

# Einfluß von Substituenten auf die Fluoreszenzquantenausbeute bei Donator-Akzeptor-substituierten trans-Stilbenen\*

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

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

Z. Naturforsch. 35a, 1192–1196 (1980); eingegangen am 18. Juli 1980

*Influence of Substituents on Fluorescence Quantum Yields of Donor-Acceptor-Substituted-trans-Stilbenes*

For 4'-acceptor substituted 4-dimethylaminostilbenes **1** the fluorescence quantum yield  $\varphi_f$  increases in *n*-heptane and toluene with decreasing acceptor interaction (i.e. with decreasing polarity in the  $S_1$ -state). At the same time, the lifetimes  $\tau_f^w$  change with  $\varphi_f$  so that  $k_f^n$  remains approximately constant. Changes in  $\varphi_f$  for compounds **1** result from a strong change of the rate constant  $k_{tp}$  of radiationless deactivation. This is interpreted in terms of the decreased stabilization of the  $S_1$ -state occurring with the increase in the polarity of the investigated compounds in non-polar solvents, and remains in good agreement with the calculations carried out previously.

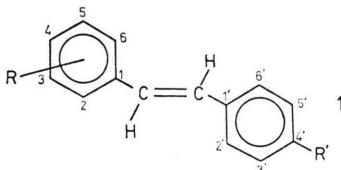
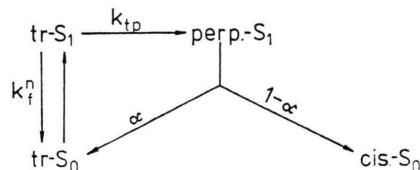
## 1. Einleitung

Die Deaktivierung photoangeregter Zustände in kondensierter Phase wird gleichermaßen durch stereoelektronische Faktoren des Lösungsmittels (LM) wie des gelösten Moleküls (GM) selbst bestimmt. Eine Veränderung von jedem der beiden beeinflußt im allgemeinen die Elementarprozesse der Deaktivierung des weitgehend relaxierten ersten Singulettzustandes ( $S_1$ ) der GM verschieden stark. Dabei wird besonders der Zusammenhang zwischen Lösungsmittel-Substrat-Wechselwirkung und strahlungslosen Elementarprozessen (IC, ISC) bisher nur lückenhaft verstanden [1]. Ansätze einer theoretischen Fundierung einzelner experimenteller Beobachtungen sind erst in jüngster Zeit bekannt geworden [2].

In dieser Arbeit wird die Deaktivierung von  $S_1$  eines im Grundzustand systematisch abgewandelten

GM **1** in unpolaren LM bei Raumtemperatur experimentell untersucht durch Verfolgung des radiativen Elementarprozesses.

Der relaxierte, nur wenig verdrillte  $S_1$ -Zustand der Donator-Akzeptor-substituierten Stilbene **1**, der dem  $(^1B_u^*)$ -Zustand (nach Birks [3]) des trans-Stilbens entspricht, deaktiviert in *n*-Heptan und Toluol im wesentlichen nur durch Fluoreszenz ( $k_f^n$ ) und einen strahlungslosen Prozeß ( $k_{tp}$ ), wie die Analyse der Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenzquantenausbeute  $\varphi_f$  ergibt [4]. Dieser zweite, strahlungslose Prozeß wird bei **1** einer Verdrillung des fluoreszierenden  $S_1$ -Zustandes in einen verdrillten, nicht fluoreszierenden  $S_1$ -Zustand zugeordnet, der dem von Birks so bezeichneten perp. $(^1A_g^*)$ -Zustand des trans-Stilbens entspricht. Aus perp.- $S_1$  verläuft dann der nächste Schritt der photochemischen trans  $\rightarrow$  cis-Isomerisierung.



\* 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.

Im folgenden wird der Einfluß der Substituenten R und R' auf  $\varphi_f$ ,  $k_f^n$  und  $k_{tp}$  diskutiert.

## 2. Experimentelles

Die Darstellung der P(0)-substituierten Verbindung **1** ist in [5] angegeben. Die übrigen, bereits auf anderen Wegen dargestellten Verbindungen wur-

0340-4811 / 80 / 1100-1192 \$ 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.

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.

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.

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.

den mit Hilfe der Wittig-Reaktion aus den R'-substituierten Benzaldehyden und (4-Dimethylaminobenzyl)-triphenylphosphonium-jodid hergestellt [6]. Die verwendeten Lösungsmittel waren von Uvasol-Qualität.

Die Fluoreszenzquantenausbeuten  $\varphi_f$  wurden in einer Eigenbauapparatur unter  $45^\circ$ -Anregung in einer 0,1 cm-Küvette an nicht entgasten Proben bei einer definierten Temperatur relativ zu einer Standardsubstanz bestimmt nach [1, 7]:

$$\varphi_f^P = \varphi_f^S \frac{\int_0^\infty J_f^P(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}}{\int_0^\infty J_f^S(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}} \frac{1 - 10^{-E^S}}{1 - 10^{-E^P}} \left( \frac{n^P}{n^S} \right)^2. \quad (1)$$

Aus der Temperaturabhängigkeit von  $\varphi_f$  (Linearregression der Funktion  $\ln(1/\varphi_f - 1) = aT^{-1} + b$  [4]) wurden dann ausgeglichene Werte für  $20^\circ\text{C}$  erhalten (siehe Tabelle 1). Die Bestimmung der Integrale in (1) erfolgte durch Auszählen der Flächen unterhalb der korrigierten Spektren. Als Standard diente Chininsulfat in 0,1 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\varphi_f^S = 0,55$  bei  $25^\circ\text{C}$  [8, 9]). Die Anregung von Probe (P) und Standard (S) erfolgte generell bei 330 nm unter identischen Bedingungen bei Probenextinktionen  $E^P$  von maximal 0,09. Die Halbbandbreite des Anregungslichtes betrug 2–6 nm. Der Einfluß der Bandbreite [10, 11] auf den numerischen Wert von  $\varphi_f$  wurde

aus dem Profil der Absorptionsbanden für **1** als vernachlässigbar betrachtet. Der Einfluß der Fluoreszenzanisotropie, die die Proben in fluider Lösung bei Raumtemperatur zeigen [12], auf den Meßfehler in  $\varphi_f$  wurde zu maximal  $\pm 5\%$  abgeschätzt und ebenfalls vernachlässigt.

Die mittleren wahren Lebenszeiten  $\tau_f^W$  wurden mit einem Phasenfluorimeter [13] in nicht entgasten Proben bei  $(20 \pm 0,5)^\circ\text{C}$  und einer Konzentration von  $3 \cdot 10^{-5}$ – $3 \cdot 10^{-4}$  M gemessen. Die Anregungswellenlänge von 333 nm wurde mittels Interferenzfilter (Halbbandbreite  $\Delta\tilde{\nu}_{1/2} = 17$  nm) ausgesondert, in Verbindung mit Glasfilter zur Unterdrückung der Nebenmaxima und Verminderung der Durchlässigkeit im Gebiet um 366 nm (Hg-Höchstdruckbrenner). Zur Beobachtung der Emission dienten bei 405 nm und 436 nm Interferenzfilter mit  $\Delta\tilde{\nu}_{1/2}$  von ca. 45 nm, ab 510 nm das Steilkanten-Glasfilter  $\odot C$  18.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

Wie Tab. 1 zeigt, steigt bei den 4'-Akzeptor-substituierten 4-Dimethylaminostilbenen **1** die Fluoreszenzquantenausbeute  $\varphi_f$  in den unpolaren LM n-Heptan und Toluol mit abnehmender Akzeptorwirkung des Substituenten R', also in der Reihe **1g**, **1b**, **1h**–**1k**. Die Auftragung  $\ln \varphi_f^{-1}$  gegen die Hammettschen  $\sigma_P$ -Konstanten [14] des Akzeptors

Tab. 1. Fluoreszenzquantenausbeuten  $\varphi_f^a$ , wahre Fluoreszenzlebenszeiten  $\tau_f^W$  (in  $10^{-12}$  s)<sup>b</sup> sowie Geschwindigkeitskonstanten (in  $10^8$  s<sup>-1</sup>) der Fluoreszenz  $k_f^n$  und der strahlungsgenossenen Deaktivierung  $k_{tp}$  für trans-Stilbene **1** unter aeroben Bedingungen bei  $20^\circ\text{C}$ .

Nr.	R <sup>c</sup>	R' <sup>c</sup>	n-Heptan				Toluol			
			$\varphi_f$	$\tau_f^W$	$k_f^n$	$k_{tp}$	$\varphi_f$	$\tau_f^W$	$k_f^n$	$k_{tp}$
<b>1a</b>	H	Ph <sub>2</sub> P(O)	0,112	40	30,3 $\pm$ 10,2	240	0,054 <sup>d</sup>	40	14,6 $\pm$ 4,9	256
<b>1b</b>	4-NMe <sub>2</sub>	Ph <sub>2</sub> P(O)	0,073	160	4,6 $\pm$ 1,0	58	0,069 <sup>d</sup>	150	4,7 $\pm$ 1,0	63
<b>1c</b>	3-NMe <sub>2</sub>	Ph <sub>2</sub> P(O)	0,398	6060	0,65 $\pm$ 0,1	1	0,190 <sup>d</sup>	9200 <sup>d</sup>	0,21 $\pm$ 0,04	1
<b>1d</b>	4-OCH <sub>3</sub>	Ph <sub>2</sub> P(O)	0,053	80	6,4 $\pm$ 1,5	114	0,027 <sup>d</sup>	70	3,7 $\pm$ 0,9	133
<b>1e</b>	3-OCH <sub>3</sub>	Ph <sub>2</sub> P(O)	0,266	470	5,7 $\pm$ 1,1	16	0,288 <sup>d</sup>	500 <sup>d</sup>	5,8 $\pm$ 1,6	14
<b>1f</b>	2-OCH <sub>3</sub>	Ph <sub>2</sub> P(O)	0,108	140	7,5 $\pm$ 1,6	62	0,118 <sup>d</sup>	150	7,7 $\pm$ 1,6	58
<b>1g</b>	4-NMe <sub>2</sub>	CN	0,055	130	4,2 $\pm$ 0,9	72	0,061	100	6,3 $\pm$ 1,4	97
<b>1h</b>	4-NMe <sub>2</sub>	Br	0,162	180	9,2 $\pm$ 1,9	48	0,120	120	9,6 $\pm$ 2,1	70
<b>1i</b>	4-NMe <sub>2</sub>	Cl	0,190	250	7,5 $\pm$ 1,6	32	0,127	170	7,3 $\pm$ 1,5	50
<b>1j</b>	4-NMe <sub>2</sub>	F	0,357	400	8,9 $\pm$ 1,8	16	0,163 <sup>e</sup>	350	4,9 $\pm$ 1,0 <sup>f</sup>	25
<b>1k</b>	4-NMe <sub>2</sub>	OCH <sub>3</sub>	0,668	980	6,8 $\pm$ 1,4	3	0,318	800	4,0 $\pm$ 0,8	9

<sup>a</sup> geschätzter Fehler  $\pm 20\%$ . <sup>b</sup> Fehler bei 3 Einzelmessungen gleicher Genauigkeit  $\pm 10$  ps. <sup>c</sup> Me=CH<sub>3</sub>, Ph=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. <sup>d</sup> Entnommen aus [16]; dort  $\tau_f^W$  mittels Einzelphotonenzählung bestimmt, Fehler  $\pm 100$  ps;  $\varphi_f$  nur in Toluol für  $20^\circ\text{C}$  ausgeglichen. <sup>e</sup> Meßwert für  $22^\circ\text{C}$ . <sup>f</sup> Berechnet mit einem geschätzten Wert für  $\varphi_f$  bei  $20^\circ\text{C}$ , der aus dem Meßwert unter Annahme einer Temperaturabhängigkeit von  $-1,9\%$  grad<sup>-1</sup> im Bereich  $20$ – $25^\circ\text{C}$  (wie bei **1h** und **1i** beobachtet) gewonnen wurde.

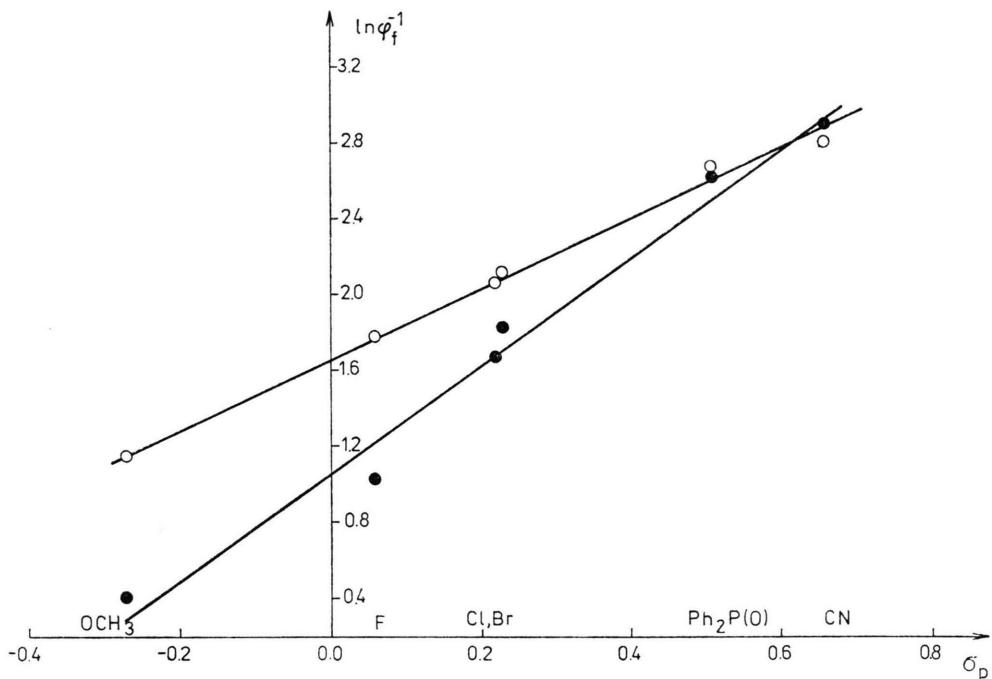


Abb. 1. Abhängigkeit der Fluoreszenzquantenausbeute  $\varphi_f$  von den Hammettschen  $\sigma_p$ -Konstanten des Akzeptors R' für die 4'-akzeptor-substituierten 4-Dimethylamino-stilbene **1** in Toluol (○) und n-Heptan (●) bei 20 °C. Regressionskoefizienten für  $y = ax + b$ : in Toluol  $a = 1,836 \pm 0,079$ ,  $b = 1,661 \pm 0,030$ ,  $r = 0,9963$ ; in n-Heptan  $a = 2,837 \pm 0,101$ ,  $b = 1,066 \pm 0,073$ ,  $r = 0,9911$ .

ergibt in beiden Lösungsmitteln eine befriedigende lineare Korrelation \* (siehe Abbildung 1).

In gleicher Weise korreliert für diese dimethylamino-substituierten Verbindungen **1** das Dipolmoment  $\mu_e$  im  $S_1$ -Zustand mit  $\sigma_p$  [15], so daß sich die größte Quantenausbeute  $\varphi_f$  für die Verbindung mit der geringsten Polarität in  $S_1$  ergibt. Dabei ist die Substituentenabhängigkeit im etwas polaren Toluol weniger stark ausgeprägt als in n-Heptan. Die größten Unterschiede in  $\varphi_f$  treten bei den weniger polaren Verbindungen (**1 k**, **1 j**) auf, während für die polaren (**1 g**, **1 b**) die Quantenausbeuten in Heptan und Toluol annähernd gleich sind \*\*.

Diese Substituentenabhängigkeit für  $\varphi_f$  kann – bei Annahme nur zweier deaktivierender Pro-

\* Zum Problem Anwendung von LFE-Beziehungen auf die Lumineszenz organischer Verbindungen siehe [18, 19]; dort weitere Literatur.

\*\* Die mit einer Ausnahme bei **1 c** sehr kurzen Lebenszeiten  $\tau_f^w$  lassen eine wesentliche Verfälschung von  $\varphi_f$  infolge dynamischer Löschtung des  $S_1$  durch gelöstes O<sub>2</sub> nicht erwarten. Eine Überprüfung bei **1 a**, **1 b** und **1 d–1 f** ergab in Toluol und in CH<sub>3</sub>CN [17]  $1,00 \leq \varphi_f^\circ / \varphi_f \leq 1,04$  in Abhängigkeit von  $\tau_f^w$  ( $\varphi_f^\circ$  Quantenausbeute in O<sub>2</sub>-freier Lösung).

zesse aus  $t_r$ -S<sub>1</sub> heraus – durch eine Änderung von  $k_f^n$  und/oder  $k_{tp}$  bedingt sein:

$$\varphi_f = \frac{k_f^n}{k_f^n + k_{tp}} = k_f^n \cdot \tau_f^w. \quad (2)$$

Die Fluoreszenzlebenszeiten  $\tau_f^w$  für die sechs 4-Dimethylamino-substituierten Verbindungen zeigen in n-Heptan und Toluol eine gleichsinnige Abhängigkeit vom Akzeptor R' wie die Quantenausbeuten  $\varphi_f$  (siehe Tab. 1), so daß sich die Fluoreszenzgeschwindigkeitskonstanten  $k_f^n$  in beiden Lösungsmitteln untereinander maximal um den Faktor 2,4 unterscheiden. Sie sind größtmäßig vergleichbar mit den Werten anderer Donator-Akzeptor-substituierter trans-Stilbene, z. B. 4-Methoxy-4'-cyano-stilben ( $k_f^n = 2,6 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$  [20]), sowie mit  $k_f^n$  des unsubstituierten trans-Stilbens selbst ( $k_f^n = 6 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$  [21]). Eine vergleichbare Abhängigkeit der Konstante  $k_f^n$  von der Polarität des GM (**1 b**, **1 g** – **1 k**) wird in Toluol nicht gefunden. In n-Heptan scheint  $k_f^n$  mit steigender Polarität von GM leicht zu fallen (Ausnahme bei **1 k**), doch müssen Untersuchungen in weiteren LM noch zeigen, inwieweit diese Beobachtung ver-

allgemeinert werden kann. Die Fluoreszenz einer gegebenen Verbindung hängt in komplizierter Weise von Geometrieänderungen [22], von  $S_1-T_1$ -Energiegap und Elektronendelokalisierung in tief liegenden angeregten Singulett-Zuständen ab [23, 24]. Aus (2) folgt

$$k_{tp} = k_f^n (1/\varphi_f - 1). \quad (3)$$

Die Auftragung von  $k_{tp}$  gegen die Polarität von GM – ausgedrückt durch  $\sigma_p^P$  – zeigt (siehe Abb. 2), daß die Substituentenabhängigkeit von  $\varphi_f$  in beiden LM in erster Linie durch Änderungen von  $k_{tp}$  bedingt ist. Damit verhalten sich die im Anregungszustand konformativ beweglichen Stilbene **1** anders als z. B. monosubstituierte Naphthalinderivate. Lenz, Blume und Schulte-Frohlinde fanden bei dieser Substanzklasse einen starken und gleichsinnigen Einfluß der Substituenten auf  $k_f^n$  und die Konstante der strahlungslosen Deaktivierung  $k_d$  \*\*\* derart, daß  $k_d/k_f^n$  annähernd konstant bleibt [25]. Im Vergleich zu den großen Änderungen im strahlungslosen Übergang  $k_{tp}$  ist bei **1**  $k_f^n$  näherungsweise konstant.

\*\*\* In  $k_d$  sind hier IC- und ISC-Anteil zusammengefaßt.

Bei der am wenigsten polaren Verbindung **1k** liegen  $k_{tp}$  und  $k_f^n$  in der gleichen Größenordnung. Mit steigender Polarität von GM steigt  $k_{tp}$  schnell an. Dies kann erklärt werden durch Schwächung der Ethylenbindung in  $S_1$  besonders bei den polaren Vertretern – wie Rechnungen an diesen Verbindungen [26] sowie an stilbenanalogen Verbindungen belegen [27] – und damit bedingter Erleichterung der Verdrillung (Rotation) um diese Ethylenbindung sowie durch relativ geringe Stabilisierung des  $S_1$  infolge Solvatation.

Für die sechs P(0)-substituierten Vertreter in der Reihe **1** ergibt sich untereinander keine vergleichbare Abhängigkeit bezüglich  $\varphi_f$ ,  $k_f^n$  und  $k_{tp}$ , ein Hinweis, daß neben der Elektronenstruktur des GM u. a. auch die Molekülgeometrie von großem Einfluß auf die Wechselwirkung von GM und LM sein kann. Das trifft besonders dann zu, wenn Bewegungen von großen Molekülteilen (wie bei der Rotation um die Ethylenbindung) stattfinden, wobei Arbeit gegen das Kontinuum des LM zu leisten ist.

Herrn Prof. Dr. R. K. Bauer und Herrn Dr. A. Kowalczyk (Physikalisches Institut der Universität in Toruń) danken wir sehr für die Unterstützung bei der Messung der Lebenszeiten.

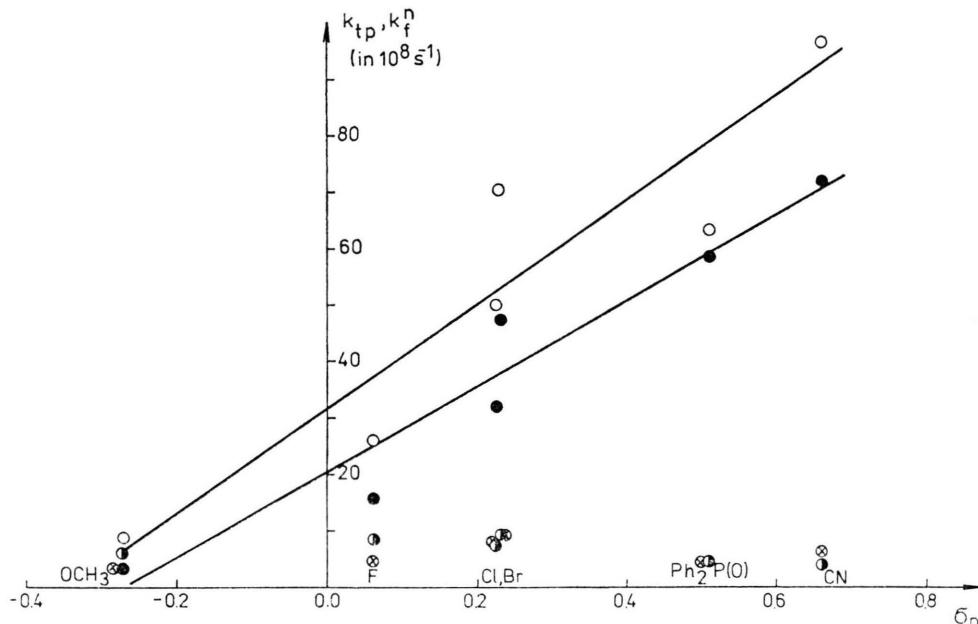


Abb. 2. Geschwindigkeitskonstanten  $k_{tp}$  der strahlungslosen Deaktivierung sowie Fluoreszenzgeschwindigkeitskonstanten  $k_f^n$  in Abhängigkeit von Hammett-Konstanten  $\sigma_p$  des Akzeptors R' für 4'-akzeptor-substituierte 4-Dimethylamino-stilbene **1** in Toluol (○  $k_{tp}$ , ⊗  $k_f^n$ ) und n-Heptan (●  $k_{tp}$ , ●  $k_f^n$ ) bei 20 °C.

- [1] C. A. Parker, Photoluminescence of Solutions, Elsevier Publ. Comp., Amsterdam 1968.
- [2] S. H. Lin, S. T. Lee, Y. H. Yoon u. H. Eyring, Proc. Nat. Acad. Sci. USA **73**, 2533 (1976).
- [3] J. B. Birks, Chem. Phys. Letters **38**, 437 (1976).
- [4] D. Gloyna, I. Gryczyński u. A. Kawski, in Vorbereitung.
- [5] D. Gloyna, L. Alder, H.-G. Henning, H. Köppel, M. Siegmund u. K.-D. Schleinitz, J. prakt. Chem., im Druck.
- [6] D. Gloyna, unveröffentlicht.
- [7] J. N. Demas u. G. A. Crosby, J. physic. Chem. **75**, 991 (1971).
- [8] W. H. Melhuish, J. physic. Chem. **65**, 229 (1961).
- [9] J. Olmsted, III, J. physic. Chem. **83**, 2581 (1979).
- [10] J. N. Demas, Analytic. Chem. **45**, 992 (1973).
- [11] J. Bendig, D. Kreysig u. R. Schöneich, Z. Chem. **19**, 151 (1979).
- [12] A. Kawski, M. Alicka u. D. Gloyna, in Vorbereitung.
- [13] R. K. Bauer u. K. I. Rudik, Acta Phys. Polon. **35**, 259 (1969); M. Alicka, R. K. Bauer u. A. Kawski, Z. Naturforsch. **35a**, 896 (1980).
- [14] D. H. McDaniel u. H. C. Brown, J. Org. Chem. **23**, 420 (1958);  $\sigma_p$  für die Ph<sub>2</sub>P(O)-Gruppe nach G. P. Schiemenz, Angew. Chem. **78**, 605 (1966).
- [15] I. Gryczyński, D. Gloyna u. A. Kawski, Z. Naturforsch. **35a**, 777 (1980).
- [16] L. Alder, M. V. Koz'menko, N. A. Sadovskij, M. G. Kuz'min, D. Gloyna u. H.-G. Henning, Optika Spektroskopija **46**, 76 (1979).
- [17] L. Alder, Dissertation A, Humboldt-Universität. Berlin 1979.
- [18] L. A. King, J. Chem. Soc. (London), Perkin Trans. II, **1976**, 844 u. 1725.
- [19] S. G. Schulman u. W. L. Paul, Fluorescence News **7**, 25 (1973).
- [20] M. N. Pisanias u. D. Schulte-Frohlinde, Ber. Bunsenges. phys. Chem. **79**, 662 (1975).
- [21] J. L. Charlton u. J. Saltiel, J. physic. Chem. **81**, 1940 (1977).
- [22] G. Calzaferri, H. Gugger u. S. Leutwyler, Helv. Chim. Acta **59**, 1969 (1976).
- [23] F. Fratev, Z. Naturforsch. **30a**, 1691 (1975).
- [24] F. Fratev, W. Monev, O. E. Polansky, S. Stojanov u. N. Tyutyulkov, Z. Naturforsch. **32a**, 178 (1977).
- [25] P. Lentz, H. Blume u. D. Schulte-Frohlinde, Ber. Bunsenges. phys. Chem. **74**, 484 (1970).
- [26] A. Kawski, I. Gryczyński, Ch. Jung u. K.-H. Heckner, Z. Naturforsch. **32a**, 420 (1977).
- [27] H.-G. Henning, B.-M. Neumann, D. Gloyna u. J. Sauer, J. prakt. Chem. **320**, 71 (1978).