

Über die Anisotrope Fluoreszenz von donator-substituierten 4-Isocyanat-trans-stilbenen in Lösungsmitteln kleiner Viskosität *

A. Kawski und M. Alicka

Lumineszenzforschungsgruppe, Institut für Physik der Universität Gdańsk, Gdańsk, Polen

Z. Naturforsch. 35 a, 775–776 (1980);
eingegangen am 5. Mai 1980

On the Anisotropic Fluorescence of donor substituted 4-isocyanate-trans-stilbene in solvents of low viscosity

In solutions of 4-isocyanate-4'-dimethylamino-trans-stilbene (CDS), 4-isocyanate-4'-methoxy-trans-stilbene (CMS) and 4-isocyanate-3',4'-dimethoxy-trans-stilbene (CDMS) in benzene, chlorobenzene, cyclohexane and cyclohexanol at 293 K, the fluorescence is strongly anisotropic. The emission anisotropies and the lifetimes of these substances were measured. The great emission anisotropy of CDS, CMS and CDMS in solvents of low viscosity is caused by a very short lifetime.

Wird eine Gesamtheit isotrop verteilter Lumineszenzmoleküle (LM) in einer Lösung mit linear polarisiertem Licht im Bereich des längstwelligen Absorptionsgebietes angeregt, so beobachtet man eine ausgeprägte anisotrope Fluoreszenz, wenn alle Depolarisationseffekte zu vernachlässigen sind. Die beobachtete Fluoreszenzanisotropie (FA) r kommt dem theoretischen Wert $r_0 = 0,4$ sehr nahe. Ob die Vorzugsrichtung der Übergangsmomente der LM

* 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.

Tabelle 1.

Nr.	Lösungs-mittel	Visko-sität bei 293 K $\eta \times 10^3$ (Nm ⁻² s)	CDS			CMS			CDMS		
			r	p	τ_F ^a (ps)	r	p	τ_F ^a (ps)	r	p	τ_F ^a (ps)
			$\lambda_{er} = 380$ nm	$\lambda_{er} =$ $\lambda_{beob} = 430$ nm	365 nm	$\lambda_{er} = 360$ nm	$\lambda_{er} =$ $\lambda_{beob} = 390$ nm	365 nm	$\lambda_{er} = 360$ nm	$\lambda_{er} =$ $\lambda_{beob} = 390$ nm	365 nm
1	Benzol	0,652	0,2923	0,3852	16	0,2594	0,3444	87	0,1562	0,2174	96
2	Chlorobenzol	0,900	0,3356	0,4310	^b	0,3535	0,4506	^b	0,3641	0,4620	^b
3	Cyklohexan	1,010	0,3486	0,4453	13	0,3778	0,4766	^b	0,3705	0,4689	140
4	Cyklohexanol	61,92	0,3525	0,4495	10	0,3446	0,4409	310	0,3335	0,4280	1000

^a Genauigkeit für $\tau_F \pm 10$ ps (siehe [7]).

^b Nicht meßbar; τ_F unter 10 ps.

während der Fluoreszenzabklingdauer beibehalten bleibt, hängt von der Art des LM selbst ab und davon, ob das Lösungsmittel für dieses LM als hinreichend zäh zu betrachten ist [1].

Schon Wawilow und Lewschin [2] beobachteten eine starke FA des schwach fluoreszierenden Erythrosins in Wasser ($r = 0,238$). Für diesen Farbstoff fand Perrin [3] mit seiner indirekten Methode eine sehr kurze Fluoreszenzabklingzeit $\tau_F = 48$ ps.

Ein ähnliches Verhalten wurde letztens von Liptay und Mitarbeitern [4] am 4,4-Bis-(dimethylamino)-benzophenon in Äthanol und von uns [5] am 4-Isocyanat-4'-dimethylamino-trans-stilben in Benzol, Chlorobenzol und Cyklohexan beobachtet.

Im folgenden werden kurz die Ergebnisse vor Untersuchungen der FA (r) und der mittleren Abklingzeiten (τ_F) für 4-Isocyanat-4'-dimethylamino-trans-stilben (CDS), 4-Isocyanat-4'-methoxy-trans-stilben (CMS) und 4-Isocyanat-3',4'-dimethoxy-trans-stilben (CDMS) in Benzol, Chlorobenzol, Cyklohexan und Cyklohexanol mitgeteilt und diskutiert. Die untersuchten Substanzen sind stark polar und das Übergangsmoment liegt in der Längsrichtung des Moleküls [6].

Man muß beachten, daß bei den untersuchten substituierten Stilbenen außer der photochemischen trans-cis-Umlagerung eine weitere chemische Reaktion ablaufen kann, z. B. die Addition von Wasser an die sehr reaktive Isocyanat-Gruppe. In diesem Fall leuchtet die trans-Form (meistens eine kürzere τ_F -Komponente) und das neu entstandene Produkt. Das äußert sich in einer starken Abhängigkeit der spektralen Verteilung der Fluoreszenzintensität von

der erregenden Wellenlänge. Bei gewissen Wellenlängen wird dann eine duale Fluoreszenz beobachtet. Schon früher haben wir festgestellt, daß im Falle von CDS die gemessenen Abklingzeiten τ_F für einige Tage alte Lösungen viel zu große τ_F -Werte ergaben (siehe [5]).

In dieser Arbeit wurden die r - und τ_F -Messungen sofort nach Herstellung der Lösungen in völliger

Dunkelheit durchgeführt. So erhaltene mittlere Werte von r und τ_F für CDS, CMS und CDMS in vier Lösungsmitteln sind in Tab. 1 zusammengestellt.

In allen Fällen wird eine starke FA beobachtet. Es besteht kein eindeutiger Zusammenhang zwischen FA und Lösungsmittelviskosität, was durch eine Lösungsmittelabhängigkeit der Fluoreszenzabklingzeit erklärt werden kann.

- [1] Th. Förster, Fluoreszenz Organischer Verbindungen, Vandenhoeck u. Ruprecht, Göttingen 1951.
- [2] S. I. Wawilow u. W. L. Lewschin, Z. Physik **16**, 135 (1923).
- [3] F. Perrin, Ann. Physique Paris **12**, 169 (1929).
- [4] W. Liptay, H. J. Schumann u. F. Petzke, Chem. Phys. Letters, **39**, 427 (1976).
- [5] A. Kawski u. M. Alicka, Z. Naturforsch. **34a**, 1371 (1979).
- [6] In Vorbereitung.
- [7] M. Alicka, R. K. Bauer u. A. Kawski, Z. Naturforsch. **35a** (1980), im Druck.