

P-Typ-verzögerte Fluoreszenz von 1-Naphthyl-9-carbazyl-methan

Maximilian Zander

Rütgerswerke AG, Castrop-Rauxel

Z. Naturforsch. **41 a**, 971–973 (1986); eingegangen am 28. April 1986

P-type Delayed Fluorescence of 1-Naphthyl-9-carbazyl-methane

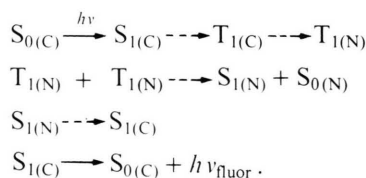
At 77 K 1-naphthyl-9-carbazyl-methane adsorbed on filter paper shows predominantly delayed fluorescence of the carbazole chromophore. The experimental findings are in agreement with the assumption that the carbazole chromophore after excitation by light absorption becomes first deactivated by intramolecular triplet-triplet energy transfer and then re-excited in a two-step mechanism including intermolecular naphthalene triplet-triplet annihilation and intramolecular singlet-singlet energy transfer from the naphthalene to the carbazole chromophore.

Bei der Mehrzahl der bekannten Beispiele für das Phänomen der sensibilisierten P-Typ-verzögerten Fluoreszenz findet intermolekulare Triplett-Triplett-Energieübertragung zwischen einem Triplettenergie-Donor und einem Triplettenergie-Acceptor und anschließend Triplett-Triplett-Annihilation statt. Diese führt zur Besetzung des fluoreszenzfähigen 1. Singlett-Anregungszustandes des Acceptors, dessen verzögerte Fluoreszenz im Experiment beobachtet wird [1]. In wenigen Triplettenergie-Donor/Acceptor-Systemen (und bei starkem Acceptorunterschuß) ist die verzögerte Fluoreszenz des Donors beobachtet worden, aber eine vollständige mechanistische Klärung steht in diesen Fällen noch aus [1]. In der vorliegenden Mitteilung werden Beispiele für P-Typ-verzögerte Fluoreszenz beschrieben, bei denen die Triplett-Triplett-Energieübertragung *intramolekular* erfolgt und ausschließlich die P-Typ-verzögerte Fluoreszenz des *Donors* beobachtet wird.

Kurve a in Abb. 1 ist das mit Phosphoroskop bei 77 K gemessene Lumineszenzspektrum von an Filterpapier adsorbiertem 1-Naphthyl-9-carbazyl-methan (**1**) [2]. Die Präparation erfolgte durch rasches (15 sec) Tränken des Papiers (Schleicher & Schüll 2045 b) mit einer ethanolischen m/40 Lösung von **1** und anschließende Trocknung (105 °C, 2 min, unter Luftzutritt). Zur Anregung wurde Licht der Wellenlänge 345 nm verwendet (das gleiche Spektrum erhielt man mit $\lambda_{\text{ex}} = 360$ nm). Kontrollexperimente mit Naphthalin unter gleichen Bedingungen ergaben, daß mit Anregungslicht $\lambda_{\text{ex}} = 345\text{--}360$ nm nur der Carbazolchromophor elektronisch angeregt

wird. Daß es sich bei dem beobachteten Spektrum (Kurve a) um das Fluoreszenzspektrum des Carbazols handelt, ergibt sich aus dem Vergleich mit dem ohne Phosphoroskop aber unter sonst gleichen Bedingungen gemessenen Spektrum von N-Methyl-carbazol (**3**) (Kurve c in Abb. 1). Für die verzögerte Fluoreszenz von **1** wurde unter den angewandten Bedingungen eine mittlere Lebensdauer von 6 msec gemessen.

Am Mechanismus der verzögerten Fluoreszenz von **1** sind der 1. Singlett-Anregungszustand S_1 und der 1. Triplett-Anregungszustand T_1 des Carbazol(C)- und Naphthalin(N)-Chromophors beteiligt. Wir postulieren den folgenden Mechanismus, wobei die ausgezogenen Pfeile Strahlungs- und die gestrichelten Pfeile strahlungslose Übergänge markieren:



Zeile 1 beschreibt die Besetzung des $T_{1(N)}$ -Zustandes via optischer Anregung des $S_{1(C)}$ -Zustandes, Intersystem Crossing und intramolekularer Triplett-Triplett-Energieübertragung, Zeile 2 die intermolekulare Triplett-Triplett-Annihilation von zwei $T_{1(N)}$ -Zuständen, die zur Besetzung des $S_{1(N)}$ -Zustandes führt, Zeile 3 die intramolekulare Singlett-Singlett-Energieübertragung unter Besetzung des $S_{1(C)}$ -Zustandes, aus dem die verzögerte Fluoreszenz erfolgt (Zeile 4). Nach diesem Mechanismus wird die durch Lichtabsorption primär aufgenommene

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

0340-4811 / 86 / 0700-0971 \$ 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.

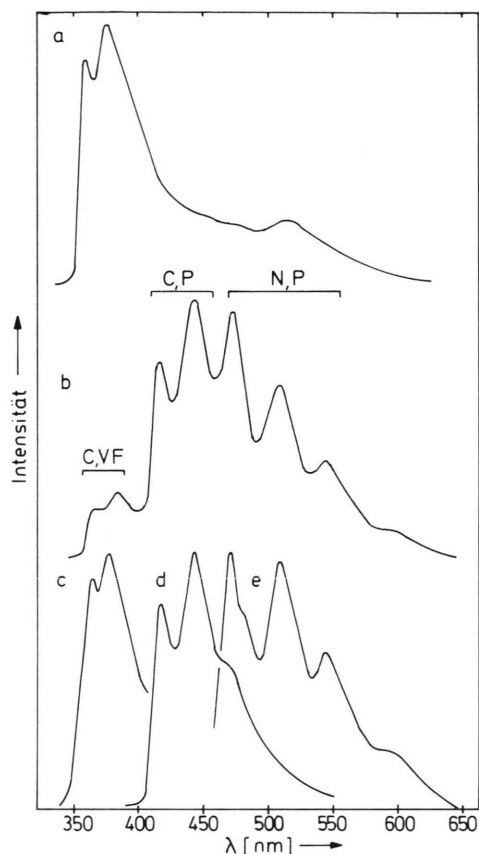


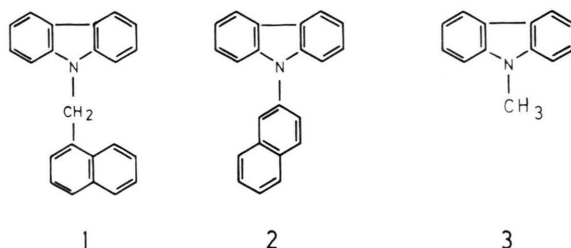
Abb. 1. Verzögerte Lumineszenzspektren (77 K) von Adsorbaten (an Filterpapier Schleicher & Schüll 2045b). a) 1-Naphthyl-9-carbazyl-methan (**1**) (verzögerte Fluoreszenz), b) N-Methyl-carbazol/Naphthalin (Mol-Verhältnis 1:1), c) N-Methyl-carbazol (**3**) (prompte Fluoreszenz, gemessen ohne Phosphoroskop), d) N-Methyl-carbazol (**3**) (Phosphoreszenz, Papier mit m/150 Blei(II)acetat-Lösung imprägniert), e) Naphthalin (Phosphoreszenz). Alle Spektren sind auf gleiche Höhe der jeweils intensivsten Bande normiert.

Anregungsenergie „im Kreis geführt“, bevor sie durch Lichtemission vom Molekül abgegeben wird.

Der postulierte Mechanismus ist im Einklang mit folgenden Befunden:

1. Die verzögerte Fluoreszenz wird bei 77 K beobachtet; da das S_1 - T_1 -Intervall beim Carbazol $\sim 3400 \text{ cm}^{-1}$ beträgt, kann sie nicht durch einen thermisch aktivierten Übergang $T_{1(C)} \rightarrow S_{1(C)}$ (E-Typ-verzögerte Fluoreszenz) zustandekommen.

2. Mit der relativen Lage der S_1 - und T_1 -Zustände von Carbazol und Naphthalin sind energetisch die angenommenen Energieübertragungsprozesse ver-



einbar. **1** zeigt in Ethanol (77 K) bei optischer Anregung in den Carbazolchromophor ausschließlich die sensibilisierte Phosphoreszenz des Naphthalins und die prompte Fluoreszenz des Carbazols [2].

3. N-Methyl-carbazol (**3**) sowie Carbazol emittieren unter den hier angewandten Bedingungen (mit m/40 Lösungen imprägniertes Papier, Schleicher & Schüll 2045b, 77 K) keine verzögerte Fluoreszenz sondern ausschließlich Phosphoreszenz. Folglich ist es wenig wahrscheinlich, daß bei **1** die verzögerte Besetzung des $S_{1(C)}$ -Zustandes durch Triplet-Triplett-Annihilation von zwei $T_{1(C)}$ -Molekülen erfolgt.

Dies ist ebenso wie die Triplet-Triplett-Annihilation von einem $T_{1(C)}$ - und einem $T_{1(N)}$ -Molekül bei **1** auch deswegen unwahrscheinlich, da wegen der sehr effektiven intramolekularen Triplet-Triplett-Energieübertragung die stationäre Konzentration an $T_{1(C)}$ -Molekülen klein ist.

Analoge Ergebnisse, wie sie hier ausführlich am Beispiel von **1** beschrieben wurden, erhielt man beim 9-(2-Naphthyl)-carbazol (**2**). Auch diese Verbindung zeigt, adsorbiert an Papier, bei 77 K überwiegend die verzögerte Fluoreszenz des Carbazolchromophors. Intramolekulare Triplet-Triplett-Energieübertragung ist für **2** in Ethanol-Glas bei 77 K schon früher nachgewiesen worden [3].

Das intermolekulare Triplet-Triplett-Energieübertragungssystem N-Methylcarbazol/Naphthalin (Mol-Verhältnis 1:1) unterscheidet sich in dem in dieser Arbeit durchgeführten Typ von Experimenten charakteristisch von den intramolekularen Analoga **1** und **2**. Kurve b in Abb. 1 ist das mit Phosphoroskop bei 77 K gemessene Lumineszenzspektrum einer an Filterpapier adsorbierten Mischung von N-Methyl-carbazol und Naphthalin. Die Präparation erfolgte wie bei **1** beschrieben unter Verwendung einer ethanolischen je m/40 Lösung der beiden Komponenten. Angeregt wurde mit Licht

der Wellenlänge 360 nm. Die geringere Quanteneffektivität der inter- verglichen mit der intramolekularen Triplett-Triplett-Energieübertragung ergibt sich aus dem Auftreten der Carbazolphosphoreszenz („C, P“ in Kurve b, Abb. 1) neben der Naphthalinphosphoreszenz („N, P“). Zum Vergleich sind in Abb. 1 die Phosphoreszenzspektren von N-Methyl-carbazol (Kurve d) und Naphthalin (Kurve e) angegeben. Beide Spektren wurden bei 77 K von den an Papier adsorbierten Substanzen gemessen; im Falle des N-Methyl-carbazols wurde mit einer m/150 Lösung von Blei(II)acetat (äußerer Schweratom-Störer [4]) imprägniertes Papier verwendet. Die mittlere Lebensdauer des N-Methyl-carbazol-Phosphoreszenz betrug bei Anwesenheit von Naphthalin 6.2 sec (N-Methyl-carbazol in Ethanol bei 77 K: 7.8 sec [5]). Neben der Carbazolphosphoreszenz und der sensibilisierten Naphthalin-Phosphoreszenz tritt mit geringer Intensität die verzögerte Fluoreszenz des Carbazols auf („C, VF“). Es ist naheliegend für diese einen analogen Anregungsmechanismus wie bei **1** und **2** anzunehmen. Die wesentlich niedrigere Intensität erklärt sich zwanglos aus der verglichen mit dem intramolekularen Fall kleineren Quanteneffektivität der intermolekularen $T_{1(C)} \rightarrow T_{1(N)}$ -Energieübertragung und der daraus resultierenden kleineren Konzentration an Naphthalinmolekülen im T_1 -Zustand. Allerdings kann aus den gleichen Gründen hier eine Triplett-Triplett-Annihilation von einem Carbazol- und einem Naphthalinmolekül in ihren Triplettzuständen nicht ausgeschlossen werden.

Photophysikalische Experimente an adsorbierten Substanzen haben gegenüber entsprechenden Experimenten in festen Gläsern gelegentlich Vorteile; es können höhere Substanzkonzentrationen realisiert und Temperatureffekte auch an Anregungszuständen mit langer Lebensdauer mit geringem Aufwand untersucht werden. Spezifische „Matrix-Effekte“ werden zumindest bei tiefen Temperaturen in der Regel nicht beobachtet.

Experimentelles

Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden einige experimentelle Details bereits voranstehend angegeben.

1-Naphthyl-9-carbazyl-methan (**1**) wurde nach [2], 9-(2-Naphthyl)-carbazol (**2**) nach [3] dargestellt. Alle Substanzen waren bis zur Konstanz der optischen Spektren gereinigt. Die Lumineszenzspektren erwiesen sich als unabhängig von der Anregungswellenlänge.

Für die Messungen wurde ein Aminco-Keirs-Spektrophosphorimeter verwendet. Bei den Tieftemperaturmessungen befanden sich die 1.5 mm breiten Papierstreifen in einer zylindrischen Phosphoreszenzküvette.

Phosphoreszenzlebensdauern im msec-Bereich wurden unter Verwendung eines Speicheroszilloskophs Tektronix 5403 gemessen.

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

[1] C. A. Parker, *Photoluminescence in Solutions*, Elsevier Publishing Company, Amsterdam 1968.

[2] M. Zander, *Ber. Bunsenges.* **72**, 1161 (1968); D. E. Breen u. R. A. Keller, *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 1935 (1968).

[3] M. Zander, *Z. Naturforsch.*

[4] T. Vo-Dinh, *Room Temperature Phosphorimetry for Chemical Analysis*, John Wiley & Sons, New York 1984.

[5] M. Zander, *Phosphorimetry*, Academic Press, New York 1968.