

## 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. **34 a**, 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  $(1000 \pm 50) \text{ Å}$  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  $\lambda_n(\text{Å}) = 1000 n + 2242$  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>	$\Delta E_n(\text{eV}) - \mathbf{1}$	$\Delta E_n(\text{eV}) - \mathbf{2}$	
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

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

Mit Hilfe der Padé-Approximation [8] führt jedoch eine Extrapolation für  $n \rightarrow \infty$  sowohl für (1) wie für (2) zu einer endlichen Übergangsentnergie, die bei etwa 1 eV liegt ( $\Delta E_{\infty, \text{opt}} \approx 1 \text{ eV}$ , vgl. Tab. 1), d. h. die Energielücke  $\Delta E_\infty$  zwischen den bindenden und antibindenden MO's hat einen Wert von  $\approx 1 \text{ eV}$ . Aus der Korrelation zwischen der Energie der längstwelligen 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 Pade Approximants and their Application, ed. P. R. Graves-Morris, Acad. Press, London 1973, p. 53.

Nachdruck — auch auszugsweise — nur mit schriftlicher Genehmigung des Verlages gestattet

Verantwortlich für den Inhalt: A. KLEMM

Satz und Druck: Konrad Triltsch, Würzburg



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.