

Spin-Bahn-Kopplungseffekte in nicht-ebenen Biarylen

M. Zander

Laboratorium der Rütgerswerke AG, Castrop-Rauxel

(Z. Naturforsch. **32 a**, 339–340 [1977];
eingegangen am 24. Januar 1977)

Spin-orbit Coupling Effects in Non-planar Biaryls

The non-planar biaryls 2,2'-dimethyl-biphenyl, 1,1'-binaphthyl and 9,9'-biphenanthryl have higher phosphorescence/fluorescence quantum yield ratios than biphenyl, naphthalene and phenanthrene respectively. The increase of spin-orbit coupling in 1,1'-binaphthyl in comparison to naphthalene results in an increase of the phosphorescence transition probability while the triplet formation quantum yield is not enhanced. The much weaker effect of an external heavy atom perturber on the spin-forbidden electronic transition rate probabilities in the case of 1,1'-binaphthyl in comparison to naphthalene is explained on the basis of a weaker charge-transfer interaction between luminescer and perturber in the case of binaphthyl.

Ein erster experimenteller Hinweis, daß in nicht-ebenen aromatischen Systemen – verglichen mit ebenen Systemen – eine Zunahme der Spin-Bahn-Kopplung auftritt, wurde von Rhodes und El-Sayed¹ am Beispiel des Hexahelicens erhalten. In der Folge ist der Einfluß der Molekülgeometrie auf die Spin-Bahn-Kopplung in π -Elektronensystemen Gegenstand mehrerer Arbeiten (besonders bei aromatischen Aminen) gewesen (siehe²). In der vorliegenden Mitteilung wird ein experimenteller Beitrag zum Zusammenhang zwischen Molekülgeometrie und Spin-Bahn-Kopplung bei nicht-ebenen Biarylen gegeben. Vom 2,2'-Dimethyl-biphenyl, 1,1'-Binaphthyl und 9,9'-Biphenanthryl wurden die Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektren, die Phosphoreszenz/Fluoreszenz-Quantenausbeuteverhältnisse (Φ_p/Φ_f) und die mittleren Phosphoreszenzlebensdauern τ_p^0 in fester Matrix bei 77 K gemessen (Tab. 1) und mit den Daten von Biphenyl, Naphthalin und Phenanthren verglichen.

Beim Übergang vom ebenen resp. nur schwach gehinderten System (Biphenyl) zum nicht-ebenen Biaryl beobachtet man eine deutliche Zunahme der Φ_p/Φ_f -Verhältnisse, während die mittleren Phosphoreszenzlebensdauern sich nicht ändern. – Im Falle des 1,1'-Binaphthyls wurden auch die Quantenausbeuten der Fluoreszenz und Phosphoreszenz gemessen und daraus die natürliche Lebensdauer τ_p^N der Phosphoreszenz abgeleitet (Tabelle 1). Die Analyse der Lumineszenzparameter zeigt, daß die Konstanz der mittleren Phosphoreszenzlebensdauer beim Übergang vom Naphthalin zum Binaphthyl aus

der Kompensation einer Zunahme der Übergangshäufigkeit k_p des Phosphoreszenzübergangs und einer Abnahme der Übergangshäufigkeit k_{GT} der strahlungslosen Desaktivierung des T_1 -Zustandes resultiert (k_p : Naphthalin 0.047, Binaphthyl 0.141 sec^{-1} ; k_{GT} : Naphthalin 0.337, Binaphthyl 0.244 sec^{-1} , Lösungsmittel: Äthanol, 77 K). Ferner erhält man aus den experimentellen Daten, daß die Quantenausbeute der Triplettbesetzung beim Naphthalin (0.450) größer ist als beim Binaphthyl (0.300). Zusammenfassend ergibt sich, daß die Zunahme der Spin-Bahn-Kopplung im nicht-ebenen System gegenüber dem ebenen System im Wesentlichen eine Erhöhung der Übergangshäufigkeit k_p des Phosphoreszenzübergangs zur Folge hat.

Der äußere Schweratomeffekt (Äthanol/Äthylbromid 1 : 1, vol/vol) ist beim Naphthalin deutlich größer als beim Binaphthyl: Die Φ_p/Φ_f -Verhältnisse nehmen durch die äußere Schweratomstörung gegenüber dem ungestörten System beim Naphthalin um einen Faktor ca. 60, beim Binaphthyl nur um einen Faktor ca. 6 zu. – Die Quantenausbeute der Triplettbesetzung unter dem Einfluß der äußeren Schweratomstörung erreicht beim Naphthalin den Wert 0.910, beim Binaphthyl nur 0.540. Ebenso wird beim Naphthalin sowohl die Übergangshäufigkeit k_p der strahlenden wie die Übergangshäufigkeit k_{GT} der strahlungslosen Desaktivierung des T_1 -Zustandes durch die äußere Schweratomstörung deutlich stärker erhöht als beim Binaphthyl (k_p : Naphthalin 0.833, Binaphthyl 1.33 sec^{-1} ; k_{GT} : Naphthalin 1.02, Binaphthyl 0.336 sec^{-1} , Lösungsmittel: Äthanol/Äthylbromid 1 : 1, vol/vol). Eine mögliche Interpretation besteht darin, daß die für die äußere Schweratomstörung notwendige *Charge-transfer*-Wechselwirkung zwischen Aromat und Störer beim Binaphthyl aus sterischen Gründen schwächer ist als beim Naphthalin.

Experimentelles

Substanzen: Alle Substanzen stammten aus der Sammlung des spektroskopischen Labors der Rütgerswerke AG, Castrop-Rauxel, und waren bis zur Konstanz von Schmp., UV-, Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektrum gereinigt.

Messungen: Für die Messungen wurde ein Aminco-Keirs-Spektrophosphorimeter verwendet. Die Bestimmung der Phosphoreszenz/Fluoreszenz-Quantenausbeuteverhältnisse, Quantenausbeuten und Lebensdauern erfolgte wie in früheren Arbeiten³ beschrieben.

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

Tab. 1. Lumineszenzdaten (77 K)^a.

Verbindung	$\tilde{\nu}_0 - 0$ Fluor. (cm ⁻¹)	$\tilde{\nu}_0 - 0$ Phos. (cm ⁻¹)	Φ_p	Φ_f	Φ_p/Φ_f	τ_p^0 (sec)	τ_p^N (sec)
Naphthalin $\ddot{A}$:	30 770	21 280	0,55 ^b	0,55 ^b	0,10	2,6	21,3
$\ddot{A}/\ddot{A}Br$:			0,41	0,07	5,90	0,54	1,2
EPA:					0,10		
1,1'-Binaphthyl $\ddot{A}$:	30 500	20 920	0,11	0,70	0,16	2,6	7,1
$\ddot{A}/\ddot{A}Br$:			0,43	0,46	0,93	0,60	0,75
EPA:					0,17		
Biphenyl	32 680	22 730			1,47 ^c	4,1	
2,2'-Dimethyl-biphenyl	33 900	22 990			2,10	4,4	
Phenanthren	28 820	21 740			0,75 ^d	3,6	
9,9'-Biphenanthryl	28 410	21 460			0,94	3,6	

^a Die Messungen von Biphenyl, 2,2'-Dimethyl-biphenyl, Phenanthren und 9,9'-Biphenanthryl wurden in EPA durchgeführt. Bei Naphthalin und 1,1'-Binaphthyl bedeuten: $\ddot{A}$ Äthanol, $\ddot{A}/\ddot{A}Br$ Äthanol/Äthylbromid 1:1, vol/vol.

^b Nach S. P. McGlynn, M. J. Reynolds, G. W. Daigre u. N. D. Christodouleas, J. Phys. Chem. **66**, 2499 [1962] (Äthanol/Methanol, 77 K).

^c Nach H. Dreeskamp, O. Hutzinger u. M. Zander, Z. Naturforsch. **27**, 756 [1972].

^d Nach R. E. Kellogg u. R. G. Bennet, J. Chem. Phys. **41**, 3042 [1964].

¹ W. Rhodes u. M. A. El-Sayed, J. Mol. Spectroscopy **9**, 42 [1962].

² J. E. Adams, W. W. Mantulin u. J. R. Huber, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 5477 [1973] (dort weitere Zitate); U. Sommer, Theor. Chim. Acta **9**, 26 [1967].

³ M. Zander, Z. Naturforsch. **28 a**, 1869 [1973]; ebenda **31 a**, 677 [1976].