Sitzungsberichte

der

mathematisch-naturwissenschaftlichen

Klasse

der

Bayerischen Akademie der Wissenschaften

zu München

Jahrgang 1954

München 1955

Verlag der Bayerischen Akademie der Wissenschaften

In Kommission bei der C. H. Beck'schen Verlagsbuchhandlung

Absorptions- und Emissionsspektren aromatischer Ketone

Von **Günter Scheibe, Fritz Dörr** und **Hans Detzer**
in München

Vorgelegt am 5. März 1954

Mit 1 Abbildung und 1 Tabelle

Die Keto-Gruppe $>C=O$ hat eine charakteristische langwellige Absorption geringer Intensität; z. B. ist beim Cyclopentanon $\square>C=O>$, das keine anderen leicht anregbaren Elektronen enthält wie die der $C=O$-π-Bindung und die einsamen Elektronen am Sauerstoff, die Wellenzahl $\tilde{\nu}$ des Absorptionsmaximums $\tilde{\nu} = 33460\ \mathrm{cm}^{-1}$, $\log \varepsilon = 1{,}2$. In glasartig eingefrorenen Lösungen, bei der Temperatur der flüssigen Luft, zeigt diese Bande deutliche Schwingungsstruktur mit Schwingungsquanten von etwa $1200\ \mathrm{cm}^{-1}$ für den angeregten Elektronenzustand. Bei Konjugation der $C=O$-Gruppe mit anderen π-Elektronen, z. B. in Benzophenon $C_6H_5COC_6H_5$, Benzaldehyd C_6H_5COH oder Acetophenon $C_6H_5COCH_3$ wird die langwellige Ketobande nach Rot verschoben (Benzophenon in unpolarem Lösungsmittel: $\tilde{\nu} = 29000\ \mathrm{cm}^{-1}$ für das Maximum), behält aber ihre wesentlichen Merkmale. Regt man eine eingefrorene Lösung, z. B. von Benzophenon, mit Licht unter 3500 Å an, so erhält man die der langwelligen Absorptionsbande entsprechende Fluoreszenzbande mit scharfen Schwingungsquanten von etwa $1650\ \mathrm{cm}^{-1}$ für den Elektronen-Grundzustand. Es ist sowohl in Absorption wie in Emission eine Konvergenz der Schwingungsquanten festzustellen. Extrapoliert man versuchsweise auf die entsprechenden Dissoziationsarbeiten, so erhält man $D \approx 44000\ \mathrm{cm}^{-1}$ für den Grundzustand, $D' \approx 18000\ \mathrm{cm}^{-1}$ für den angeregten Zustand von Benzophenon in Äthanol. Die Differenz $D—D' = 26000\ \mathrm{cm}^{-1}$ stimmt mit dem aus dem Spektrum erwarteten O—O-Übergang $\tilde{\nu}_{00} = 25650\ \mathrm{cm}^{-1}$ (s. u.) überraschend gut überein. Zwi-

schen dem Absorptions- und Emissionsspektrum besteht eine Lücke, in die der von beiden Seiten her extrapolierte O—O-Übergang ungefähr paßt. Dieser O—O-Übergang konnte wegen zu geringer Intensität, bei apparativ beschränkter Schichtdicke und geringer Löslichkeit bisher noch nicht direkt nachgewiesen werden. Die Maxima der Banden liegen sowohl in Absorption wie in Emission beim dritten bis vierten Schwingungsquant, je nach Lösungsmittel. Daraus folgt nach dem Franck-Condon-Prinzip eine wesentliche Änderung des C—O-Gleichgewichtsabstandes durch die Lichtanregung. Wegen der Verkleinerung der Schwingungsquanten im angeregten Zustand handelt es sich um eine Abstandsvergrößerung, deren Betrag sich zu etwa 0,11 Å abschätzen läßt, wenn man mit Hilfe der Dissoziationsarbeiten D und D' und der Schwingungsquanten von Grund- und angeregtem Zustand Morsesche Potentialkurven konstruiert und die Differenz der Gleichgewichtsabstände so wählt, daß nach dem Franck-Condon-Prinzip die beobachtete Intensitätsverteilung herauskommt. Nimmt man an, daß der noch nicht bekannte C=O-Abstand im Benzophenon im Grundzustand dem von Phosgen (1,28 Å) ähnlich ist, so folgt für den angeregten Zustand ein Kernabstand, der demjenigen in Äthern ($\approx$ 1,4 Å), wo zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff nur eine einfache σ-Bindung besteht, sehr nahe kommt.

Bei Variation des Lösungsmittels im Sinne zunehmender Polarität (oder OH-Gruppenkonzentration) werden die Banden insgesamt etwas verschoben (s. Tab. 1) und die Schwingungsstruktur in Absorption unschärfer. Eine neue Erscheinung zeigt das Emissionsspektrum: mit zunehmender Dielektrizitätskonstante (DK) desselben tritt ein, das ursprüngliche Spektrum (I) überlagernder, etwas (bei Benzophenon etwa 800 cm^{-1}) dagegen verschobener, in der Struktur völlig analoger Bandenzug (II) auf, der den ursprünglichen schließlich an Intensität übertrifft (s. Abb. 1 u. Tab. 1). Seine Schwingungsbanden haben unter sich den gleichen Abstand wie die von I. In Absorption konnte die entsprechende Aufspaltung, die in Benzophenon und in Acetophenon in gleicher Weise, in Benzaldehyd nur angedeutet auftritt, noch nicht gefunden werden. Messungen der Abklingdauer τ der einzelnen Lumineszenzbanden mittels Unterbrecherscheibe, Mo-

nochromator, Sekundärelektronenvervielfacher und Kathodenstrahloszillograph erbrachten eine allgemeine Zunahme von τ mit der DK des Lösungsmittels (Tab. 1). Dabei haben die neu auftretenden Banden eine merklich längere Abklingdauer: bei Benützung eines Phosphoroskops mit $n = 50$ Umdr./s ändert sich das Intensitätsverhältnis deutlich zugunsten der neuen Banden. Zwischen dem Absorptionskoeffizienten ε und der Lebensdauer τ des angeregten Zustandes besteht die in vielen Fällen bewährte Beziehung (z. B. D. S. McClure, J. Chem. Phys. 17, 905 (1949)):

$$\tau = \frac{3{,}47 \cdot 10^8}{\tilde{\nu}_A^2 \cdot n^2} \cdot \frac{g_0}{g_u} \cdot \frac{1}{\int \varepsilon \, d\tilde{\nu}} \quad [s] .$$

$\tilde{\nu}_A$ = Wellenzahl des Absorptionsmaximums, n = Brechungsindex der Lösung, g_0 bzw. g_u = Gewicht des oberen bzw. unteren Zustandes; $g_0/g_u \cdot n^2 \approx 1$. Danach wäre für Benzophenon $\tau \approx 10^{-5} - 10^{-6}$ s zu erwarten. Der viel größere experimentelle Wert ($10^{-3} - 10^{-2}$ s) deutet auf eine wesentliche Änderung der Konfiguration bei oder nach der Anregung hin.

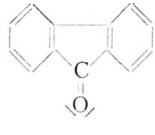
In konzentrierter H_2SO_4 erscheint das Absorptionsspektrum wesentlich verändert, das Emissionsspektrum weniger, doch hat die schwache kurzwellige Emissionsbande (A in Abb. 1) eine Abklingzeit $< 10^{-2}$ s, die übrigen Banden besitzen eine solche von etwa 1,2 s (Tab. 1). Wir nehmen an, daß die Emission in polaren Lösungsmitteln aus zwei verschiedenen, dicht beieinander liegenden, angeregten Termen erfolgt. Die starke Beeinflußbarkeit des Spektrums durch Lösungsmittel deutet darauf hin, daß es sich bei der entsprechenden Anregung um eine solche eines einsamen Sauerstoffelektrons handelt. Diese Vermutung hat Mulliken schon 1935 ausgesprochen (J. Chem. Phys. 3, 564 (1935)) und Hartmann 1950 (Z. phys. Chem. 195, 58 (1950)) mittels Atomeigenfunktionen durchgerechnet, wobei er zu guten Werten für die Lage des angeregten Terms kam. Er beschreibt den Grundzustand der π- und einsamen Elektronen der C=O-Gruppe mit $\pi(p_{cx}, p_{ox})^2$, p_{oy}^2, s_o^2, und den angeregten Zustand mit p_{cx}, p_{ox}^2, p_{oy}, s_o^2. (Der Index C bezieht sich auf Kohlenstoff-, O auf Sauerstoffeigenfunktionen). Das bedeutet, daß bei der Anregung die π-Bindung getrennt wird und nur noch die σ-Bindung fest

bleibt. So erklärt sich die festgestellte Zunahme des Gleichgewichtsabstandes bei der Anregung. In der getroffenen Näherung ist ein solcher Übergang verboten; damit wird seine geringe Intensität verständlich. Die mit je einem Elektron besetzten p_{cx} und p_{oy}-Bahnen treten praktisch nicht mehr in Wechselwirkung, d. h. eine Spinentkoppelung zu einem Triplettzustand (T) der gleichen Konfiguration ist nur mit sehr geringer Energieänderung verbunden. Es handelt sich im angeregten Zustand also praktisch um ein Diradikal, bei dem zwei Elektronen voneinander entkoppelt und eventuell nach einem äußeren Feld oder ihrem Bahnmoment orientiert sind. Tatsächlich bildet sich nach G. O. Schenck (Naturwiss. 40, 229 (1953)) aus Benzophenon bei Belichtung Benzpinakon, als dessen Vorstufe man sich Diradikale mit je einem freien Elektron am Kohlenstoff und Sauerstoff der Ketogruppe denken muß. Die Unterscheidung Singulett-Triplett ist dann nicht mehr wesentlich. Eine Triplett-Singulett(T-S)-Emission wird deshalb praktisch gleiche Intensität, Abklingdauer und Struktur und nahezu dieselbe spektrale Lage wie die entsprechende S-S-Emission haben. Diese Voraussagen wurden kürzlich auch von C. Reid gemacht (J. Chem. Phys. 21, 1906 (1953)), der nach Abschätzen der Wechselwirkung der einfach besetzten Bahnen eine Aufspaltung T-S von etwa 100 cm^{-1} erwartet. Der von uns gefundene Abstand zwischen den beiden zu den verschiedenen Systemen gehörigen beobachteten kurzwelligen Emissionsbanden beträgt bei Benzophenon etwa 800 cm^{-1}, bei Acetophenon etwa 1000 cm^{-1} und bei Benzaldehyd etwa 1250 cm^{-1}. Da die Intensitäten der beiden Übergänge in Emission ungefähr gleich stark sind, müßte die Aufspaltung auch in Absorption nachzuweisen sein. Daß sie bisher mit den vorhandenen Mitteln nicht gefunden wurde, widerspricht aber der obigen Deutung nicht unbedingt, da die Aufspaltung in Emission auch auf einer der Lichtabsorption nachgelagerten Wechselwirkung des angeregten Moleküls mit dem Lösungsmittel beruhen kann. Die große Lebensdauer des angeregten Zustandes läßt dazu genügend Zeit.

P. J. Dyne (J. Chem. Phys. 20, 811 (1952)) findet im Formaldehyddampf (HCOH) ebenfalls zwei ineinandergeschachtelte Bandensysteme. Von dem einen davon konnte in Absorption nur

die längstwellige Schwingungsbande mit sehr geringer Intensität nachgewiesen werden. Seine Deutung ist eine andere als die hier gegebene. A. D. Walsh (J. chem. Phys. 20, 1502 (1952)) kritisiert sie und ersetzt sie durch ein Schema, bei dem der obere Zustand ein Triplett ist, aus dem in zwei verschiedene Schwingungszustände (Winkeldeformation der C=O-Gruppe bzw. C=O-Valenzschwingung) emittiert wird. Das hätte aber gleiche Abklingzeit aller Banden zur Folge. Es scheint nach unseren Ergebnissen wahrscheinlich, daß im angeregten Zustand zwei Terme, Singulett (S) und Triplett (T), nahe beieinander liegen, die Absorption hauptsächlich zum S-Term führt und der Übergang zwischen S- und T-Term durch das Lösungsmittel beeinflußt wird. Eventuell ist nicht das Dipolmoment, sondern die Neigung, mit den einsamen Sauerstoffelektronen Wasserstoffbrükken zu bilden, die hierfür wesentliche Eigenschaft des Lösungsmittels. Für eine genaue theoretische Untersuchung muß die Hybridisierung der einsamen *s*- und *p*-Elektronen am Sauerstoff berücksichtigt werden. Im angeregten Zustand sind, wenn man Hartmanns Modell zugrunde legt, die hybridisierten (sp_2-)Bahnen anders besetzt wie im Grundzustand, wodurch die von Walsh diskutierte Schwingung angeregt werden kann.

Die Ähnlichkeit zwischen Benzophenon und Acetophenon hat ihre Ursache darin, daß das Benzophenonmolekül aus sterischen Gründen nicht eben ist und deshalb nur ein Benzolring mit der C=O-Gruppe in guter Konjugation stehen kann, wie beim Acetophenon. Höhere aromatische Ketone sind im Licht teilweise zersetzlich und deshalb noch nicht eingehend untersucht. Fluorenon,



bei dem die Benzolringe nahezu in einer Ebene gehalten werden, wodurch sich die Konjugation mit der C=O-Gruppe erhöht, zeigt ein völlig anderes Emissionsspektrum mit geringer Struktur und Schwingungsquanten von etwa 1100 cm^{-1}.

Bei höherer Temperatur (120–130° K) tritt bei Benzophenon auch im unpolaren Lösungsmittel der Bandenzug II deutlich er-

kennbar auf, obwohl die Gesamtstruktur schon stark verwischt ist. Die Temperaturbewegung hat eine ähnliche Wirkung wie die Polarität des Lösungsmittels. Man könnte an eine Hochtemperaturphosphoreszenz denken; dann müßte der Bandenzug II das Fluoreszenzspektrum darstellen.

Ungefähr an der Stelle der kurzwelligen Bande von II erscheint schließlich auch bei großer Verdünnung (10^{-5} m) schon bei 100° K im unpolaren Lösungsmittel eine Bande, während unter diesen Bedingungen, bei denen die Schwingungsstruktur sehr scharf bleibt, von den übrigen Banden von II nichts festzustellen ist. Wegen der in diesem Spektralgebiet geringen Meßgenauigkeit unserer Apparatur ist eine eindeutige Zuordnung dieser Bande nicht möglich. Sie liegt aber in jedem Fall längerwellig als die extrapolierte O—O-Bande. Das Fehlen der übrigen zu II gehörenden Banden läßt vermuten, daß diese Einzelbande zu einem anderen Übergang gehört. Die Konzentrationsabhängigkeit deutet, ebenso wie Abweichungen vom Beerschen Gesetz bei der Absorption, auf eine Assoziation der Benzophenon- bzw. Acetophenonmolekeln, die schon bei einer Konzentration von 10^{-4}—10^{-3} m merklich einsetzt. Bei einer Konzentration von 10^{-2} m, an der Grenze der Löslichkeit, wandelt sich das Emissionsspektrum der Lösung in dasjenige der kristallisierten Substanz um, das nach Rot verschoben ist, noch deutlich Struktur zeigt und eine Abklingdauer von etwa 1 s hat. Darüber wird später berichtet werden.

Tab. 1. Benzophenon 10^{-3} Mol/l

Abs. Bande cm^{-1}	log ε	Emiss. Bande cm^{-1}	rel. Intens. Max. = 100	Abklingzeit τ 10^{-3} s ± 10%	Lösungsmittel
26640 ± 50	1,83	17500 ± 50	2,5		Methylcyclohexan-Isopentan
27840	2,17	19010	18		2:1
29000	2,21	20550	53	2,0	100° K
30120	2,14	22130	100	2,0	Dielektrizitätskonstante (DK)
31200	2,04	23750	75		≈ 1,8
26900	1,92	17800	5		Äthanol
28150	2,18	19350	20		100° K
29350	2,28	20930	58		DK ≈ 26
30500	2,26	22550	100	6,2	
31600	2,24	23250	79		
		24200	84		
		25000	54		
nicht klar einfrierbar		16500 } schwach			Methanol-Wasser 4:1
		18000 }			100° K
		19500	12		DK ≈ 40
		21050	38		
		21850	62	8,0	
		22600	76		
		23400	100		
		24150	79		
		24950	93		
nicht klar einfrierbar		≈ 17000 sehr schwach			Konz. H_2SO_4
		19400 ± 100	44		100° K
		20600	89		
		21800	100	1,2 s	
		23400	16	< 10^{-2} s	

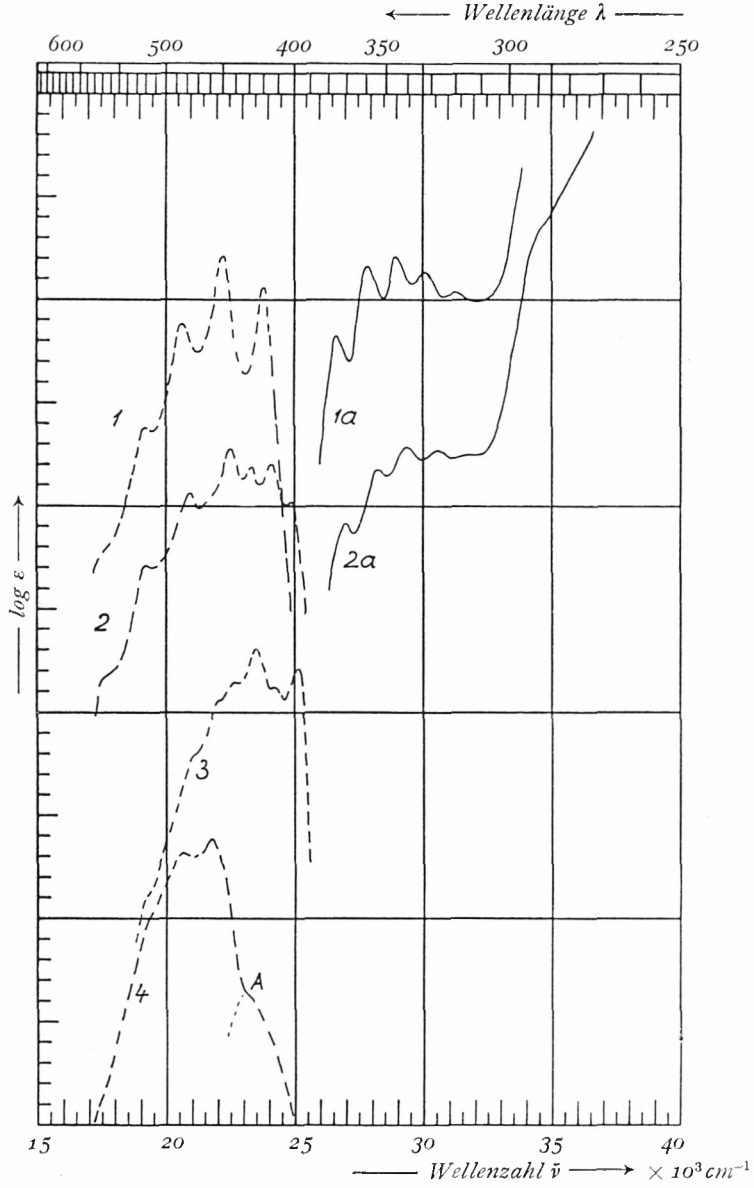


Abb. 1. Absorptions- (————) und Lumineszenzspektren (– – – –) von Benzophenonlösungen bei T = 100° K, c = 10^{-3} Mol/l.

1, 1a: in Isopentan-Methylcyclohexan 1:2
2, 2a: in Äthanol
3: in Methanol-H_2O 4:1
4: in konz. H_2SO_4.

Intensitätsmaßstab logarithmisch. Bei 1 und 2 ist willkürlich log I_{Max} = log ε_{Max} (= 2,21 bzw. 2,28), bei 3 und 4 ist log I_{Max} = 2 gesetzt