

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

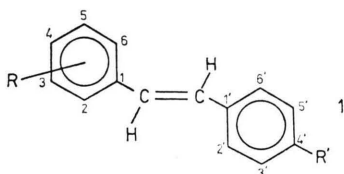
Influence of Substituents on Fluorescence Quantum Yields of Donor-Acceptor-Substituted-trans-Stilbenes

For 4'-acceptor substituted 4-dimethylaminostilbenes **1** the fluorescence quantum yield φ_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 τ_f^w change with φ_f so that k_f^n remains approximately constant. Changes in φ_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



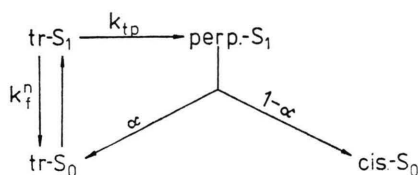
* Diese Arbeit ist im Rahmen des Forschungsprojektes MR.I.5.2.01 durchgeführt worden.

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

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

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

Der relaxierte, nur wenig verdrehte 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 φ_f ergibt [4]. Dieser zweite, strahlungslose Prozeß wird bei **1** einer Verdrehung des fluoreszierenden S_1 -Zustandes in einen verdrehten, 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.



Im folgenden wird der Einfluß der Substituenten R und R' auf φ_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.

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 digitalized 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.

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 φ_f wurden in einer Eigenbauapparatur unter 45°-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 φ_f (Linearregression der Funktion $\ln(1/\varphi_f - 1) = aT^{-1} + b$ [4]) wurden dann ausgeglichene Werte für 20 °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 H₂SO₄ ($\varphi_f^S = 0,55$ bei 25 °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 φ_f wurde

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

Die mittleren wahren Lebenszeiten τ_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 $\gg C 18$.

3. Ergebnisse und Diskussion

Wie Tab. 1 zeigt, steigt bei den 4'-Akzeptor-substituierten 4-Dimethylaminostilbenen **1** die Fluoreszenzquantenausbeute φ_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 σ_p -Konstanten [14] des Akzeptors

Tab. 1. Fluoreszenzquantenausbeuten φ_f^a , wahre Fluoreszenzlebenszeiten τ_f^w (in 10^{-12} s)^b sowie Geschwindigkeitskonstanten (in 10^8 s⁻¹) der Fluoreszenz k_f^n und der strahlungslosen Deaktivierung k_{tp} für trans-Stilbene **1** unter aeroben Bedingungen bei 20 °C.

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

^a geschätzter Fehler $\pm 20\%$. ^b Fehler bei 3 Einzelmessungen gleicher Genauigkeit ± 10 ps. ^c Me=CH₃, Ph=C₆H₅.

^d Entnommen aus [16]; dort τ_f^w mittels Einzelphotonenzählung bestimmt, Fehler ± 100 ps; φ_f nur in Toluol für 20 °C ausgeglichen. ^e Meßwert für 22 °C. ^f Berechnet mit einem geschätzten Wert für φ_f bei 20 °C, der aus dem Meßwert unter Annahme einer Temperaturabhängigkeit von $-1,9\%$ grad⁻¹ im Bereich 20–25 °C (wie bei **1h** und **1i** beobachtet) gewonnen wurde.

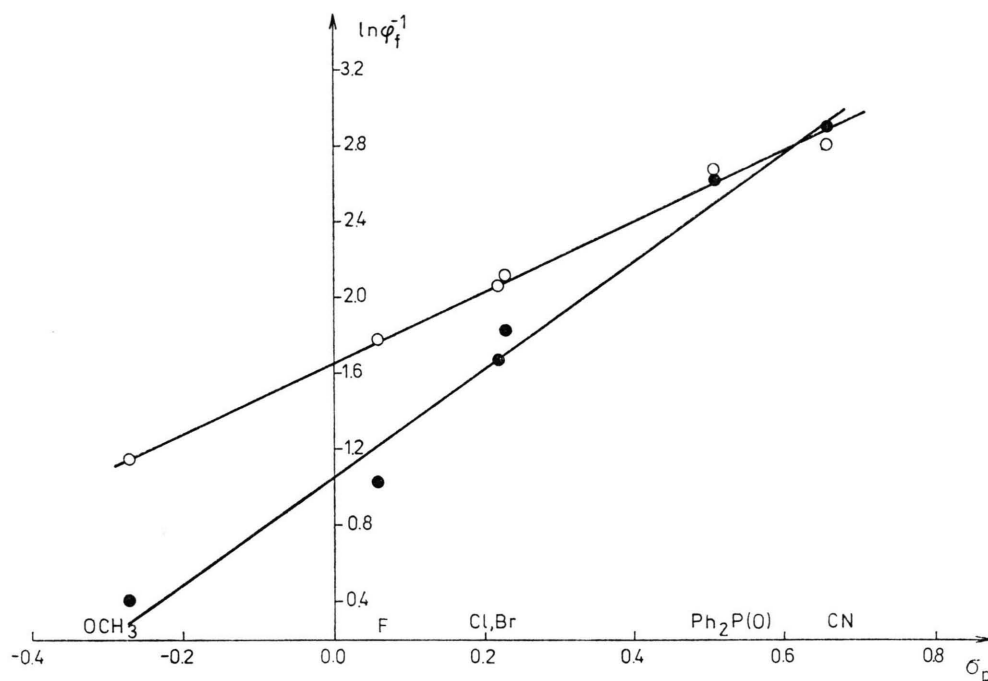


Abb. 1. Abhängigkeit der Fluoreszenzquantenausbeute φ_f von den Hammettschen σ_p -Konstanten des Akzeptors R' für die 4'-akzeptor-substituierten 4-Dimethylamino-stilbene **1** in Toluol (\circ) und n-Heptan (\bullet) bei 20 °C. Regressionskoeffizienten für $y = ax + b$: in Toluol $a = 1,836 \pm 0,079$, $b = 1,661 \pm 0,030$, $r = 0,9963$; 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 μ_e im S_1 -Zustand mit σ_p [15], so daß sich die größte Quantenausbeute φ_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 φ_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 φ_f kann – bei Annahme nur zweier deaktivierender Pro-

zesse aus $t_r S_1$ 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 τ_f^w für die sechs 4-Dimethylamino-substituierten Verbindungen zeigen in n-Heptan und Toluol eine gleichsinnige Abhängigkeit vom Akzeptor R' wie die Quantenausbeuten φ_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-

* 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 τ_f^w lassen eine wesentliche Verfälschung von φ_f infolge dynamischer Löschung des S_1 durch gelöstes O_2 nicht erwarten. Eine Überprüfung bei **1 a**, **1 b** und **1 d**–**1 f** ergab in Toluol und in CH_3CN [17] $1,00 \leq \varphi_f^\circ/\varphi_f \leq 1,04$ in Abhängigkeit von τ_f^w (φ_f° Quantenausbeute in O_2 -freier Lösung).

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 σ^p – zeigt (siehe Abb. 2), daß die Substituentenabhängigkeit von φ_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. Lentz, 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 Solvation.

Für die sechs P(0)-substituierten Vertreter in der Reihe **1** ergibt sich untereinander keine vergleichbare Abhängigkeit bezüglich φ_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.

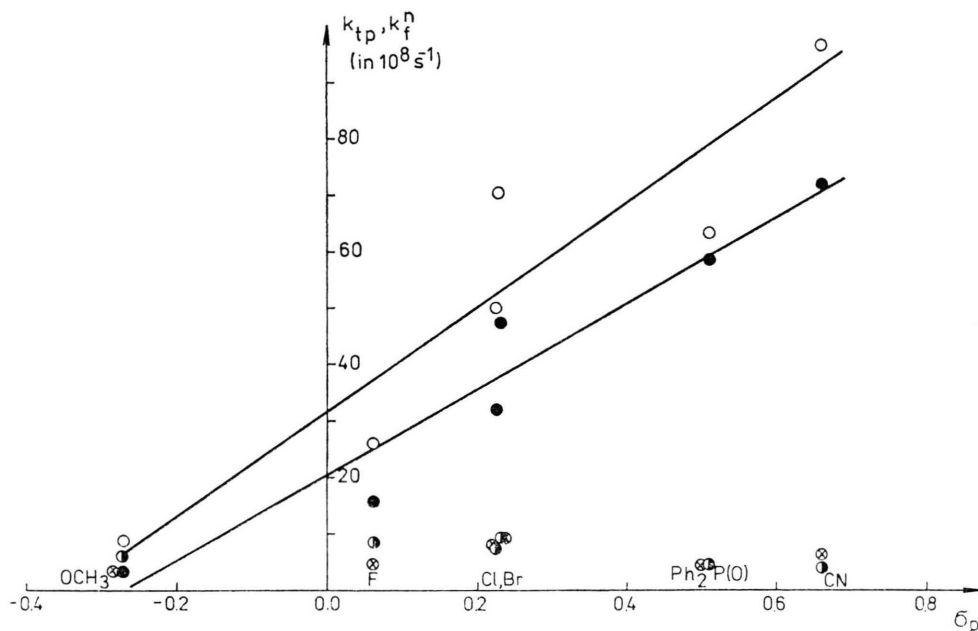


Abb. 2. Geschwindigkeitskonstanten k_{tp} der strahlungslosen Deaktivierung sowie Fluoreszenzgeschwindigkeitskonstanten k_f^n in Abhängigkeit von Hammett-Konstanten σ_p des Akzeptors R' für 4'-akzeptor-substituierte 4-Dimethylaminostilbene **1** in Toluol (\circ k_{tp} , \otimes k_f^n) und n-Heptan (\bullet k_{tp} , \bullet 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); σ_p für die $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})$ -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).