

## Einfluss der Donator-Akzeptor-Wechselwirkung bei Stilbenen auf die Polarität im ersten angeregten Singulettzustand \*

I. Gryczyński, D. Gloya \*\* und A. Kawski

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

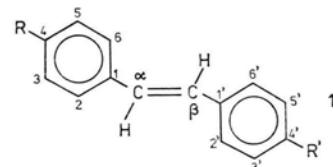
Z. Naturforsch. 35a, 777–778 (1980);  
received May 5, 1980

*The Influence of Donor-Acceptor-Interaction in Stilbenes on the Polarity in the First Excited Singlet State*

The electric dipole moments of some substituted stilbenes in the ground ( $\mu_g$ ) and the first excited singlet state ( $\mu_e$ ) have been determined and discussed in regard of the donor-acceptor-interactions. A linear correlation between the Hammett  $\sigma_p$ -constants and the values of  $\mu_g$ ,  $\mu_e$  and  $\Delta\mu = \mu_e - \mu_g$  for different substituted stilbenes was found.

Stilben und seine substituierten Derivate zeigen neben der photochemischen cis-trans-Isomerisierung [1, 2] auch besonders interessante Lumineszenzeigenschaften [3]. Bei verhältnismäßig großen Fluoreszenzquantenausbeuten sind die mittleren Lebenszeiten des emittierenden Zustandes sehr kurz, nicht selten um 100 ps [3, 4]. Bei der relativ langgestreckten Molekülgestalt wird die Rotationsrelaxa-

tionszeit des Moleküls bereits in vielen Lösungsmitteln kleiner Viskosität vergleichbar mit der mittleren Lebenszeit im ersten angeregten Singulettzustand. Das führt zu einer großen Fluoreszenzanisotropie in diesen Lösungsmitteln [5]. Das Verständnis und die theoretische Beschreibung der Relaxationsprozesse dieser Moleküle wird dadurch erleichtert, daß das elektrische Übergangsmoment in para-substituierten Stilbenen in Richtung der Molekülhauptachse liegt [6]. Die Größe der Ladungsverschiebung und damit die Veränderung des elektrischen Dipolmomentes im Verhältnis zum unsubstituierten Stilben hängt bei 4,4'-disubstituierten Stilbenen **1** von den Elektronendonator-Akzeptor-Eigenschaften der Substituenten ab [7].



<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopische Untersuchungen einer Reihe von 4'-substituierten 4-Dimethylamino-trans-stilbenen (u. a. **1b**, **1g**–**1k**) zeigten, daß die durch den 4'-Substituenten hervorgerufenen relativ großen Änderungen der Elektronendichte im Stilbengerüst vorwiegend auf elektronische Wechselwirkungen des Substituenten mit dem  $\pi$ -Elektronensystem des Stilbens zurückzuführen sind und elektrostatische Substituentenwirkungen kaum eine Rolle spielen [8]. Dipolmoment der 4'-akzeptor-substituierten 4-Dimethylamino-stilbene **1** und Parameter

\* Diese Arbeit ist im Rahmen des Forschungsprojektes MR.I.5.2.01 durchgeführt worden.

\*\* Ständige Adresse: Wissenschaftsbereich Organische Chemie, Sektion Chemie der Humboldt-Universität Berlin, DDR-104 Berlin.

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

Tabelle 1.

Nr.	R	R'	$\alpha$ (Å)	$m_1$ (kK)	$m_2$ (kK)	$\mu_g$ ** (D)	$\mu_e$ (D)	$\Delta\mu$ (D)	$\sigma_p$
<b>1a</b>	H	Ph <sub>2</sub> PO	8.0	400	1100	4.0	8.5	4.5	—
<b>1b</b> *	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Ph <sub>2</sub> PO	8.5	2600	5700	7.5	20.1	12.6	+0.51
<b>1d</b>	OCH <sub>3</sub>	Ph <sub>2</sub> PO	8.5	2350	4900	6.6	18.6	12.0	—
<b>1l</b> *	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	8.5	4100	7800	7.2	23.1	15.9	+0.778
<b>1g</b> *	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CN	8.3	4000	7700	6.95	22.3	15.3	+0.66
<b>1h</b> *	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Br	8.0	1800	3900	5.6	15.2	9.6	+0.23
<b>1i</b>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Cl	7.8	1450	3400	5.6	13.9	8.3	+0.22
<b>1j</b>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	F	7.5	1500	3550	5.4	13.4	8.0	+0.06
<b>1k</b>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	OCH <sub>3</sub>	8.5	650	1500	4.1	10.3	6.2	-0.27

\* Daten nach [11];

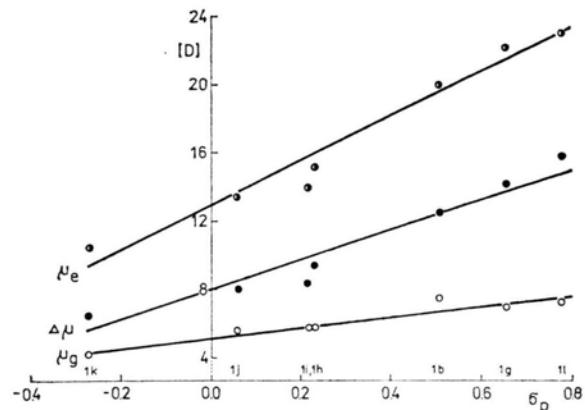
\*\* 1 Debye = 3,33  $\times 10^{-30}$  A·s·m.

der chemischen Reaktivität sollten deshalb miteinander in enger Beziehung stehen. In beiden Fällen ist die Elektronendichte wesentlich. Dabei bewirkt der Akzeptor  $R'$  im Grundzustand vor allem eine Ladungsverschiebung in den Positionen  $\infty$ ,  $1'$ ,  $3'$  ( $5'$ ) und  $4'$  [8, 9].

Der Einfluß der Donator-Akzeptor-Wechselwirkung der Substituenten in **1** auf die elektrischen Eigenschaften im niedrigsten angeregten Singulettzustand wird in dieser Arbeit geprüft \*. Die Tab. 1 enthält die elektrischen Dipolmomente, bestimmt aus der solvatochromen Bandenverschiebung der Absorption und Fluoreszenz analog [11], sowie den Onsager-Wechselwirkungsradius  $\alpha$  und die aus den Absorptions- und Fluoreszenzbandenverschiebungen erhaltenen  $m_1$ - und  $m_2$ -Parameter, die zur Berechnung der Dipolmomente  $\mu_g$  und  $\mu_e$  verwendet wurden. Daneben sind für die  $4'$ -substituierten 4-Dimethylamino-stilbene die  $\sigma_p$ -Konstanten nach Hammett [12, 13] angeführt, die die gesamte elektronische Wechselwirkung des  $4'$ -ständigen Substituenten auf das übrige  $\pi$ -System im Grundzustand ausdrücken.

\* Darstellung der  $P(0)$ -substituierten Vertreter siehe [10].

- [1] H. Görner u. D. Schulte-Frohlinde, *J. physic. Chem.* **82**, 2653 (1978) und *Bunsengesellschaft physik. Chem.* **81**, 712 (1977).
- [2] D. J. S. Birch u. J. B. Birks, *Chem. Phys. Letters* **38**, 432 (1976) und J. B. Birks, ebenda **38**, 437 (1976).
- [3] J. L. Chalton u. J. Saltiel, *J. physic. Chem.* **81**, 1940 (1977).
- [4] D. Gloyna, A. Kawski u. I. Gryczyński, in Vorbereitung.
- [5] A. Kawski, J. Kamiński u. J. Kukielski, *Z. Naturforsch.* **34a**, 702, 1066 (1979) und A. Kawski, J. Kukielski, P. Bałuk u. M. Lenczewska, ebenda **35a**, 466 (1980).
- [6] W. Liptay, *Dipole Moments and Polarizabilities of Molecules in Excited Electronic States, in Excited States*, **1**, 129 (1974), Acad. Press Inc.
- [7] K. B. Everard u. L. E. Sutton, *J. Chem. Soc. London* **1951**, 2816, 2818, 2821, 2826.
- [8] W. Spilski, I. Grohmann, H. Köppel, W. Wegner, D. Gloyna, K.-D. Schleinitz u. R. Radeglia, *J. prakt. Chem.* **320**, 922 (1978).
- [9] L. Klasinc u. H. Güsten, *Mh. Chem.* **99**, 616 (1968).
- [10] D. Gloyna, L. Alder, H.-C. Henning, H. Köppel, M. Siegmund u. K.-D. Schleinitz, *J. prakt. Chem.*, im Druck.
- [11] A. Kawski, I. Gryczyński, Ch. Jung u. K.-H. Heckner, *Z. Naturforsch.* **32a**, 420 (1977).
- [12] H. C. Brown u. Y. Okamoto, *J. Amer. Chem. Soc.* **80**, 4979 (1958).
- [13] L. P. Hammett, *Physikalische Organische Chemie*, Akademie-Verlag, Berlin 1976.



Mit steigenden Elektronenakzeptor-Eigenschaften von  $R'$  vergrößert sich bei gleichem Donator-Substituenten ( $-N(CH_3)_2$ ) erwartungsgemäß sowohl  $\mu_g$  als auch  $\mu_e$ . Dabei zeigt sich, daß die Differenz der Dipolmomente des Anregungs- und Grundzustandes  $\Delta\mu$  ebenfalls eine Funktion der Akzeptorstärke ist (Abbildung 1). Bei Verwendung der  $\sigma_p$ -Werte erhält man für  $\mu_g$ ,  $\mu_e$  und  $\Delta\mu$  befriedigende Linear-korrelationen:  $\mu_g = 3,17 \sigma_p + 5,05$  (Korrelationskoeffizient  $r = 0,946$ );  $\mu_e = 13,29 \sigma_p + 12,72$  ( $r = 0,979$ );  $\Delta\mu = 10,10 \sigma_p + 7,67$  ( $r = 0,966$ ).