

# Phosphoreszenzeigenschaften von [2,2](1,4)Naphthalinoparacyclophan und [2,2](1,4)Chrysenoparacyclophan und deren Grundzustandskomplexen mit Silberperchlorat

H. Hopf, M. Zander und J. Hücker

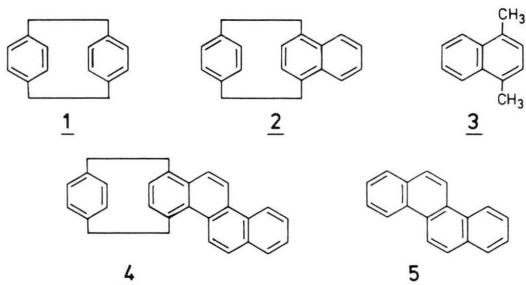
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Braunschweig und Rüterswerke AG, Castrop-Rauxel

Z. Naturforsch. **40a**, 1316–1318 (1985); eingegangen am 30. November 1985

*Phosphorescence Properties of [2,2](1,4)Naphthalenoparacyclophane and [2,2](1,4)Chrysenoparacyclophane and their Ground State Complexes with Silver Perchlorate*

Due to the cyclophane structure the energies of the lowest triplet state, phosphorescence lifetimes and phosphorescence/fluorescence quantum yield ratios of [2,2](1,4)naphthalenoparacyclophane (**2**) and [2,2](1,4)chrysenoparacyclophane (**4**) differ markedly from the data of 1,4-dimethyl naphthalene and chrysene respectively. By ground state complexation of **2** and **4** with silver perchlorate the transannular interaction in the cyclophanes is reduced. In contrast to naphthalene, **2** does not effectively quench the benzophenone phosphorescence in benzophenone/**2** mixed crystals at 77 K. It is shown, however, that this cannot be regarded as a specific property of **2** but rather as an example of the more general phenomenon that steric or stereoelectronic factors can play a considerable role in intermolecular triplet-triplet energy transfer.

Durch ein kürzlich entwickeltes Syntheseprinzip [1] sind [2,2](1,4)Naphthalinoparacyclophan (**2**) und [2,2](1,4)Chrysenoparacyclophan (**4**) leicht zugänglich geworden. In der vorliegenden Mitteilung berichten wir über einige photophysikalische Eigenschaften dieser Verbindungen.



Im Gegensatz zum Phosphoresenzspektrum von [2,2]Paracyclophan (**1**) [2], sind die Phosphoresenzspektren (Ethanol, 77 K) von **2** und **4** strukturiert (Abb. 1 und 2). Die für [2,2]Cyclophane charakteristische Geometrie und Elektronenstruktur [3] bewirkt eine Absenkung (relativ zum Grundzustand)

Sonderdruckanfragen an Prof. Dr. M. Zander, Rüterswerke AG, D-4620 Castrop-Rauxel oder Prof. Dr. H. Hopf, Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Braunschweig, Hagenring 30, D-3300 Braunschweig.

des niedrigsten Triplettzustandes ( $^3L_a$ ) des Naphthalin- resp. Chrysenchromophors in **2** resp. **4**. Wie sich aus dem Vergleich der mittleren Phosphoreszenzlebensdauern sowie Phosphoreszenz-/Fluoreszenz-Quantenausbeuteverhältnisse von **2** und **4** mit den Daten von 1,4-Dimethylnaphthalin (**3**) und Chrysene (**5**) ergibt, hat die Cyclophanstruktur auch einen deutlichen Einfluß auf die Raten der strahlenden und strahlungslosen Übergänge in diesen Chromophoren (Tabelle 1).

**2** unterscheidet sich in einem klassischen photophysikalischen Experiment von Naphthalin. In Benzophenon/Naphthalin-Mischkristallen wird bei Anregung in die  $n,\pi^*$ -Bande die Phosphoreszenz (77 K) des Benzophenons bereits durch sehr niedrige

Tabelle 1. Phosphoreszenzeigenschaften (Ethanol, 77 K): Phosphoreszenz-0,0-Übergang ( $\tilde{\nu}_p$ ), mittlere Phosphoreszenzlebensdauer ( $\tau_p$ ), Phosphoreszenz-/Fluoreszenz-Quantenausbeutenverhältnis ( $\Phi_p/\Phi_f$ ).

Verbindung	$\tilde{\nu}_p$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\tau_p$ [sec]	$\Phi_p/\Phi_f$
<b>2</b>	19 010	0.25	0.09
<b>3</b>	20 620	2.4	0.06
<b>4</b>	18 480	0.4	0.41
<b>5</b>	19 960	2.5	0.30*

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

0340-4811 / 85 / 1200-1316 \$ 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.

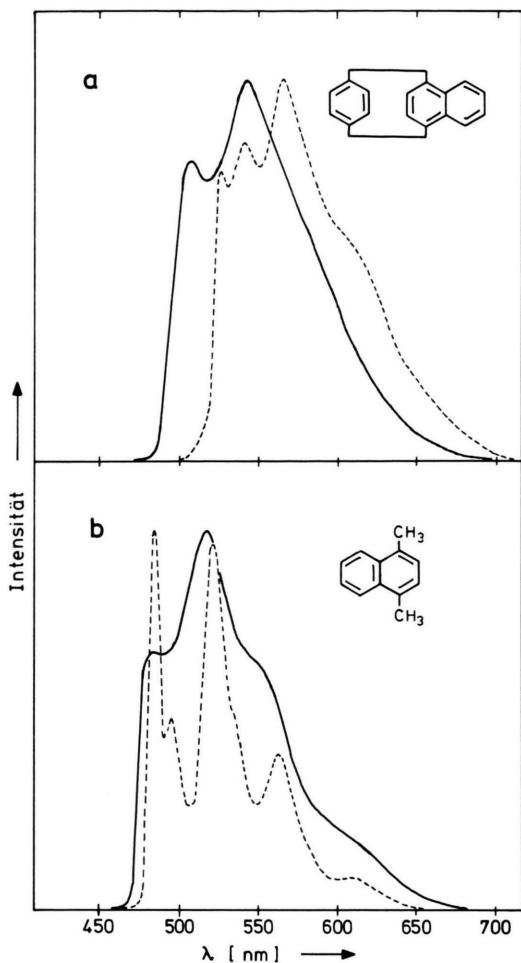


Abb. 1. a) Phosphoreszenzspektren (Ethanol, 77 K) von [2,2](1,4)Naphthalinoparacyclophan (**2**) (---) und des **2**/AgClO<sub>4</sub>-Grundzustandskomplexes (—); b) von 1,4-Dimethylnaphthalin (**3**) (---) und des **3**/AgClO<sub>4</sub>-Grundzustandskomplexes (—). Alle Spektren wurden auf gleiche Höhe der intensivsten Bande normiert.

Naphthalinkonzentrationen ( $> 10^{-5}$  Mol/Mol) gelöscht, wobei die sensibilisierte Phosphoreszenz (Triplet-Triplet-Energieübertragung) des Naphthalins auftritt [4]. Dagegen zeigen Benzophenon/**2**-Mischkristalle noch bei **2**-Konzentrationen von  $10^{-2}$  Mol/Mol (unter sonst gleichen experimentellen Bedingungen wie im Benzophenon/Naphthalin-System) das ungestörte Phosphoresenzspektrum des Benzophenons. Analog wie im Benzophenon/Naphthalin-System liegt der niedrigste Singlett-Anregungszustand S<sub>1</sub> von **2** oberhalb des S<sub>1</sub>-Zustandes von Benzophenon und der niedrigste Triplett-Zustand T<sub>1</sub> von **2** unterhalb des T<sub>1</sub>-Zustandes des

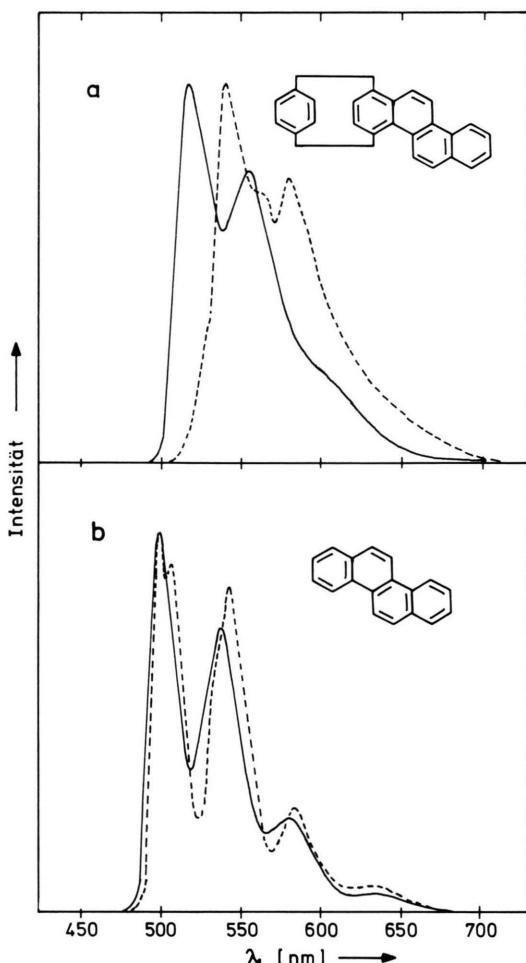


Abb. 2. a) Phosphoreszenzspektren (Ethanol, 77 K) von [2,2](1,4)Chrysenoparacyclophan (**4**) (---) und des **4**/AgClO<sub>4</sub>-Grundzustandskomplexes (—); b) von Chrysen (**5**) (---) und des **5**/AgClO<sub>4</sub>-Grundzustandskomplexes (—). Alle Spektren wurden auf gleiche Höhe der intensivsten Bande normiert.

Ketons. Wie sich aus den Phosphoreszenzlebensdauern und den Phosphoreszenz-/Fluoreszenz-Quantenausbeutenverhältnissen ergibt, sind auch die Übergangsdipolmomente des S<sub>0</sub> → T<sub>1</sub>-Übergangs bei **2** und Naphthalin vergleichbar. Die experimentellen Ergebnisse sind mit der Annahme vereinbar, daß intermolekulare Triplet-Triplet-Energieübertragung vom Benzophenon (Triplet-Energie-Donor) zu **2** (Tripletenergie-Acceptor) höchstens in sehr untergeordnetem Maße stattfindet. Zur Erklärung dieses Phänomens sind weitere Experimente erforderlich, doch wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit gefunden, daß es nicht

spezifisch für **2** ist, sondern auch bei anderen alkylsubstituierten Naphthalinen – wenn auch in abgeschwächtem Maße – auftritt. Von den in analogen Experimenten untersuchten Alkyl-naphthalinen verhielten sich 2-Methylnaphthalin, 2,3-Dimethylnaphthalin und 2,7-Dimethylnaphthalin als mit Naphthalin vergleichbar effektive Löscher, während 2,6-Dimethylnaphthalin und 1,5-Dimethylnaphthalin erst ab Konzentrationen  $> 10^{-3}$  Mol/Mol deutliche Löschwirkung und sensibilisierte Phosphoreszenz zeigten. Da die Termschemata und Übergangsdipolmomente bei Naphthalin, 2-Methylnaphthalin und den Dimethylnaphthalinen sehr ähnlich sind, müssen wahrscheinlich mit dem Einbau der Naphthaline in das Benzophenongitter zusammenhängende sterische oder stereoelektronische Effekte für die Unterschiede in der Effektivität der Energieübertragung verantwortlich gemacht werden (siehe hierzu [5]).

Die Phosphoreszenz (Ethanol, 77 K) von **2** und **4** wird durch Silberchlorat gelöscht. Es bilden sich analog wie bei **1** [6] Aren/ $\text{AgClO}_4$ -Grundzustandskomplexe. Mit der in [6] ausführlich beschriebenen Methode wurde gefunden, daß die Komplexe von **2** und **4** bei 77 K um ca. 3 Größenordnungen stabiler sind als die von **3** und **5**. Die Phosphoreszenzlebensdauern der  $\text{AgClO}_4$ -Komplexe von **2** und **4** liegen im msec-Bereich (Tabelle 2), wie dies analog bei allen bisher in dieser Hinsicht untersuchten Aren/ $\text{Ag}^+$ -Grundzustandkomplexen gefunden wurde [6, 7]. Ein charakteristischer Unterschied zwischen

Tabelle 2. Eigenschaften von Aren/ $\text{AgClO}_4$ -Grundzustandskomplexen (Ethanol, 77 K): Phosphoreszenz-0,0-Übergang ( $v_p$ ), mittlere Phosphoreszenzlebensdauer ( $\tau_p$ ),  $\text{AgClO}_4$ -Konzentration für annähernd vollständige Komplexbildung ( $[\text{Ag}^+]$ ).

Verbindung	$v_p$ [cm $^{-1}$ ]	$\tau_p$ [msec]	$[\text{Ag}^+]$ [Mol/l]
<b>2</b>	19 720	3.5	$10^{-3}$
<b>3</b>	20 620	6.0	$\approx 1$
<b>4</b>	19 230	6.5	$10^{-3}$
<b>5</b>	19 960	4.2	$\approx 1$

den Cyclophanen und den unverbrückten aromatischen Systemen besteht im Einfluß des Silbersalzes auf die Phosphoresenzspektren (Abb. 1 und 2); während die Lage des 0,0-Übergangs der Phosphoreszenz von 1,4-Dimethylnaphthalin und Chrysen durch die  $\text{Ag}^+$ -Komplexbildung praktisch nicht beeinflußt wird, beobachtet man bei **2** resp. **4** Verschiebungen zu höheren Energien von 710 resp. 750 cm $^{-1}$ . Die Differenz der  $^3\text{L}_a$ -Energien von **2** und 1,4-Dimethylnaphthalin sowie **4** und Chrysen wird durch die  $\text{Ag}^+$ -Komplexbildung kleiner. Dies deutet auf eine teilweise Aufhebung der transanularen Wechselwirkung in den Cyclophanen hin.

### Experimentelles

**Substanzen:** [2,2](1,4)Naphthalinoparacyclophan (**2**) und [2,2](1,4)Chrysenoparacyclophan (**4**) wurden in der in [1] und [8] beschriebenen Weise synthetisiert und durch Umkristallisation und Hochvakuumsublimation gereinigt. Die Fluoreszenz- und Phosphoresenzspektren aller untersuchten Substanzen waren unabhängig von der Anregungswellenlänge.

**Messungen:** Fluoreszenz- und Phosphoresenzspektren sowie Phosphoreszenzlebensdauern und Phosphoreszenz-/Fluoreszenz-Quantenausbeuteverhältnisse in Ethanol bei 77 K wurden wie in [6] beschrieben gemessen. – Die Silberperchlorat-Konzentrationen, bei denen die Aromatenkomplexbildung praktisch vollständig ist, wurden aus den Phosphoreszenzabklingkurven bei Anwesenheit von  $\text{AgClO}_4$  abgeschätzt; die Konzentration der Aromaten betrug  $10^{-3}$  Mol/l. – Zur Herstellung der Benzophenon-Aromat-Mischkristalle wurden die Mischungen der abgewogenen Komponenten geschmolzen, durch rasches Abkühlen auf 77 K in den Glaszustand (unterkühlte Schmelzen) überführt und bei Raumtemperatur kristallisiert gelassen; Phosphoreszenzmessungen bei 77 K, Anregungswellenlänge 380 nm.

Herrn K. Bullik danken wir für wertvolle Hilfe bei der Durchführung der Experimente.

- [1] H. Hopf, L. Ernst, C. Mlynek u. S. El-Tamany, J. Amer. Chem. Soc. (im Druck).
- [2] G. Melzer, D. Schweitzer, K. H. Hauser, J. P. Colpa u. M. W. Haenel, Chem. Phys. **39**, 229 (1979).
- [3] Siehe H. Hopf, Naturwiss. **70**, 349 (1983).
- [4] R. M. Hochstrasser, J. Chem. Phys. **39**, 3153 (1963).
- [5] J. C. Scaino, W. J. Leigh, M. A. Meador u. P. J. Wagner, J. Amer. Chem. Soc. **107**, 5806 (1985).
- [6] H. Hopf u. M. Zander, Z. Naturforsch. **40a**, 1045 (1985).
- [7] M. Zander, Z. Naturforsch. **37a**, 1348 (1982); ebenda **39a**, 1145 (1984).
- [8] H. Hopf u. J. Hücker, in Vorbereitung.