

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 polymethinestrep-
tocyamine 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 λ von der Zahl der Doppelbindungen n durch die Gleichung $\lambda_n(\text{\AA}) = 1000 n + 2242$ 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. Sorenson, J. Amer. Chem. Soc. **87**, 5075 (1965).

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

<i>n</i>	ΔE_n (eV) — 1	ΔE_n (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 Pade
Approximation [8].

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

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



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

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

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 ΔE_{∞} zwischen den bindenden und antibindenden MO's hat einen Wert von $\cong 1 \text{ eV}$. Aus der Korrelation zwischen der Energie der längstwelligen Absorptionsbande und der Differenz von anodischem und kathodischem Halbstufenpotential erhalten Dähne und Gütler [7] für die Energielücke von (1) den annähernd gleichen Wert von $0,9 - 1,0 \text{ eV}$.

- [6] S. S. Malhotra u. M. C. Whiting, J. Chem. Soc. London **1960**, 3112.

- [7] S. Dähne u. O. Gütler, J. Prakt. Chem. **315**, 786 (1973).

- [8] R. C. Johnson, in *Pade Approximants and their Application*, ed. P. R. Graves-Morris, Acad. Press, London 1973, p. 53.