

Anisotrope Fluoreszenz von 4-Isocyanat-4'-dimethylamino-trans-stilben in flüssigen Lösungen*

A. Kawski und M. Alicka

Lumineszenz-Forschungsgruppe, Institut für Physik der Universität Gdańsk, Gdańsk, Polen

Z. Naturforsch. **34a**, 1371–1372 (1979); eingegangen am 17. August 1979

The Anisotropic Fluorescence of 4-isocyanate-4'-dimethylamino-trans-stilbene in Liquid Solutions

In solutions of 4-isocyanate-4'-dimethylamino-trans-stilbene (CDS) in benzene, chlorobenzene, cyclohexane and cyclohexanol at 293 K, the fluorescence is strongly anisotropic. The observed emission anisotropies r (polarization degrees P) of CDS in cyclohexane and cyclohexanol are approximately the same and amount to $r = 0.35$ ($P = 0.45$). This phenomenon is caused by the short lifetime of CDS and processes leading to a very low quantum yield.

In unseren früheren Arbeiten [1, 2] berichteten wir über die Emissionsanisotropie (EA)

$$r = \frac{J_{\parallel} - J_{\perp}}{J_{\parallel} + 2J_{\perp}} = \frac{2P}{3-P}$$

(J_{\parallel} und J_{\perp} die Fluoreszenzintensitäten und P der Polarisationsgrad) von einigen substituierten trans-Stilbenen in Lösungsmitteln unterschiedlicher Viskosität. Dabei wurden in Lösungsmitteln kleiner Viskosität, wie z.B. Benzol, EA-Werte für Diphenylstilben (DPS) 4-Amino-4'-nitrostilben (ANS) und 4-Dimethylamino-4'-nitrostilben (DNS) von 0,056, 0,082 und 0,088 gemessen, was Rotationsrelaxationszeiten der angeregten Moleküle in Benzol von ungefähr 0,12 bis 0,20 ns entspricht. Weitere Untersuchungen an solchen substituierten trans-Stilbenen, wie 4-Isocyanat-4'-dimethylaminostilben (CDS), 4-Isocyanat-4'-methoxystilben (CMS) und 4-Isocyanat-3',4'-dimethoxystilben (CDMS) ergaben interessante neue Ergebnisse.

Die Absorptions- und Fluoreszenzspektren, sowie die mittleren Abklingzeiten τ wurden in der früher beschriebenen Weise gemessen [1]. Die EA des Fluoreszenzlichtes wurde mit einer empfindlichen

neugebauten photoelektrischen Meßeinrichtung nach Bauer [3, 4], mit einem elastooptischen Lichtquarzmodulator, der den polarisierten Anteil des Fluoreszenzlichtes mit der Frequenz 52,4 kHz moduliert, und einem kompensierenden Quarzplattensatz [5, 6], welcher mit einem Schreiber gekoppelt ist, gemessen. Die Ausschlagmethode ist in der Arbeit von Czekalla [7] ausführlich beschrieben. Als Detektor diente ein EMI 6255 B Photoelektronenvervielfacher. Die Fluoreszenzquantenausbeuten Q wurden durch Vergleich mit Chininsulfat in 0,1 N H_2SO_4 ($Q_0 = 0,51$ [8, 9]) als Standard nach Fletcher und Moe [10] bestimmt.

Die Messungen der spektralen Verteilung der Fluoreszenzintensität in Benzol, Chlorobenzol, Cyclohexan und Cyclohexanol ergaben für CMS und CDMS eine starke Abhängigkeit von der erregenden Wellenlänge. Es ändert sich dabei auch die EA mit der Wellenlänge des Fluoreszenzlichtes bei konstanter Fluoreszenz-Erregung. Das Verhalten der Fluoreszenzspektren, sowie der Verlauf der EA des Fluoreszenzlichtes ist das Ergebnis einer Überlagerung von zwei Emissionsbanden verschiede-

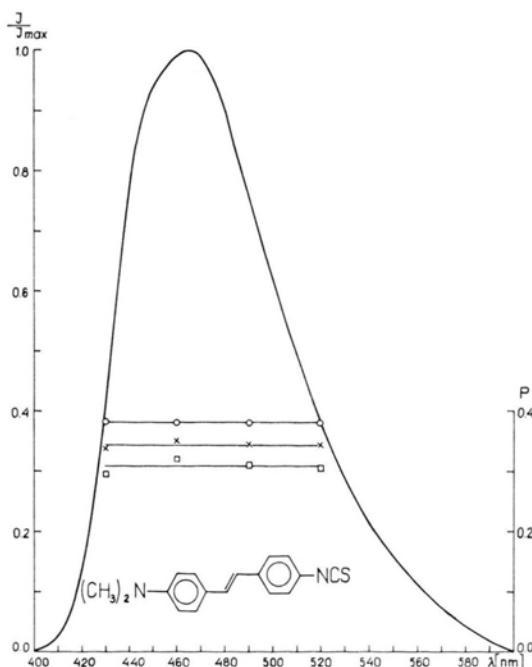


Abb. 1. Fluoreszenzspektrum und Fluoreszenz-Polarisationspektrum von CDS in Benzol. Erregungswellenlänge: ○ 380 nm, × 350 nm, □ 340 nm.

* Diese Arbeit wurde im Rahmen des Forschungsprojektes MR.I.5.2.01 durchgeführt.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. A. Kawski, Uniwersytet Gdańsk, Instytut Fizyki, ul. Wita Stwosza 57, 80-952 Gdańsk, Poland.

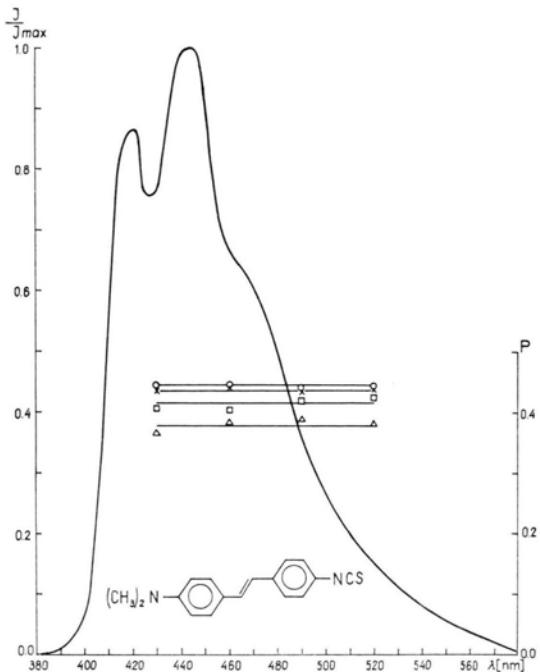


Abb. 2. Fluoreszenzspektrum und Fluoreszenz-Polarisationsspektrum von CDS in Cyklohexan. Erregungswellenlänge: ○ 380 nm, × 350 nm, □ 340 nm, △ 330 nm.

dener Polarisation. Für die Fluoreszenz sind also zwei Lumineszenzzentren verantwortlich. In diesem Falle hat man es vermutlich mit der cis-trans-Umlagerung zu tun, wie sie auch bei 4-Methoxy-4'-nitrostilben beobachtet wurde [11]. Weitere Untersuchungen dieses Problems sind im Gange und werden in Kürze veröffentlicht.

Dagegen beobachtet man für CDS in Benzol, Chlorobenzol und Cyklohexan keine Abhängigkeit

Tabelle 1.

Nr.	Lösungsmittel	Viskosität η [cP] bei 20 °C	r $\lambda_{\text{er}} = 380 \text{ nm}$	P $\lambda_{\text{beob}} = 430 \text{ nm}$	τ [ns]	Q
1.	Benzol	0,652	0,2923	0,3825	0,296	0,0016
2.	Chlorobenzol	0,900	0,3356	0,4310	0,326	0,002
3.	Cyklohexan	1,010	0,3486	0,4453	0,105	0,0017
4.	Cyklohexanol	68	0,3525	0,4495	0,422	0,005

der spektralen Verteilung der Fluoreszenz von der Erregungswellenlänge. Auch die EA innerhalb der Fluoreszenzbande ändert sich nicht (Abb. 1 und 2). Eine kleine Abhängigkeit der spektralen Verteilung wurde nur in Cyklohexanol beobachtet. Am interessantesten ist dabei, daß die EA von CDS in Cyklohexan sehr groß und gleich der EA in Cyklohexanol ist (Tabelle 1).

Die τ -Messungen ergaben sehr kleine Werte (für CDS in Cyklohexan 0,1 ns). Entsprechend klein sind die Quantenausbeuten Q (Tabelle 1). Obwohl die Viskosität beim Übergang vom Cyklohexan ($\eta = 1$ cP) zum Cyklohexanol ($\eta = 68$ cP) sehr stark zunimmt, ändert sich die EA nicht mehr. Das deutet darauf hin, daß das langgestreckte Molekül schon in Cyklohexan eine Rotationsrelaxationszeit vergleichbar mit seiner mittleren Lebensdauer hat. Ähnliches Verhalten wurde auch von Liptay und Mitarbeitern [12] am 4,4-Bis-(dimethylamino)-benzophenon in Äthanol beobachtet.

- [1] A. Kawski, J. Kamiński u. J. Kukielski, Z. Naturforsch. **34a**, 702 (1979).
- [2] A. Kawski, J. Kukielski u. J. Kamiński, Z. Naturforsch. **34a**, 1066 (1979).
- [3] R. K. Bauer, J. Phys. E. Sc. Instrum. **3**, 965 (1970).
- [4] R. K. Bauer, A. Kowalczyk, A. Balter, H. Cherek u. W. Roguski, Optica Applicata **5**, 43 (1975).
- [5] A. Kawski, Optik **16**, 412 (1959).
- [6] A. Kawski u. A. Skwierz, Optik **18**, 234 (1961).
- [7] J. Czekalla, Z. Elektrochem. **64**, 1221 (1960).
- [8] W. H. Melhuish, J. physic. Chem. **64**, 762 (1960).
- [9] J. W. Eastman, Photochem. Photobiol. **6**, 55 (1967).
- [10] A. N. Fletcher u. J. Moe, Spectrosc. **23**, 221 (1967).
- [11] M. N. Pisanias u. D. Schulte-Frohlinde, Ber. Bunsenges. **79**, 662 (1975).
- [12] W. Liptay, H. J. Schumann u. F. Petzke, Chem. Phys. Letters **39**, 427 (1976).