

## Energielücke bei Polymethinstreptocyaninen unendlicher Kettenlänge

*The Energy Gap in Polymethinestreptocyanines of Infinite Chain Lengths*

N. Tyutyulkov

Institut für org. Chemie, Akademie der Wissenschaften, 1113 Sofia, Bulgarien

J. Fabian

Sektion Chemie der Technischen Universität Dresden, 8027 Dresden, DDR

O. E. Polansky \*

Institut für Strahlenchemie im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Stiftstr. 34–36, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr, BRD

Z. Naturforsch. **34a**, 1034 (1979);  
eingegangen am 27. Juni 1979

Extrapolation of the experimentally determined energies of the longest wavelength transition in the polymethinestreptocyanine series yields a value of 1.0 eV for the energy gap.

Nach König [1], Lewis und Kalwin [2], Brooker [3] und Platt [4] verschiebt sich das erste Absorptionsmaximum symmetrischer Polymethinfarbstoffe mit wachsender Kettenlänge um  $(1000 \pm 50) \text{ \AA}$  je Vinylgruppe. Für Streptopolymethin-cyanine (1), deren Absorptionswellenlängen in Tab. 1 angegeben sind, wird die lineare Abhängigkeit der Absorptionswellenlänge  $\lambda$  von der Zahl der Doppelbindungen  $n$  durch die Gleichung  $\lambda_n(\text{\AA}) = 1000n + 2242$  beschrieben.



\* Sonderdruckanforderung an: Prof. O. E. Polansky, Institut für Strahlenchemie im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Stiftstr. 34–36, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr.

0340-4811 / 79 / 0800-1034 \$ 01.00/0

Please order a reprint rather than making your own copy.

- [1] W. König, Z. Angew. Chem. **38**, 743, 868 (1925).
- [2] G. N. Lewis u. M. Calvin, Chem. Rev. **25**, 273 (1939).
- [3] L. G. S. Brooker, Rev. Mod. Phys. **14**, 275 (1942).
- [4] J. R. Platt, J. Chem. Phys. **25**, 80 (1956).
- [5] T. S. Sorensen, J. Amer. Chem. Soc. **87**, 5075 (1965).

Tab. 1. Experimentelle Energien der längstwelligsten Singlett-Singlett-Übergänge ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ) bei Polymethin-streptocyaninen [6] und vinylogenen Carbokationen [5] und extrapolierte Werte bei unendlicher Kettenlänge.

$n$	$\Delta E_n(\text{eV}) - 1$	$\Delta E_n(\text{eV}) - 2$
0	5,53	4,07
1	3,97	3,13
2	2,98	2,67
3	2,39	2,31
4	1,98	2,04
5	1,69	1,83
6	1,46	—
	1,06 *	1,10 *

\* Extrapoliert  
mittels Padé  
Approximation [8].

Nach dieser Gleichung sollte man für  $n \rightarrow \infty$ ,  $\lambda_n \rightarrow \infty$  erwarten, d. h. die Energie des längstwelligsten optischen Übergangs sollte gegen Null gehen ( $\Delta E_{\infty, \text{opt}} \rightarrow 0$ ).

Ähnliche Verhältnisse liegen bei den vinylogenen Carbokationen (2) vor.



Nach Sorensen [5] ist hier der Zusammenhang zwischen der Wellenlänge des längstwelligsten Maximums und der Anzahl der Vinylgruppen durch die Formel

$$\lambda_n(\text{\AA}) = 655n + 3305 \text{ gegeben.}$$

Mit Hilfe der Padé-Approximation [8] führt jedoch eine Extrapolation für  $n \rightarrow \infty$  sowohl für (1) wie für (2) zu einer endlichen Übergangsenergie, die bei etwa 1 eV liegt ( $\Delta E_{\infty, \text{opt}} \cong 1 \text{ eV}$ , vgl. Tab. 1), d. h. die Energielücke  $\Delta E_{\infty}$  zwischen den bindenden und antibindenden MO's hat einen Wert von  $\cong 1 \text{ eV}$ . Aus der Korrelation zwischen der Energie der längstwelligsten Absorptionsbande und der Differenz von anodischem und kathodischem Halbstufenpotential erhalten Dähne und Gürtler [7] für die Energielücke von (1) den annähernd gleichen Wert von 0,9–1,0 eV.

- [6] S. S. Malhotra u. M. C. Whiting, J. Chem. Soc. London **1960**, 3112.
- [7] S. Dähne u. O. Gürtler, J. Prakt. Chem. **315**, 786 (1973).
- [8] R. C. Johnson, in Padé Approximants and their Application, ed. P. R. Graves-Morris, Acad. Press, London 1973, p. 53.