

## Phosphoreszenzeigenschaften von Methyl-, Chlor- und Brom-Derivaten des [2.2]Paracyclopans

H. Hopf, M. Zander und E. Hermann

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

Z. Naturforsch. **42a**, 1041–1042 (1987); eingegangen am 6. August 1987

*Phosphorescence Properties of Methyl-, Chloro- and Bromo-Derivatives of [2.2]Paracyclopahne*

Phosphorescence and fluorescence spectra, quantum yields of phosphorescence and fluorescence as well as phosphorescence lifetimes have been measured of six methyl-, chloro- and bromo-derivatives of [2.2]paracyclophane in ethanol at 77 K. While the chloro-derivatives as well as dibromo-paracyclophane exhibit a normal internal heavy-atom effect behaviour the monobromo-compound shows anomalies. These possibly indicate that in the monobromo-compound an additional pathway of the radiationless deactivation of the lowest triplet state is effective which does not occur with the other compounds.

Über den Einfluß von Substituenten auf die Lumineszenzeigenschaften von [2.2]Paracyclophan (P) ist bisher relativ wenig bekannt [1]. Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchten Verbindungen sowie die erhaltenen Ergebnisse sind in Tab. 1 angegeben. Alle Daten beziehen sich auf Messungen in Ethanol bei 77 K. Da sowohl die Fluoreszenz- wie die Phosphoresenzspektren der Verbindungen jeweils nur aus einer breiten Bande bestehen, ist in Tab. 1 der spektrale Schwerpunkt dieser Banden angegeben.

In der Reihe P, Monomethyl-P, Dimethyl-P beobachtet man eine Abnahme der Phosphoreszenzlebensdauer ( $\tau_p$ ) sowie Zunahme der Geschwindigkeitskonstanten  $k_{PT}$  resp.  $k_{GT}$  des strahlenden resp. strahlunglosen Übergangs vom niedrigsten Triplettzustand ( $T_1$ ) in den Grundzustand ( $S_0$ ). Ein ähnlicher Effekt, wenn auch schwächer ausgeprägt, ist beim Naphthalin und 1-Methyl-naphthalin bekannt und wird hier mit der unterschiedlichen Symmetrie der Kohlenwasserstoffe in Verbindung gebracht [2]. Bei den Cyclophanen dürften auch geometrische Faktoren eine Rolle spielen.

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

Die Beträge der  $k_{PT}$  von halogen-substituierten Aromaten sind dem Quadrat des Spin-Bahn-Koppungsfaktors  $\zeta$  des Halogens sowie dem Quadrat der AO-Koeffizienten der substituierten C-Zentren proportional [3]. Folglich sollten sich die  $k_{PT}$  von Halogenaromaten, die sich nur durch die Art des Halogens unterscheiden, in Näherung wie die Quadrate der entsprechenden Spin-Bahn-Koppungsfaktoren verhalten. Aus den Spin-Bahn-Koppungsfaktoren von Brom ( $2460 \text{ cm}^{-1}$ ) und Chlor ( $587 \text{ cm}^{-1}$ ) ergibt sich  $\zeta_{Br}^2/\zeta_{Cl}^2 \approx 17$ ; das entsprechende Verhältnis der  $k_{PT}$  von Dibrom-P und Dichlor-P beträgt  $\approx 11$ , was im Rahmen der Näherung als eine befriedigende Übereinstimmung angesehen werden muß. Dagegen weicht das  $k_{PT}$ -Verhältnis von Monobrom-P und Monochlor-P mit  $\approx 53$  stark vom theoretischen Wert ab.

Das anomale Verhalten von Monobrom-P zeigt sich auch darin, daß die Beträge von  $k_{PT}$  und insbesondere von  $k_{GT}$  erheblich größer als die entsprechenden Daten des Dibrom-P sind. Dies drückt sich entsprechend in den Phosphoreszenzlebensdauern aus. Eine Zunahme der Phosphoreszenzlebensdauer mit der Zahl der Halogen-Substituenten (formal ein inverser innerer Schweratom-Effekt) ist in den Reihen Monochlor(brom)-, 1,4-Dichlor(brom)-, 1,3,5-Trichlor(brom)-benzol beobachtet worden [4], stellt aber ein selten vorkommendes Phänomen dar.

Häufig beobachtet man, daß bei Verbindungen, die strukturell ähnlich sind und annähernd gleiches

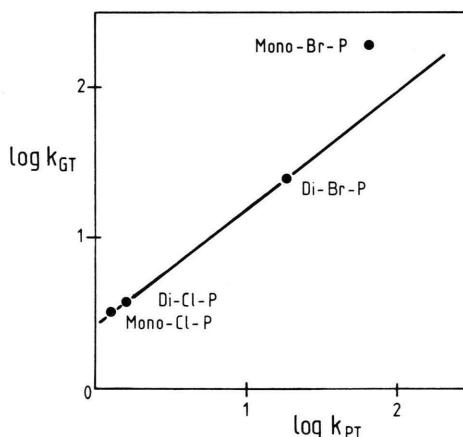


Abb. 1. Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeitskonstante  $k_{PT}$  der strahlenden und  $k_{GT}$  der strahlunglosen Desaktivierung des niedrigsten Triplett-Zustandes von Halogen-Derivaten des [2.2]Paracyclopahns (Ethanol, 77 K).

0932-0784 / 87 / 0900-1041 \$ 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.

Verbindung	$\tilde{\nu}_p$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\tilde{\nu}_f$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\varphi_p$	$\varphi_f$	$\varphi_T$	$\tau_p$ [sec]	$k_{PT}$ [sec <sup>-1</sup> ]	$k_{GT}$ [sec <sup>-1</sup> ]
	20 920	28 570	0.083	0.025	0.975	4.5	0.019	0.20
	21 050	28 410	0.17	0.014	0.986	2.4	0.072	0.34
	21 645	28 570	0.17	0.014	0.986	1.8	0.096	0.46
	21 370	28 170	0.27	~0.002	0.998	0.23	1.18	3.16
	21 280	28 990	0.30	~0.002	0.998	0.19	1.54	3.72
	20 700	~27 800	0.25	~0.006	0.994	0.004	63	187
	21 190	28 990	0.42	0.02	0.98	0.024	17.8	24

$\Delta(T_1 - S_0)$ -Intervall aufweisen,  $k_{PT}$  und  $k_{GT}$  korrelieren (siehe hierzu auch [5]). In Abb. 1 ist dieser Zusammenhang für die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Halogen-Paracyclophane dargestellt. Wie ersichtlich, erfüllt Monobrom-P die Korrelation nicht; sein  $k_{GT}$ -Wert ist im Vergleich zu den anderen Verbindungen zu groß. Es ist wenig wahrscheinlich, daß dies auf das um ca. 600 cm<sup>-1</sup> kleinere  $\Delta(T_1 - S_0)$ -Intervall des Monobrom-P zurückzuführen ist; 1-Bromnaphthalin [2] resp. 9-Brom-phenanthren [6] mit sehr ähnlichem  $\Delta(T_1 - S_0)$ -Intervall (20 650 resp. 20 620 cm<sup>-1</sup>) wie Monobrom-P haben  $k_{GT}$ -Werte von 36 resp. 56 sec<sup>-1</sup>,  $k_{GT}$  von Monobrom-P liegt, um einen Faktor ca. 4 höher (Tabelle 1). Daß Monobrom-P die in Abb. 1 dargestellte Korrelation nicht erfüllt, kann möglicherweise als ein Hinweis auf die Existenz eines zusätzlichen strahlunglosen  $T_1$ -Desaktivierungskanals interpretiert werden, der in den anderen Verbindungen nicht vorkommt. Hierbei könnte es sich um den thermisch aktivierten Übergang in einen energetisch nur wenig oberhalb des  $T_1$ -Zustandes liegenden  $T_2$ -Zustand handeln. Die im Vergleich zu Dibrom-P unerwartet kurze Phosphoreszenzlebensdauer von Monobrom-P würde damit eine teilweise Erklärung finden.

Tab. 1. Phosphoreszenzbande (spektraler Schwerpunkt) ( $\tilde{\nu}_p$ ), Fluoreszenzbande (spektraler Schwerpunkt) ( $\tilde{\nu}_f$ ), Phosphoreszenzquantenausbeute ( $\varphi_p$ ), Fluoreszenzquantenausbeute ( $\varphi_f$ ), Quantenausbeute der Triplettbesetzung ( $\varphi_T$ ), Phosphoreszenzlebensdauer ( $\tau_p$ ), Geschwindigkeitskonstante ( $k_{PT}$ ) des Phosphoreszenzübergangs und  $k_{GT}$  der strahlungslosen Desaktivierung des Triplettzustandes von [2,2]Paracyclophan, Methyl- und Halogen-substituierten Paracyclophane in Ethanol bei 77 K;  $\varphi_T$  berechnet nach  $\varphi_T = 1 - \varphi_f$ .

Bei mehrfacher Halogensubstitution ist Additivität der  $k_{PT}$  beobachtet worden, zum Beispiel bei Chlor-substituierten Biphenylen [7]. Die  $k_{PT}$  von Monochlor-P und Dichlor-P unterscheiden sich jedoch nur wenig. Eine mögliche Erklärung ist, daß im  $T_1$ -Zustand die Wellenfunktion der Moleküle weitgehend in den Benzolkernen lokalisiert ist und through-space- und through-bond-Wechselwirkungen zwischen den Benzolringen gering sind.

### Experimentelles

Alle untersuchten Substanzen sind in der Literatur beschrieben und ihre Konstitutionen eindeutig bewiesen. Die Fluoreszenz- und Phosphoresenzspektren waren unabhängig von der Anregungswellenlänge und die Phosphoreszenzabklingkurven monoexponentiell.

Die Bestimmung der Fluoreszenz- und Phosphoreszenz-Quantenausbeuten sowie der Phosphoreszenzlebensdauern (Ethanol, 77 K) erfolgte wie in l.c. [8] beschrieben.

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

- [1] H. Hopf u. M. Zander, Z. Naturforsch. **40a**, 1045 (1985).
- [2] J. B. Birks, Photophysics of Aromatic Molecules. John Wiley, New York 1970, Seite 264.
- [3] S. P. McGlynn, T. Azumi u. M. Kinoshita, Molecular Spectroscopy of the Triplet State, Prentice Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey 1969, Seite 263 ff.
- [4] R. S. Becker, Theory and Interpretation of Fluorescence and Phosphorescence. John Wiley, New York 1969, Seiten 138, 144.
- [5] G. Orlandi u. W. Siebrand, Chem. Phys. Lett. **80**, 399 (1981).
- [6] G.-P. Blümer u. M. Zander, Z. Naturforsch. **34a**, 909 (1979).
- [7] H. Dreeskamp, O. Hutzinger u. M. Zander, Z. Naturforsch. **27a**, 756 (1972).
- [8] M. Zander, Z. Naturforsch. **40a**, 497 (1985).