

# Lumineszenzspektroskopische Eigenschaften von Circobiphenyl

M. Zander

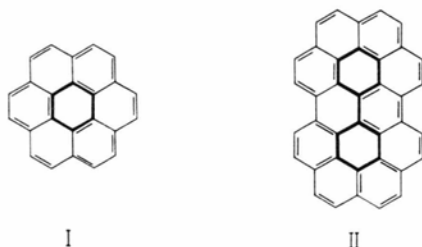
Laboratorium der Rütgerswerke AG, Castrop-Rauxel

(Z. Naturforsch. **28 a**, 1381—1382 [1973]; eingegangen am 4. Juni 1973)

## Luminescence Properties of Circobiphenyl

Fluorescence, phosphorescence and E-type delayed fluorescence of circobiphenyl (II) has been studied. Besides coronene (I) circobiphenyl as yet is the only known polycyclic aromatic hydrocarbon which displays E-type delayed fluorescence.

Coronen (I) („Circobenzol“) gehört zu den lumineszenzspektroskopisch am gründlichsten untersuchten polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen und zeigt in dieser Hinsicht interessante Eigenschaften, zum Beispiel: E-Typ-verzögerte Fluoreszenz<sup>1</sup>, P-Typ-verzögerte Fluoreszenz in Mischkristallen<sup>2</sup>, Excimeren-Fluoreszenz im Kristall<sup>3</sup>, Abhängigkeit der Schwingungsstruktur des Phosphoreszenzspektrums von äußeren Schweratom-Spin-Bahn-Kopplungs-Einflüssen<sup>4</sup>. — Dem Coronen (I) steht in struktureller Hinsicht das kürzlich von Clar und Mackay<sup>5</sup> synthetisierte Circobiphenyl (II) sehr nahe. Es schien daher von Interesse, nun auch II in lumineszenzspektroskopischer Hinsicht näher zu charakterisieren.



Circobiphenyl (II) zeigt ein gut strukturiertes Fluoreszenzspektrum (1,2,4-Trichlorbenzol, Raumtemperatur) (Abb. 1, Kurve 2) mit einer 0,0-Bande bei  $20\,500\text{ cm}^{-1}$ , die spiegelbildlich zur längstwelligen Absorptionsbande ( $20\,800\text{ cm}^{-1}$ ) liegt (Abb. 1, Kurve 1).

Die Phosphoreszenz (1,2,4-Trichlorbenzol,  $77^\circ\text{K}$ ) von II besteht aus einer einzigen breiten Bande bei  $16\,400\text{ cm}^{-1}$  (Abb. 1, Kurve 3). Der Phosphoreszenzabklingvorgang unter diesen Bedingungen ist exponentiell und die mittlere Phosphoreszenzlebensdauer beträgt 2 sec. In Benzophenon-Glas (unterkühlte Schmelze,  $77^\circ\text{K}$ , Anregung  $436\text{ nm}$ ) beträgt die mittlere Phosphoreszenzlebensdauer 2,2 sec. Der Vergleich der in Trichlorbenzol und Benzophenon

gemessenen Abklingzeiten zeigt, daß der äußere Schweratom-Spin-Bahn-Kopplungs-Einfluß der Chloratome in der Trichlorbenzol-Matrix auf die Übergangshäufigkeit des  $T_1-S_0$ -Übergangs gering ist.

Aus der Lage des Fluoreszenz- und Phosphoreszenzübergangs von II ergibt sich ein ähnlich kleines  $S_1-T_1$ -Intervall ( $4100\text{ cm}^{-1}$ ) wie beim Coronen ( $4700\text{ cm}^{-1}$ ). In allen übrigen in dieser Hinsicht untersuchten aromatischen Kohlenwasserstoffen ist das  $S_1-T_1$ -Intervall erheblich größer. E-Typ-verzögerte Fluoreszenz ist daher bei aromatischen Kohlenwasserstoffen bisher nur im Falle des Coronens<sup>1</sup> beobachtet worden. Das  $S_1-T_1$ -Intervall von Circobiphenyl legt nahe, auch bei diesem Kohlenwasserstoff nach E-Typ-verzögerter Fluoreszenz zu suchen.

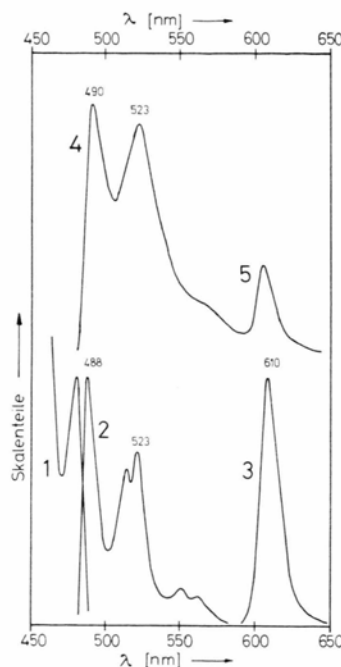


Abb. 1. Spektren von Circobiphenyl (II). — Kurve 1: UV-Spektrum (längstwellige Bande) in Trichlorbenzol bei Raumtemperatur; Kurve 2: Fluoreszenz-Spektrum in Trichlorbenzol bei Raumtemperatur; Kurve 3: Phosphoreszenz-Spektrum in Trichlorbenzol bei  $77^\circ\text{K}$ ; Kurve 4: Verzögertes Fluoreszenz-Spektrum in Benzophenon-Mischkristallen bei  $24^\circ\text{C}$  (Anregung  $405\text{ nm}$ ); Kurve 5: Phosphoreszenz-Spektrum (unter gleichen Bedingungen wie 4). (Die Spektren 1, 2 und 3 wurden auf gleiche Höhe der ersten Bande normiert.)

Die Messungen wurden in II-Benzophenon-Mischkristallen (Gastkonzentration  $10^{-3}\text{ Mol/Mol}$ ) bei  $0^\circ$  und  $24^\circ\text{C}$  durchgeführt. Die Anregung erfolgte mit  $405\text{ nm}$  einer Hg-Xe-Lampe. Bei dieser Wellenlänge ist der molare Extinktionskoeffizient von II um einen Faktor ca.  $4 \cdot 10^4$  größer als der von Benzophenon, d. h. die Anregung erfolgt bei der angewandten Gast-Konzentration ganz überwiegend im

Gast. Mit Phosphoroskop beobachtete man bei beiden Temperaturen neben der Phosphoreszenz (Abb. 1, Kurve 5) die verzögerte Fluoreszenz des Circobiphenyls (Abb. 1, Kurve 4). Mit steigender Temperatur ( $0^{\circ}$  resp.  $24^{\circ}\text{C}$ ) nimmt das Intensitätsverhältnis von verzögerter Fluoreszenz zu Phosphoreszenz zu. Der Abklingvorgang der Phosphoreszenz ( $24^{\circ}\text{C}$ ) ist exponentiell mit einer mittleren Phosphoreszenzlebensdauer von 0,6 sec. Der Abklingvorgang der verzögerten Fluoreszenz ( $24^{\circ}\text{C}$ ) besteht aus zwei jeweils exponentiellen Anteilen mit Zeitkonstanten 0,4 resp. 0,6 sec. Aus der Übereinstimmung der Zeitkonstanten von Phosphoreszenz und langsamer Fluoreszenzkomponente muß geschlossen werden, daß es sich bei der letzteren um E-Typ-verzögerte Fluoreszenz handelt. Eindeutige Aussagen über den Anregungsmechanismus der schneller abklingenden Fluoreszenzkomponente können bisher nicht gemacht werden. Immerhin kann aufgrund der verwendeten Anregungswellenlänge weitgehend ausgeschlossen werden, daß Anregungszustände des Benzophenons am Anregungsmechanismus dieser Fluoreszenz be-

teiligt sind. Wegen der erheblichen Schwerlöslichkeit des Circobiphenyls kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, daß in den II-Benzophenon-Mischkristallen zum Teil mikrokristalline II-Bereiche vorliegen, innerhalb deren ein Gast-Gast-Triplett-Annihilationsmechanismus mit dem Ergebnis einer P-Typ-verzögerten Fluoreszenz wirksam werden könnte.

### Experimentelles

Das verwendete Benzophenon war zongereinigt Material der Firma Schuchardt GmbH, München, das durch nochmaliges Zonenschmelzen (235 Zonendurchgänge) weiter gereinigt wurde.

Alle Messungen wurden mit einem Aminco-Bowman-Spektrofluorimeter, die Messungen der verzögerten Lumineszenzen unter Verwendung eines Aminco-Keirs-Phosphoroskops durchgeführt.

Herrn Prof. E. Clar, ehemals Universität Glasgow, Schottland, danke ich auch an dieser Stelle für die Überlassung einer Probe Circobiphenyl, Herrn K. Bullik für seine wertvolle Hilfe bei der Durchführung der experimentellen Arbeiten.

<sup>1</sup> M. Zander, Naturwiss. **47**, 443 [1960]; J. L. Kropp u. W. R. Dawson, J. Phys. Chem. **71**, 4499 [1967].

<sup>2</sup> M. Zander, Ber. Bunsenges. Physik. Chem. **68**, 301 [1964]; M. Zander, Z. Naturforsch. **27 a**, 172 [1972]; H. Dreeskamp u. M. Zander, Z. Naturforsch., im Druck.

<sup>3</sup> B. Stevens, Spectrochim. Acta **18**, 439 [1962].

<sup>4</sup> M. Zander, Naturwiss. **52**, 559 [1965]; V. A. Butlar u. D. M. Grebenshikov, Optics and Spectroscopy **22**, 413 [1967]; M. Zander, Z. analyt. Chem. **226**, 251 [1967]; M. Zander, Z. Naturforsch. **26 a**, 1371 [1971].

<sup>5</sup> E. Clar u. C. C. Mackay, Tetrahedron **28**, 6041 [1972].