

Einfluß der Polarität und Viskosität des Lösungsmittels auf die Deaktivierung des S_1 -Zustandes von Donator-Akzeptor-substituierten *trans*-Stilbenen

**Dieter Gloyna^a, Alfons Kowski^{b,*}, Ignacy Gryczyński^b
und Henryk Cherek^c**

^a Sektion Nahrungsgüterwirtschaft und Lebensmitteltechnologie,
Humboldt-Universität zu Berlin, DDR-1040 Berlin,
Deutsche Demokratische Republik

^b Lumineszenz-Forschungsgruppe, Institut für Experimentalphysik,
Universität Gdańsk, PL-80-952 Gdańsk, Polen

^c Institut für Physik, N. Copernicus-Universität, PL-87-100 Toruń, Polen

(Eingegangen 29. Oktober 1985. Revidiert angenommen 11. Juni 1986)

*The Influence of Solvent Polarity and Viscosity on the Deactivation of the S_1 -State of Donor-Acceptor Substituted *trans*-Stilbenes*

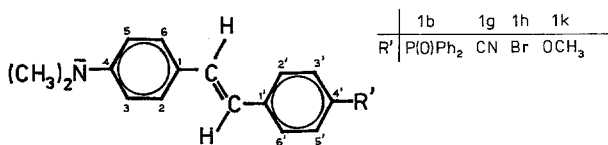
The dependence of the fluorescence constants k_f^j and the adiabatic twisting constants k_{ip} of the S_1 -State upon the solvent polarity, the capacity of hydrogen-bonding, as well as the solvent viscosity, were investigated for donor-acceptor substituted *trans*-stilbenes [4-dimethylamino-4'-cyano-stilbene (**1g**), 4-dimethylamino-4'-diphenylphosphinyl-stilbene (**1b**), 4-dimethylamino-4'-brom-stilbene (**1h**) and 4-dimethylamino-4'-methoxystilbene (**1k**)] by using the multiparameter model. An increase of the solvent polarity results in the decrease of the fluorescence rate k_f^j for all these compounds. The specific interaction between the strongly polar stilbenes such as **1g** and **1b** and a solvent leads to additional decrease in k_f^j but in the case of a relatively weak polar compound **1k** to its growth. The linear combination of universal and specific solvent-solute interactions yields distinct relations for k_{ip} . Both interactions have an influence on k_{ip} for **1g**, **1b**, and **1k** to an equal degree. The twisting observed for **1g** and **1b** due to the interaction with solvent is hindered, however it is being supported for **1k**. The influence of the investigated small range of viscosity on k_{ip} at simultaneous variable solvent polarity (pure solvent) is only visible for the weak polar **1k**. In the other cases the effect of solvent-polarity is predominant.

The viscosity dependence of k_{ip} was also experimentally proved for **1g**, **1b** and **1k** by applying the obtained different dimethylformamid-acetonitril mixtures. According previous results the radiationless deactivation process is caused by twisting around ethyl-bonding, therefore k_{ip} evidently decreases with an increase of viscosity.

(Keywords: Stilbenes; *trans-cis* Photoisomerization; Influence of substituents, solvent polarity and viscosity; Deactivation of S_1 -state)

Einleitung

Innerhalb einer Reihe Donator-Akzeptor-substituierter *trans*-Stilbene **1** erhält man für die beiden wesentlichen Deaktivierungskonstanten k_f^n und k_{ip} des ersten angeregten Singulett-Zustandes (*tr*-S₁) gut ausgeprägte Abhängigkeiten von der *tr*-S₁-Polarität, wenn das Lösungsmittel (*LM*) konstant bleibt [1]. Dagegen führt die Variation des *LM* bei gleichbleibendem gelösten Molekül (*GM*) zu einer beträchtlich schlechteren Widerspiegelung der *LM*—*GM*-Wechselwirkung bei der *tr*-S₁-Deaktivierung in Form einer Einparameter-Gleichung. Nur für die Geschwindigkeitskonstante k_f^n der Fluoreszenz ergibt sich als Trend eine schwache Verminderung mit steigender *LM*-Polarität, während die Konstante k_{ip} der Verdrillung des *tr*-S₁ zum *perp*-S₁ (Rotationsbewegung um die Ethylenbindung) stärker und offensichtlich komplexer durch das *LM* beeinflusst wird. In dieser Arbeit wird die Abhängigkeit der Konstanten k_f^n und k_{ip} von der *LM*-Polarität, von der Wasserstoff-Brückenbindungsfähigkeit des *LM* sowie von der Viskosität η' des *LM* für die *trans*-Stilbene **1 b**, **1 g**, **1 h** und **1 k** mit einem Mehrparameter-Modell (Gl. 1) untersucht, wobei bekannte molekulare *LM*—*GM*-Wechselwirkungsparameter Verwendung finden. Dazu war die Anzahl bereits vorliegender k_f^n - und k_{ip} -Werte [1, 2] vor allem für gesättigte aprotische und protische reine *LM* zu erweitern; entsprechend (2) durch Messungen der Fluoreszenzquantenausbeuten φ_f und der mittleren wahren Fluoreszenzlebenszeiten τ_f^w . Für **1 b**, **1 g** und **1 k** wurde der Einfluß von η' auf k_f^n und k_{ip} experimentell direkt geprüft, indem η' durch Verwendung verschiedener Mischungen von Dimethylformamid (*DMF*) und Acetonitril (*AN*) variiert (bei annähernder Konstanz der Polarität) und φ_f sowie τ_f^w bei konstanter Temperatur gemessen wurden.

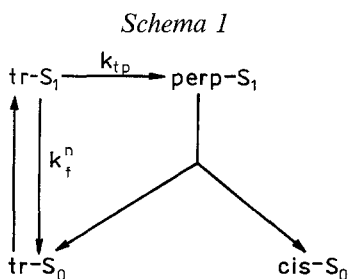


$$Y = Y_0 + s(\pi^* + d\delta) + \alpha\alpha + b\beta, \quad (1)$$

$$k_f^n = \varphi_f \cdot (\tau_f^w)^{-1}, \quad k_{ip} = k_f^n (\varphi_f^{-1} - 1). \quad (2)$$

In (1) stellt *Y* eine Eigenschaft bzw. Konstante des *GM* im gegebenen *LM* dar. Der Lösungsmittelparameter π^* spiegelt die *LM*-Polarität und die *LM*-Polarisierbarkeit insgesamt wider ohne die spezifischen *LM*—*GM*-Wechselwirkungen zu berücksichtigen, α die Fähigkeit des *LM* zur Ausbildung von Wasserstoff-Brückenbindungen zum *GM* (inbegriffen die Bildung von spezifischen Dipol-Dipol-Assoziaten), während β H-Brückenbindungen vom *GM* zum *LM* berücksichtigt [3—5]. Bei stark

polarisierbaren LM (Aromaten, polyhalogenierte LM) ist π^* durch den Term $d\delta$ zu korrigieren [3]. Mit (1) wurden bisher vorzugsweise Gleichgewichtseigenschaften angeregter Zustände beschrieben [6—9]. Im Gegensatz dazu ist hier zur Beschreibung dynamischer Eigenschaften des $tr-S_1$ die Viskosität η' als weiterer LM -Parameter mit in Betracht zu ziehen und in (1) der Term $c\eta'$ anzufügen, während andererseits der Term $b\beta$ auf Grund der Struktur von **1** entfallen kann (kein Wasserstoffatom mit Protonencharakter in **1** vorhanden, $\beta = 0$). Die Verwendung gesättigter, nichthalogener LM ($\delta = 0$) führt zur weiteren Reduzierung der Einflußgrößen in (1) und erleichtert die multiple lineare Korrelationsanalyse (Schema 1).



Experimentelles

Die Bestimmung von ϕ_f und τ_f^y erfolgte in nicht entgasten verdünnten Proben ($3 \cdot 10^{-5} - 10^{-4} M$) bei $(20 \pm 0.5)^\circ C$ (reine LM) bzw. bei $(25 \pm 0.5)^\circ C$ ($DMF-AN$ -Mischungen) unter gleichen Bedingungen wie in [2] angegeben. Die Fluoreszenzquantenausbeuten $\phi_f \equiv \phi_f^p$ wurden in einer Eigenbauapparatur unter 45° -Anregung in einer 0.1 cm Kuvette an Proben relativ zu einer Standardsubstanz bestimmt:

$$\phi_f^p = \phi_f^s \frac{\int_0^\infty J_f^p(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}}{\int_0^\infty J_f^s(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}} \frac{1 - 10^{-E^s} \left(\frac{n^p}{n^s}\right)^2}{1 - 10^{-E^p} \left(\frac{n^p}{n^s}\right)^2}$$

Die Bestimmung der Integrale erfolgte durch Auszählen der Flächen unterhalb der korrigierten Fluoreszenz-Spektren. Der Berechnungsindex n wurde mit einem *Abbe*-Refraktometer und die Extinktion E bei der Anregungswellenlänge mit einem Specord UV/VIS (Carl Zeiss, Jena) gemessen. Als Fluoreszenzstandard ϕ_f^s für eine $DMF-AN$ -Mischungsreihe diente hier die Lösung in reinem DMF , wodurch eine größere Meßgenauigkeit erreicht wurde. Die Quantenausbeuten dieser DMF -Lösungen bei $25^\circ C$ ergeben sich aus den gegen Chininsulfat direkt gemessenen Werten für $20^\circ C$ [2] und der Temperaturabhängigkeit (*Arrhenius*-Parameter) [10]. Um Konzentrationseffekte weitgehend auszuschließen, wurden innerhalb einer Mischungsreihe stets Proben annähernd gleicher Extinktion E bei

der Anregungswellenlänge verwendet. Die Anregung von Probe (P) und Standard (S) erfolgte generell bei 330 nm unter identischen Bedingungen.

Die mittleren wahren Lebenszeiten τ_f^w wurden mit einem Phasenfluorimeter gemessen [2]. Die Anregungswellenlänge von 333 nm wurde mittels Interferenzfilter (Halbbandbreite $\Delta \tilde{\nu}_{1/2} = 17$ nm) ausgesondert, in Verbindung mit Glasfilter zur Unterdrückung der Nebenmaxima und zur Verminderung der Durchlässigkeit im Gebiet um 366 nm (Hg-Höchstdruckbrenner). Zur Beobachtung der Emission dienten bei 405 nm und 436 nm Interferenzfilter mit $\Delta \tilde{\nu}_{1/2}$ von ca. 45 nm, ab 510 nm das Steilkanten-Glasfilter Ξ C 18.

Es muß bemerkt werden, daß die Phasenfluorimetrie ein monoexponentielles Profil implizit voraussetzt. Tatsächlich zeigen die inzwischen von uns durchgeführten Profilmessungen mit einem Puls-Fluorimeter, daß Stilben-Derivate — zumindest im Nanosekundenbereich — monoexponentiell relaxieren.

Der geschätzte Fehler von φ_f und τ_f^w -Messungen, sowie die daraus resultierende Fehlerfortpflanzung bei der Berechnung der kinetischen Konstanten k_f^n und k_{ip} ist in den einzelnen Tabellen angegeben.

Alle LM waren von Uvasol-Qualität. Sie wurden vor ihrer Verwendung mit Molekularsieben A 3 bzw. A 4 (DMF) getrocknet. Die DMF — AN -Mischungen wurden durch Einwiegen der Komponenten hergestellt, mit einer Genauigkeit von ± 5 mg bei einer Mindesteinwaage von 3.5 g.

Die Tabelle 1 enthält die hier diskutierten Einflußgrößen der verwendeten reinen LM sowie der DMF — AN -Mischungen.

Die η' -Werte belegen eine deutliche Abweichung der DMF — AN -Mischungen vom Verhalten idealer binärer Mischungen. Sie erfüllen besser die Ausgleichsfunktion 2. Grades (Gl. 3) als die für ideale binäre Mischungen gültige [11, 12] Beziehung (4).

$$\ln \eta_M(\chi_{AN}, T) = A\chi_{AN}^2 + B\chi_{AN} + C, \quad (3)$$

$$\ln \eta_M(\chi_1, T) = \chi_1 \ln \eta_1(T) + \chi_2 \ln \eta_2(T). \quad (4)$$

In (3) und (4) bedeuten η_M Viskosität der Mischung, χ_{AN} Molenbruch des Acetonitrils, χ_i ($i = 1; 2$) Molenbruch der Komponenten in der Mischung, η_i ($i = 1; 2$) Viskosität der reinen Komponenten, T absolute Temperatur, $A = -(0.2285 \pm 0.0049)$, $B = -(0.6250 \pm 0.0252)$, $C = -(0.2200 \pm 0.0238)$. Der Korrelationskoeffizient für (3) beträgt $r = 0.9998$.

Ergebnisse und Diskussion

Einfluß der LM—GM-Wechselwirkung auf k_f^n

Die Tabelle 2 enthält die Meßwerte für φ_f und τ_f^w sowie die daraus nach (2) abgeleiteten Deaktivierungskonstanten k_f^n und k_{ip} von **1** in reinem LM . Für viele aromatische Verbindungen ist der Quotient k_f^n/n^2 ($n =$ Brechungsindex des LM) lösungsmittelunabhängig [18, 19]. Die hier untersuchten 4 Stilbene verhalten sich davon abweichend. Bei allen 4 Verbindungen korreliert k_f^n signifikant mit dem LM -Polaritätsparameter π^* (Tabelle 3: Gl. 1.1; 1.3; 1.5; 1.7). Steigende LM -Polarität vermindert k_f^n (negativer Regressionskoeffizient s von π^*). Der polare tr - S_1 -Zustand unterliegt offenbar LM -induzierten Veränderungen der Elektronenstruktur dahingehend, daß mit steigender LM -Polarität der intramolekulare

Tabelle 1. Polaritäts-Polarisierbarkeits-Parameter π^* , Wasserstoffbrückendonator-Parameter α , dynamische Viskosität η (in $10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$), relativer Viskositäts-Parameter $\hat{\eta}$, Brechungsindex n sowie Dielektrizitätskonstante ε der verwendeten reinen Lösungsmittel bzw. der DMF—AN-Mischungen in Abhängigkeit vom Molenbruch χ_{AN} des Acetonitrils^a

Nr.	LM	π^* Lit. [3]	α Lit. [4]	η	$\hat{\eta}$ Lit. [16]	n	ε Lit. [17]
1	<i>n</i> -Heptan	−0.081	0	0.4181 ^b	0.51	1.3876 ^b	
2	Cyclohexan	0	0	0.980 ^b	0.81	1.4262 ^b	
3	Ethylacetat	0.545	0	0.477 ^b	0.50	1.3724 ^b	
4	1,4-Dioxan	0.553	0	1.26 ^c	0.81	1.4224 ^b	
5	DMF	0.875	0	0.9243 ^b	0.62	1.4305 ^b	
6	<i>n</i> -Propanol	0.534	0.763	2.20 ^d	1.17	1.3856 ^b	
7	Acetonitril	0.713	0.270	0.35 ^b	0.45	1.3441 ^b	
8	Toluol	0.535	0	0.5866 ^b	0.57	1.4969 ^b	
9	Benzen	0.588	0	0.6487 ^b	0.69	1.5011 ^b	
χ_{AN}	0 (DMF)			0.796 ^e		1.429	37.6
	0.1			0.748 ^e		1.424	37.5
	0.3			0.643 ^e		1.410	37.3
	0.5			0.554 ^f		1.395	
	0.6			0.503 ^e		1.387	36.8
	0.75			0.444 ^e		1.372	36.5
	0.9			0.381 ^e		1.356	36.3
	0.95			0.361 ^f		1.349	
	1.0 (AN)			0.341 ^e		1.342	36.0

^a Alle Werte für reine LM bei 20 °C, alle Werte für die DMF—AN-Mischungen bei 25 °C

^b Aus Lit. [13]

^c Aus Lit. [14]

^d Aus Lit. [15]

^e Aus Lit. [17]

^f Berechnet nach Gl. (3)

Elektronentransfer (Donator-Akzeptor-Wechselwirkung) in Richtung des Akzeptors R' begünstigt wird und so tr - S_1 zunehmend intramolekularen charge-transfer-Charakter (ct -Charakter) erhält. Neben dieser allgemeinen LM—GM-Wechselwirkung hat die spezifische Wechselwirkung Einfluß auf k_f^{\ddagger} . Die Berücksichtigung des LM-Parameters α in (1) verbessert bei **1 g**, **1 b** und **1 k** die Korrelation und ergibt für α signifikant von Null verschiedene Koeffizienten a (Gl. 1.2; 1.4; 1.8). Allgemeine und spezifische LM—GM-Wechselwirkung beeinflussen k_f^{\ddagger} in den stark polaren Verbindungen **1 g** und **1 b** gleichsinnig. Zunehmende H-Brückenbindung durch das LM vermindert zusätzlich k_f^{\ddagger} . Da a negativ ist, kann

Tabelle 2. Fluoreszenzquantenausbeuten φ_f , wahre Fluoreszenzlebenszeiten τ_f^w und der Verdrillung um die Ethylenbindung k_{tp} für die trans-

LM^b	1 b				1 q			
	φ_f	τ_f^w	k_f^s	k_{tp}	φ_f	τ_f^w	k_f^s	k_{tp}
1	0.073	160	4.6 ± 1.0	58	0.055	130	4.2 ± 0.9	72
2 ^c	0.092	170	5.4 ± 1.4	53	0.049	120	4.1 ± 1.2	79
3	0.040	190	2.1 ± 0.5	50	0.036	220	1.6 ± 0.4	44
4	0.047	210	2.2 ± 0.6	45	0.036	180	2.0 ± 0.5	54
5 ^d	0.075	500	1.5 ± 0.3	18	0.076	760	1.0 ± 0.2	12
6 ^d	0.055	370	1.5 ± 0.3	26	0.072	870	0.8 ± 0.2	10
7 ^d	0.098	410	2.4 ± 0.5	22	0.060	600	1.0 ± 0.2	16
8 ^c	0.069	150	4.7 ± 1.0	63	0.061	100	6.3 ± 1.4	97
9	0.028	150	1.9 ± 0.5	65	0.019	190	1.0 ± 0.3	52

^a Fehler für τ_f^w bei 3 Einzelmessungen gleicher Genauigkeit ± 20 ps, geschätzter Fehler für φ_f max. $\pm 20\%$

^b Numerierung der LM wie in Tabelle 1

man als Ort der spezifischen Wechselwirkung den Akzeptor R' annehmen [9]. Diese Wechselwirkung an R' verstärkt den ct -Charakter von tr - S_1 . Schließlich gestattet der Betrag der Koeffizienten s und a die grobe Abschätzung, daß die allgemeine LM — GM -Wechselwirkung bei **1 g** und **1 b** einen etwa drei- bis viermal größeren Einfluß auf k_f^s ausübt als die spezifische. Beim wenig polaren **1 k** ist der Einfluß der allgemeinen und der spezifischen LM — GM -Wechselwirkung gegenläufig zueinander. Die LM -Polarität beeinflusst hier k_f^s im Verhältnis zur spezifischen Wechselwirkung nur noch etwa doppelt so stark. Ort der spezifischen Wechselwirkung ist erwartungsgemäß das lone-pair der Dimethylamino-Gruppe. Diese Wechselwirkung am Donator vermindert den ct -Charakter und erhöht die Fluoreszenzfähigkeit. In Übereinstimmung damit ist für das Stilben mittlerer Polarität (**1 h**) keine k_f^s -Beeinflussung durch H-Brückenbindung nachweisbar (Gl. 1.6; nicht signifikant $a \neq 0$).

Einfluß der LM — GM -Wechselwirkung auf k_{tp}

Die adiabatische Verdrillung des tr - S_1 wird in Abhängigkeit von dessen eigener Polarität durch die LM -Polarität in Richtung und Ausmaß verschieden beeinflusst. Nur bei **1 g** wird für k_{tp} eine gerade noch signifikante Abhängigkeit von π^* allein gefunden ($r = -0.826$). Die zusätzliche Berücksichtigung der spezifischen LM — GM -Wechselwirkung verbessert erheblich diese Korrelation (Tabelle 3: Gl. 1.9) und führt bei **1 b** und **1 k** zum Zusammenhang $k_{tp} = f(\pi^*, \alpha)$, (Gl. 1.10; 1.12). Ist bei

(in 10^{-12} s), Geschwindigkeitskonstanten (in 10^8 s $^{-1}$) der Fluoreszenz k_f^j
 Stilbene **1** unter aeroben Bedingungen bei $20 \pm 0.5^\circ\text{C}^a$

1h				1k			
φ_f	τ_f^j	k_f^j	k_{tp}	φ_f	τ_f^j	k_f^j	k_{tp}
0.162	180	9.2 ± 1.9	48	0.668	980	6.8 ± 1.4	3
0.109	120	9.1 ± 2.6	74	0.592	920	6.4 ± 1.4	4
0.048	150	3.2 ± 0.9	63	0.154	520	3.0 ± 0.7	16
0.051	130	3.9 ± 1.1	73	0.252	770	3.2 ± 0.7	10
0.054	200	2.7 ± 0.6	47	0.268	590	4.5 ± 1.0	12
0.117	270	4.3 ± 0.9	32	0.239	480	5.0 ± 1.1	16
0.043	130	3.3 ± 0.7	73	0.117	270	4.3 ± 0.9	32
0.120	120	9.6 ± 2.1	70	0.318	800	4.0 ± 0.8	9
0.038	130	2.9 ± 0.8	74	0.227	730	3.1 ± 0.7	10

^c Alle Werte aus Lit. [2] entnommen

^d Alle Werte aus Lit. [1] mit Ausnahme **1k** in *n*-Propanol

1g der Einfluß der allgemeinen gegenüber der spezifischen Wechselwirkung noch etwas größer, so gewinnt α mit Abnahme der *tr*-S₁-Polarität* (also in der Reihe **1g**, **1b**, **1h**, **1k**) im Vergleich zu π^* an Gewicht. Bei **1k** sind die Fähigkeit des *LM* zur H-Brückenbindung sowie die Viskosität bestimmende *LM*-Eigenschaften für die strahlungslose Deaktivierung. Allgemeine und spezifische *LM*—*GM*-Wechselwirkung beeinflussen bei **1g**, **1b** und **1k** die Verdrillung gleichsinnig. Während jedoch steigende *LM*—*GM*-Wechselwirkung beim stark polaren **1g** und **1b** zu einer Behinderung der Verdrillung führt, wird diese Verdrillung beim relativ wenig polaren **1k** durch Wechselwirkung mit dem *LM* gefördert. Zu einem gleichartigen Schluß gelangt man bei Variation von R' in **1** [1] und konstantem polarem *LM* (*DMF*, *AN*, *n*-Propanol). Keinen signifikanten Einfluß auf k_{tp} hat die *LM*-Polarität wiederum bei **1h** (Gl. 1.11). Diese Ergebnisse zeigen, daß die *tr*-S₁-Verdrillung im wesentlichen durch die beiden gegenläufigen Faktoren bestimmt wird: intramolekulare Donator-Akzeptor-Wechselwirkung und intermolekulare *LM*—*GM*-Wechselwirkung. Eine durch das *LM* induzierte verstärkte Donator-Akzeptor-Wechselwirkung (bei wenig polaren Stilbenen) führt infolge Schwächung der Ethylenbindung in **1** zur Beschleunigung, steigende *LM*—*GM*-Wechselwirkung durch verstärkte Solvation zur Behinderung der Verdrillung (bei stark polaren Stilbenen).

* Dipolmomente im *tr*-S₁-Zustand siehe Lit. [20].

Tabelle 3. Regressionsdaten^a für die Gleichungen 1.1—1.14 $Y = Y_0 + s\pi^* + \alpha\alpha + c\eta'$ (Werte für π^* , α und η' siehe Tabelle 1)

Gl.	Y	$(Y_0 \pm e) 10^8$	$(s \pm e) 10^8$	$(a \pm e) 10^8$	$(c \pm e) 10^8$	n	R
1g	k_1^j	3.80 ± 0.34	-3.95 ± 0.60	0	0	8	0.936
1g	k_1^j	3.88 ± 0.25	-3.74 ± 0.46	-1.35 ± 0.56	0	8	0.971
1b	k_1^j	4.58 ± 0.41	-4.03 ± 0.73	0	0	8	0.913
1b	k_1^j	4.64 ± 0.41	-3.87 ± 0.72	-1.03 ± 0.88	0	8	0.932
1h	k_1^j	8.48 ± 0.50	-7.85 ± 0.90	0	0	8	0.963
1h	k_1^j	8.47 ± 0.55	-7.89 ± 0.99	$+0.24 \pm 1.21$	0	8	0.963
1k	k_1^j	6.31 ± 0.64	-4.33 ± 1.45	0	0	8	0.857
1k	k_1^j	6.28 ± 0.98	-4.93 ± 1.58	$+2.22 \pm 2.08$	0	8	0.942
1g	k_{ip}	76.32 ± 6.38	-59.73 ± 11.48	-47.41 ± 14.02	0	8	0.950
1b	k_{ip}	60.94 ± 9.28	-27.11 ± 16.79	-31.93 ± 20.28	0	9	0.711
1h	k_{ip}	63.52 ± 8.93	$+4.88 \pm 16.16$	-37.28 ± 19.52	0	9	0.615
1k	k_{ip}	3.70 ± 4.39	$+15.64 \pm 7.94$	$+11.67 \pm 9.59$	0	9	0.717
1k	k_{ip}	12.24 ± 5.82	$+14.94 \pm 5.24$	$+31.34 \pm 9.16$	-12006 ± 4045	9	0.907
1k	k_{ip}	22.63 ± 15.42	$+12.31 \pm 5.65$	$+28.78 \pm 9.15$	-28.37 ± 10.40	9	0.897

^a e = Standardabweichung nach der Methode der kleinsten Quadrate, n = Anzahl der Lösungsmittel, $|R|$ = einfacher bzw. multipler Korrelationskoeffizient

^b Ohne Meßwert für Toluol

^c Ohne Wert für DMF

^d In Gl. 1.13 $\eta' = \eta$, in Gl. 1.14 $\eta' = \hat{\eta}$

Viskositätsabhängigkeit von k_{tp}

Der Einfluß der Viskosität η' auf die Verdrillung wurde unter Verwendung der dynamischen Viskosität η sowie des relativen Viskositätsparameters $\hat{\eta}$ nach (1) geprüft. Dieser Parameter $\hat{\eta}$ wird als scheinbare Aktivierungsenergie des viskosen *LM*-Flusses [21] aus der Temperaturabhängigkeit von η (*Arrhenius*-Analyse) erhalten und ist auf die Aktivierungsenergie von Dimethylsulfoxid (15.5 kJ mol^{-1}) normiert. Viele molekulare Relaxationen lassen sich gut mit $\hat{\eta}$ beschreiben [9, 16]. Ein Viskositätseinfluß auf die Verdrillung des *tr-S*₁ sollte im Bereich kleiner Viskositäten besonders dann sichtbar werden, wenn die allgemeine *LM*—*GM*-Wechselwirkung relativ gering ist. Dies bestätigt die multiple Linear-korrelation. So kann nur bei **1 k** ein Einfluß von $\dot{\eta}$ und $\hat{\eta}$ auf k_{tp} gefolgert werden (Gl. 1.13; 1.14). Beide Viskositätsparameter liefern Korrelationen vergleichbarer Güte. Steigende *LM*-Viskosität vermindert die Verdrillungskonstante k_{tp} . Aus dem Betrag des Koeffizienten c kann für **1 k** grob abgeschätzt werden, daß der Viskositätseinfluß mindestens das Ausmaß des *LM*-Polaritätseinflusses erreicht. In allen anderen Fällen wird er offenbar durch den größeren *LM*-Polaritätseinfluß überdeckt. In Abb. 1

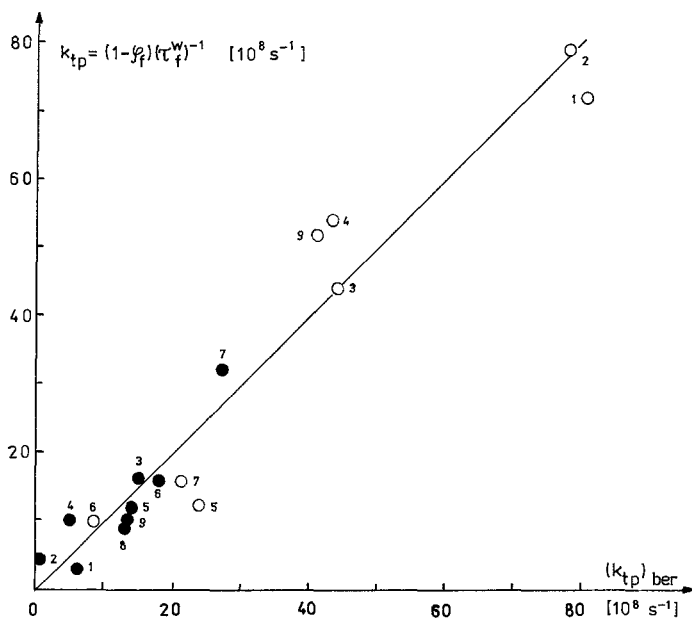


Abb. 1. Experimentell nach Gl. (2) erhaltene Konstanten k_{tp} der *tr-S*₁-Verdrillung in Abhängigkeit von den nach $(k_{tp})_{\text{ber.}} = Y_0 + s\pi^* + a\alpha + c\eta$ berechneten Werten für die Stilbene **1 g** (○) und **1 k** (●) bei 20 °C; Numerierung der *LM* wie in Tabelle I

Tabelle 4. Fluoreszenzquantenausbeuten φ_f , wahre Fluoreszenzlebenszeiten τ_f^y (in 10^{-12} s) sowie Geschwindigkeitskonstanten (in 10^8 s $^{-1}$) der Fluoreszenz k_f^y und der Verdrillung um die Ethylenbindung k_{tp} für die *trans*-Silbene **1** in Dimethylformamid-Acetonitril-Mischungen^a unter aeroben Bedingungen bei 25 ± 0.5 °C^b

χ_{AN}	1 b			1 g			1 k					
	φ_f	τ_f^y	k_f^y	k_{tp}	φ_f	τ_f^y	k_f^y	k_{tp}	φ_f	τ_f^y	k_f^y	k_{tp}
0	0.067	430	1.6 ± 0.4	21.7	0.068	670	1.0 ± 0.2	13.9	0.244	590	4.1 ± 0.9	12.8
0.1	0.067				0.078	660	1.2 ± 0.3	14.0	0.240			
0.3	0.064	440	1.4 ± 0.4	21.3	0.077	580	1.3 ± 0.3	15.9	0.224	610	3.7 ± 0.8	12.7
0.5	0.063	410	1.5 ± 0.4	22.8	0.076	530	1.4 ± 0.3	17.4	0.214	600	3.6 ± 0.8	13.1
0.6	0.053	400	1.3 ± 0.3	23.7	0.075	490	1.5 ± 0.3	18.9	0.203	590	3.4 ± 0.7	13.5
0.75	0.047	390	1.2 ± 0.3	24.4	0.076	440	1.7 ± 0.4	21.0	0.200	580	3.4 ± 0.7	13.8
0.9	0.052	350	1.5 ± 0.4	27.1	0.066				0.188	510	3.7 ± 0.8	15.9
0.95	0.046				0.070				0.180			
1.0	0.052	310	1.7 ± 0.4	30.6	0.078	430	1.8 ± 0.4	21.4	0.175	490	3.6 ± 0.8	16.8

^a χ_{AN} = Molenbruch für Acetonitril in der Mischung

^b Fehler für τ_f^y bei 3 Einzelmessungen gleicher Genauigkeit ± 20 ps, geschätzter maximaler Fehler für φ_f innerhalb einer Mischungsreihe $< 10\%$ (jeweils Doppelbestimmung)

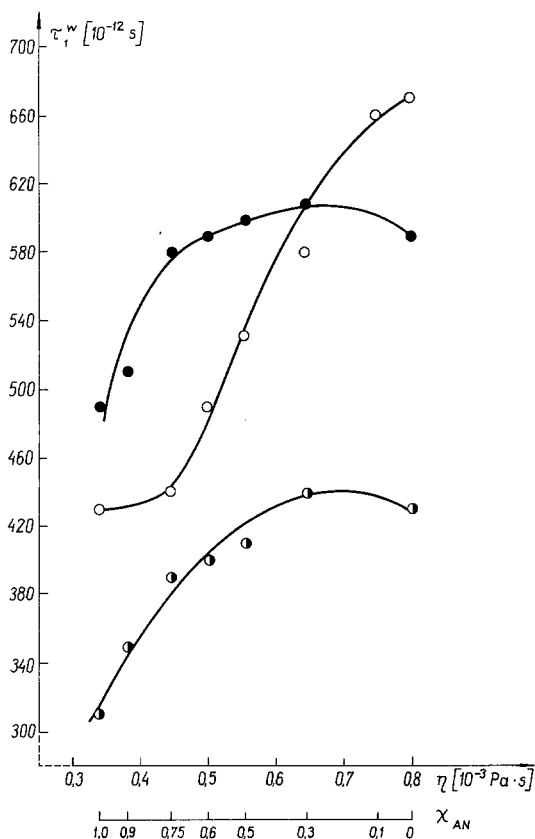


Abb. 2. Fluoreszenzlebenszeit τ_f^w in Abhängigkeit von der dynamischen Viskosität η verschiedener Dimethylformamid-Acetonitril-Mischungen bzw. vom Molenbruch χ_{AN} des Acetonitrils für die Stilbene **1b** (●), **1g** (○) und **1k** (●) bei 25 °C

sind die experimentellen k_{ip} -Werte nach (2) und die nach dem Modell $k_{ip} = Y_0 + s\pi^* + a\alpha + c\eta$ erhaltenen Werte für **1g** und **1k** gegenübergestellt (für **1g** $c = 0$). Die Übereinstimmung ist befriedigend. Die LM -bedingten, relativ großen Unterschiede in den experimentellen k_{ip} -Werten lassen sich so deuten.

Eine Viskositätsabhängigkeit von k_{ip} wird bei Konstanz der LM -Polarität auch bei den stark polaren Stilbenen **1g** und **1b** nachweisbar, wie unsere Messungen der beiden polaren LM DMF und AN zeigen. Die dynamische Viskosität η dieser Mischungen [17] ändert sich monoton mit dem Molenbruch χ_{AN} des AN um den Faktor 2.3. Die Mischungskompo-

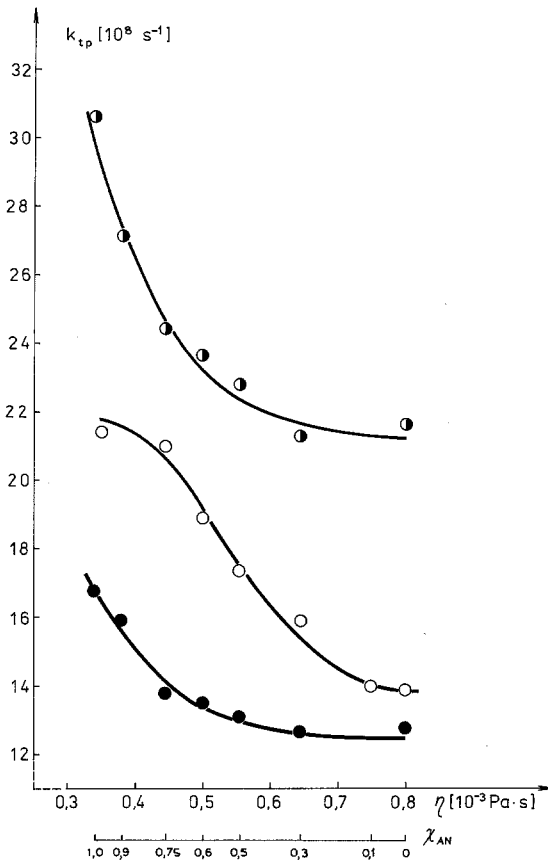


Abb. 3. Geschwindigkeitskonstante k_{tp} der Verdrillung des tr - S_1 -Zustandes der Stilbene **1b** (●), **1g** (○) und **1k** (●) in Abhängigkeit von der dynamischen Viskosität η verschiedener Dimethylformamid-Acetonitril-Mischungen bei 25 °C

nenten haben etwa die gleiche Polarität*. So sind die E_T -Werte nach Reichardt [22] und nach Kolling [23], die Dielektrizitätskonstanten ϵ (Tabelle 1), die Dipolmomente und weitere Polaritätsparameter [24] etwa gleich. Die Polarität der realen Mischungen in bezug auf molekulare Eigenschaften des GM oder Prozesse wie die Verdrillung des tr - S_1 wird durch ϵ (Tabelle 1) unzureichend ausgedrückt. In Verbindung mit der nur geringen Solvatochromie von **1g** in diesen Mischungen kann jedoch eine

* Für die Auswahl der Mischungskomponenten waren neben Viskosität und Polarität auch die Wasserstoff-Donator- und -Akzeptoreigenschaften sowie die Molekülgröße maßgebend, um störende Effekte bei der Solvation zurückzudrängen.

störende Polaritätsüberhöhung [25, 26] infolge starker molekularer Wechselwirkungen der Komponenten ausgeschlossen werden. Die Tabelle 4 enthält für **1 g**, **1 b** und **1 k** φ_f , τ_f^w , k_f^p und k_{ip} in Abhängigkeit von χ_{AN} . Die nur geringe η -Änderung beim Übergang von *AN* zu *DMF* läßt nur kleine Änderungen in den Meßgrößen erwarten, die im Falle kleiner Absolutwerte (φ_f bei **1 g** und **1 b**) schwierig zu erfassen sind. Bei **1 b** und **1 k** steigt φ_f deutlich mit η , ebenso τ_f^w bei allen 3 Verbindungen (Abb. 2). Erwartungsgemäß bleibt k_f^p innerhalb der Fehlergrenze etwa konstant. Für k_{ip} ergeben sich signifikante Korrelationen zur *LM*-Viskosität. Steigende Viskosität vermindert k_{ip} (Abb. 3). Diese Ergebnisse beweisen die Richtigkeit der Zuordnung der strahlungslosen Deaktivierung zu einer Drehbewegung um die Ethylenbindung in **1**. Inwieweit sich in den unterschiedlichen Funktionen $k_{ip} = f(\eta)$ ein sterischer Einfluß des variablen Akzeptors *R'* widerspiegelt, muß zur Zeit noch offen bleiben.

Dank

Wir danken Herrn Mgr. Z. *Trumpakaj* (Institut für Experimentalphysik, Universität Gdańsk) für die Bereitstellung des Rechenprogrammes zur multiplen Linearkorrelation sowie für die Durchführung der Rechnungen.

Diese Arbeit ist im Rahmen des Forschungsprojektes Č.P.B.P.0.1.0.6. durchgeführt worden.

Literatur

- [1] *Gloyna D, Kawski A, Gryczyński I* (1980) *Z Naturforsch* 35 a: 1411
- [2] *Gloyna D, Kawski A, Gryczyński I* (1980) *Z Naturforsch* 35 a: 1192
- [3] *Kamlet MJ, Abboud JL, Taft RW* (1977) *J Am Chem Soc* 99: 6027
- [4] *Taft RW, Kamlet MJ* (1976) *J Am Chem Soc* 98: 2886
- [5] *Kamlet MJ, Taft RW* (1976) *J Am Chem Soc* 98: 377
- [6] *Kamlet MJ, Taft RW* (1979) *J Chem Soc Perkin II* 1979: 349
- [7] *Jones G II, Jackson WR, Kanoktanaporn S* (1980) *Optics Commun* 33: 315
- [8] *Kupfer M, Abraham W* (1983) *Monatsh Chem* 114: 513
- [9] *Kupfer M, Abraham W* (1983) *Prakt Chem* 325: 95
- [10] *Gloyna D, Gryczyński I, Kawski A* (1981) *Z Naturforsch* 36 a: 626
- [11] *Westmeier S* (1976) *Z Phys Chem (Leipzig)* 257: 950
- [12] *Reissmann B, Schubert H* (1977) *Z Phys Chem (Leipzig)* 258: 983
- [13] *Weissberger A* (1970) *Organic solvents. Techniques of chemistry*, vol II, 3rd edn. Wiley-Interscience, New York
- [14] *Tabellenbuch Chemie* (1980) 8 Aufl. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig
- [15] *D'Ans J, Lax E* (1949) *Taschenbuch für Chemiker und Physiker*, 2 Aufl. Springer, Berlin Göttingen Heidelberg
- [16] *Schaafsma Y, Bickel AF, Kooyman EC* (1960) *Tetrahedron* 10: 76
- [17] *Gill DS, Cheema JS* (1983) *Z Phys Chem (Frankfurt/M)* 134: 205
- [18] *Birks JB* (1976) *J Res Nat Bureau Standards* 80A: 389

- [19] *Cundall RB, Pereira LC* (1972) *J Chem Soc Faraday Trans II* 68: 1152
- [20] *Gryczyński I, Gloyna D, Kawski A* (1980) *Z Naturforsch* 35 a: 777
- [21] *Kuss E* (1955) *Z Angew Phys* 7: 372
- [22] *Reichardt C, Harbusch-Görnert E* (1983) *Liebigs Ann Chem* 1983: 721
- [23] *Kölling OW* (1981) *Anal Chem* 53: 54
- [24] *Mayer IU, Gutmann V, Gerger W* (1975) *Monatsh Chem* 106: 1235
- [25] *Maksimovic ZB, Reichardt C, Spiric A* (1974) *Z Anal Chem* 270: 100
- [26] *Langhals H* (1981) *Nouv J Chim* 5: 511