

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

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

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

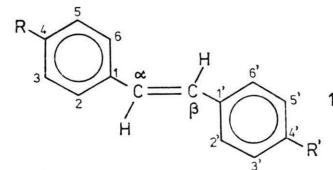
Z. Naturforsch. 35a, 777–778 (1980);  
received May 5, 1980

*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].



1H- und  $^{13}\text{C}$ -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. Kawska, 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>1 a</b>	H	Ph <sub>2</sub> PO	8.0	400	1100	4.0	8.5	4.5	—
<b>1 b *</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>1 d</b>	OCH <sub>3</sub>	Ph <sub>2</sub> PO	8.5	2350	4900	6.6	18.6	12.0	—
<b>1 l * 1 f *</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>1 g *</b>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CN	8.3	4000	7700	6.95	22.3	15.3	+0.66
<b>1 h *</b>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Br	8.0	1800	3900	5.6	15.2	9.6	+0.23
<b>1 i</b>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Cl	7.8	1450	3400	5.6	13.9	8.3	+0.22
<b>1 j</b>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	F	7.5	1500	3550	5.4	13.4	8.0	+0.06
<b>1 k</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.

0340-4811 / 80 / 0700-0777 \$ 01.00/0. — Please order a reprint rather than making your own copy.



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.

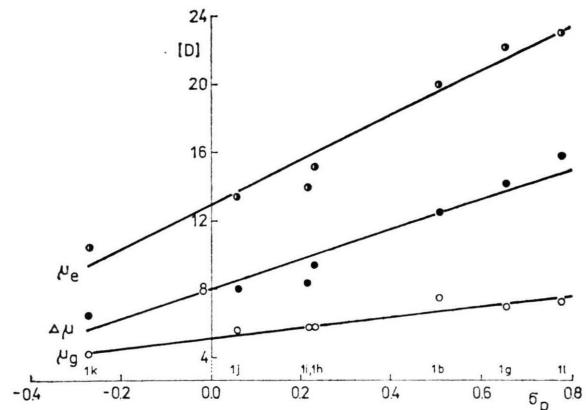
On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

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  $\alpha$ , 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 Ber. 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. Kukiełski, Z. Naturforsch. **34a**, 702, 1066 (1979) und A. Kawski, J. Kukiełski, 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.-G. 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  $r = 0,946$ );  $\mu_e = 13,29 \sigma_p + 12,72$  ( $r = 0,979$ );  $\Delta\mu = 10,10 \sigma_p + 7,67$  ( $r = 0,966$ ).