mol/l Silberperchlorat und (c) Anwesenheit von 1,5 Mol/l Methyljodid. (Alle Spektren sind auf gleiche Höhe der intensivsten Bande normiert.)

- [1] M. Zander, Chemiker-Ztg. **101**, 507 (1977).
- [2] R. Li u. E. C. Lim, J. Chem. Phys. **57**, 605 (1972).
- [3] M. Zander, Z. Naturforsch. **29a**, 1520 (1974).
- [4] R. C. Heckman, J. Mol. Spectr. **2**, 27 (1958).
- [5] M. Zander, Phosphorimetry, Academic Press, New York-London 1968, S. 100.
- [6] J. B. Birks, Photophysics of Aromatic Molecules, John Wiley and Sons, New York 1970.
- [7] E. Clar u. M. Zander, Chem. Ber. **89**, 749 (1956).
- [8] W. Siebrand, J. Chem. Phys. **44**, 4055 (1966).
- [9] Siehe: W. Siebrand, The Triplet State. Cambridge University Press 1967.
- [10] H. Dreeskamp, E. Koch u. M. Zander, Ber. Bunsenges. **78**, 1328 (1974).
- [11] H. Dreeskamp u. J. Papst, Chem. Phys. Lett. **61**, 262 (1979).
- [12] M. Zander, Z. Naturforsch. **32a**, 339 (1977).
- [13] J. H. Young, J. Chem. Phys. **51**, 4061 (1969); W. Rettig, J. Luminescence **26**, 21 (1981).
- [14] Siehe: M. Zander, Fluorimetrie, Springer-Verlag, Berlin 1981, S. 28ff.
- [15] M. A. El-Sayed, J. Chem. Phys. **38**, 2834 (1963).
- [16] Siehe: S. P. McGlynn, T. Azumi u. M. Kinoshita, Molecular Spectroscopy of the Triplet State, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey 1969.
- [17] H. Dreeskamp, O. Hutzinger u. M. Zander, Z. Naturforsch. **27a**, 756 (1972).
- [18] C. A. Coulson, A. Streitwieser, Jr., M. D. Poole u. J. I. Braumann, Dictionary of  $\pi$ -Electron Calculations, Pergamon Press, Oxford 1965.
- [19] M. Zander, Z. Naturforsch. **39a**, 1145 (1984).
- [20] M. Zander, Z. Naturforsch. **39a**, 1009 (1984).