

# Einfluß von Substituenten und polaren Lösungsmitteln auf die Deaktivierung des S<sub>1</sub>-Zustandes bei Donator-Akzeptor-substituierten trans-Stilbenen\*

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

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

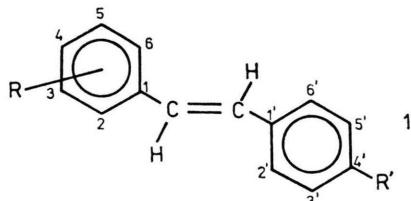
Z. Naturforsch. **35a**, 1411–1414 (1981); eingegangen am 1. Dezember 1980 \*\*\*

*Influence of Substituents and Polar Solvents on the Deactivation of the First Excited Singlet of Donor-acceptor Substituted Trans-stilbenes*

The effect of substituents on the fluorescence quantum yield  $\varphi_f$  of trans-stilbenes (**1**) in dimethylformamide, acetonitrile, and n-propanol, as well as in n-heptane, is mainly due to radiationless deactivation. Contrary to n-heptane, the rate  $k_d$  of radiationless deactivation in the above mentioned polar solvents for compounds **1** of similar structure is not a monotoneous function of the polarity of the first excited singlet state. The maximum of  $k_d$  corresponds to compounds with medium polarity (**1h**, **1i**). The effect of substituents on the fluorescence rate  $k_f^n$  in polar and nonpolar solvents is small compared to that on  $k_d$ . In all solvents  $k_f^n$  drops with increasing polarity of the first excited singlet state.

## 1. Einleitung

In einer vorangegangenen Arbeit [1] haben wir den Einfluß von Substituenten auf die Fluoreszenzquantenausbeute  $\varphi_f$  bei den trans-Stilbenen **1** in den unpolaren Lösungsmitteln (LM) n-Heptan und Toluol untersucht.  $\varphi_f$  und die wahren Fluoreszenzlebenszeiten  $\tau_f^w$  steigen in beiden LM in der Reihe vergleichbar strukturierter Verbindungen **1g**, **1b**, **1h–1k** (Tab. 1) mit fallender Polarität des gelösten Moleküls (GM) im ersten angeregten Singulett-Zustand ( $S_1$ ), d.h. mit fallender Hammett-Konstante  $\sigma_p$  des Akzeptors  $R'$ .



Dies wird nach Gl. (1) in erster Linie durch eine schnelle Verminderung der Geschwindigkeitskon-

stanten der strahlungslosen Deaktivierung  $k_d$  mit Abnahme der Elektronenakzeptor-Wirkung des Substituenten  $R'$  in **1** bedingt, während sich die Geschwindigkeitskonstanten der Fluoreszenz  $k_f^n$  vergleichsweise nur wenig ändern.

$$\varphi_f = \frac{k_f^n}{k_f^n + k_d} = k_f^n \tau_f^w \quad \text{mit} \quad k_d = k_{tp} + k_{isc}. \quad (1)$$

Aus der Temperaturabhängigkeit von  $\varphi_f$  folgt, daß zumindest in n-Heptan die strahlungslose Deaktivierung im wesentlichen durch eine Verdrillung des  $S_1$  zum fluoreszenzunfähigen perp.- $S_1$ -Zustand erfolgt. Gegenüber den Geschwindigkeitskonstanten dieser Verdrillung ( $k_{tp}$ ) sind in diesem Fall die Konstanten des ISC-Übergangs ( $k_{ics}$ ) zu vernachlässigen. In Toluol kann eine zusätzliche, durch eine spezifische LM-GM-Wechselwirkung bedingte Deaktivierung nicht ausgeschlossen werden. Weitere Untersuchungen unter Verbreiterung der Lösungsmittelpalette scheinen erforderlich.

In dieser Arbeit wird – ausgehend von den Meßwerten für  $\varphi_f$  und  $\tau_f^w$  in den polaren LM Dimethylformamid (DMF), Acetonitril ( $CH_3CN$ ) und n-Propanol – der Einfluß der Substituenten in **1** auf  $k_f^n$  und  $k_d$  diskutiert.

## 2. Ergebnisse und Diskussion

Die Tab. 1 enthält die Meßwerte für  $\varphi_f$  und  $\tau_f^w$  der Stilbene **1**. Für die vergleichbar strukturierten Verbindungen **1g**, **1b**, **1h–1k** sind außerdem die

0340-4811 / 80 / 1200-1411 \$ 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.

Tab. 1. Fluoreszenzquantenausbeuten  $\varphi_f^w$ , wahre Fluoreszenzlebenszeiten  $\tau_f^w$  (in 10<sup>-12</sup> s) sowie Geschwindigkeitskonstanten der Fluoreszenz  $k_f^n$  und der strahlungsges. Deaktivierung  $k_d$  (in 10<sup>8</sup> s<sup>-1</sup>) für die trans-Stilbene 1 in luftgesättigter Lösung bei 20 °C<sup>a</sup>.

Nr.	Dimethylformamid						Acetonitril						n-Propanol						
	R <sup>b</sup>	R' <sup>b</sup>	$\sigma_p$ für R'	$\varphi_f^w$	$E_T = 183,4^e$	$k_d$	$\varphi_f^w$	$\tau_f^w$	$E_T = 192,6$	$k_d$	$\varphi_f^w$	$\tau_f^w$	$E_T = 212,3$	$k_d$	$A = 33,5^h$	$\epsilon = 19,7$	$E_T = 212,3$	$k_d$	
1a	H	Ph <sub>2</sub> P(O)	0,040	50	8,0 ± 2,0	192	0,017 <sup>g</sup>	50	3,4 ± 0,9	197	0,030 <sup>i</sup>	100 <sup>i</sup>	3,0 ± 3,0	97					
1e	3-NMe <sub>2</sub>	Ph <sub>2</sub> P(O)	0,133 <sup>f</sup>	10730	0,11 ± 0,02	1	0,092 <sup>g</sup>	8550	0,11 ± 0,02	1	0,079 <sup>i</sup>	9700 <sup>i</sup>	0,08 ± 0,02	1					
1d	4-OCH <sub>3</sub>	Ph <sub>2</sub> P(O)	0,016	70	2,3 ± 0,6	142	0,010 <sup>g</sup>	100	1,0 ± 0,3	99	0,010 <sup>i</sup>	200 <sup>i</sup>	0,5 ± 0,3	50					
1e	3-OCH <sub>3</sub>	Ph <sub>2</sub> P(O)	0,217	570	3,8 ± 0,8	14	0,160 <sup>g</sup>	490	3,3 ± 0,7	17	0,160 <sup>i</sup>	500 <sup>i</sup>	3,2 ± 0,9	17					
1f	2-OCH <sub>3</sub>	Ph <sub>2</sub> P(O)	0,067	120	5,6 ± 1,3	78	0,032 <sup>g</sup>	60	5,3 ± 1,3	160	0,036 <sup>i</sup>	400 <sup>i</sup>	0,9 ± 0,3	24					
1g	4-NMe <sub>2</sub>	CN	0,660	760	1,0 ± 0,2	12	0,060	600	1,0 ± 0,2	16	0,072	870	0,8 ± 0,2	10					
1h	4-NMe <sub>2</sub>	Ph <sub>2</sub> P(O)	0,51	0,075	500	1,5 ± 0,3	18	0,098 <sup>g</sup>	410	2,4 ± 0,5	22	0,055 <sup>i</sup>	370	1,5 ± 0,3	26				
1h	4-NMe <sub>2</sub>	Br	0,232	0,054	200	2,7 ± 0,6	47	0,043	130	3,3 ± 0,7	73	0,117	270	4,3 ± 0,9	32				
1i	4-NMe <sub>2</sub>	Cl	0,227	0,056	300	1,9 ± 0,4	32	0,072	220	3,3 ± 0,7	42								
1j	4-NMe <sub>2</sub>	F	0,062	0,111	420	2,6 ± 0,5	21	0,114	280	4,1 ± 0,9	32								
1k	4-NMe <sub>2</sub>	OCH <sub>3</sub>	-0,268	0,268	590	4,5 ± 1,0	12	0,244	510	4,8 ± 1,0	15								

<sup>a</sup> Fehler für  $\tau_f^w$  bei 3 Einzelmessungen gleicher Genauigkeit ± 10 ps, geschätzter Fehler für  $\varphi_f^w \pm 20\%$ ; <sup>b</sup> Me = CH<sub>3</sub>, Ph = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; <sup>c</sup> alle Lösungsmittelwerte für 25 °C, entnommen aus [3]; <sup>d</sup> entnommen aus [4]; <sup>e</sup> in kJ · mol<sup>-1</sup>, entnommen aus [5]; <sup>f</sup> Wert für 22 °C; <sup>g</sup> entnommen aus [6],  $\tau_f^w$  dort mittels Einzelphotonenzählung bestimmt, Fehler ± 100 ps; <sup>h</sup> Wert für Isopropanol; <sup>i</sup> entnommen aus [7].

$\sigma_p$ -Konstanten nach Hammett [2] für den Akzeptorsubstituenten R' mit aufgeführt<sup>2</sup>.  $\varphi_f^w$  und  $\tau_f^w$  wurden unter gleichen Bedingungen wie in [1] angegeben bestimmt.

Wie aus Tab. 1 hervorgeht, ist  $\varphi_f^w$  bei den 4'-Akzeptorsubstituierten 4-Dimethylamino-stilbenen 1g, 1b, 1h–1k in keinem der drei LM – im Gegensatz zu den unpolaren LM n-Heptan und Toluen [1] – eine monotone Funktion der Polarität des Substrates GM, d.h. der  $\sigma_p$ -Konstanten des Akzeptors R'. Die Funktion  $\ln \varphi_f^{-1} = f(\sigma_p)$  weist in DMF ein Maximum bei den Brom- und Chlor-substituierten Vertretern 1h bzw. 1i auf (siehe Abbildung 1). Einen prinzipiell gleichen Funktionsverlauf erhält man auch in CH<sub>3</sub>CN. Diese Abhängigkeit der Quantenausbeute  $\varphi_f^w$  vom Akzeptor R' kann nach (1) durch eine Änderung von  $k_f^n$  und/oder  $k_d$  mit R' bedingt sein. Die Lebenszeiten  $\tau_f^w$  verändern sich mit  $\varphi_f^w$  gleichsinnig. Die  $k_f^n$ -Werte zeigen in DMF, CH<sub>3</sub>CN und n-Propanol eine Abhängigkeit von der Polarität des GM. Der gleiche Befund ergibt sich in n-Heptan [1].  $k_f^n$  fällt in diesen LM mit steigender Akzeptorwirkung von R', d.h. mit steigendem  $\sigma_p$ -Wert (siehe Abbildung 2). Keine erkennbare Korrelation findet man dagegen in Toluen [1]. Inwieweit dies durch Überlagerung von allgemeiner Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen LM und GM und spezifischer Wechselwirkung – z.B. Exciplex-Bildung, wie Thioindigo in Toluen und anderen Donator-substituierten aromatischen LM kürzlich geschlußfolgert [8] – bedingt ist, muß

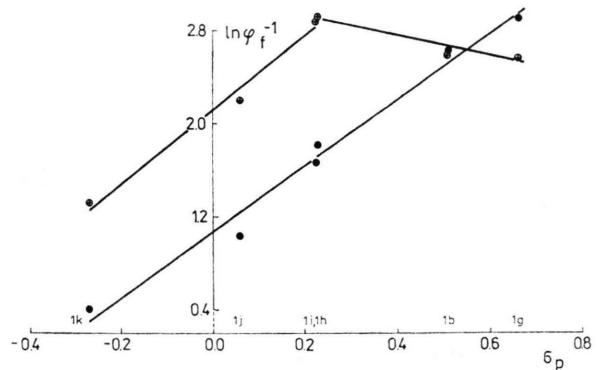


Abb. 1. Abhängigkeit der Fluoreszenzquantenausbeute  $\varphi_f^w$  von der Hammett-Konstanten  $\sigma_p$  des Akzeptors R' bei 4'-Akzeptor-substituierten 4-Dimethylamino-stilbenen 1 in n-Heptan (●) und DMF (○) bei 20 °C (Werte in n-Heptan aus [1]).

<sup>2</sup> Weitere Anwendungen von Lineare-Freie-Energie-Beziehungen (LFE) auf die Lumineszenz organischer Verbindungen siehe [15–17] sowie Anm. in [1].

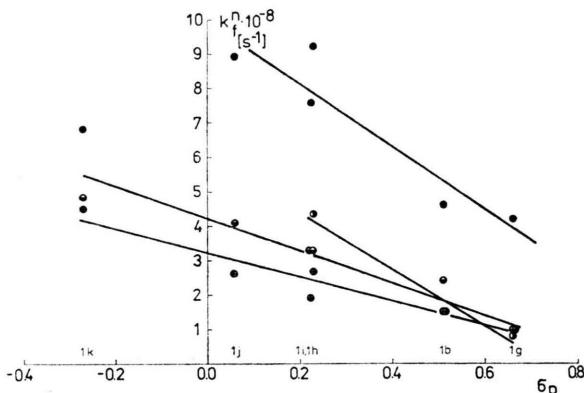


Abb. 2. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten der Fluoreszenz  $k_f^n$  von der Hammett-Konstanten  $\sigma_p$  des Akzeptors R' für 1 in n-Heptan (●), DMF (⊕), CH<sub>3</sub>CN (■) und n-Propanol (○) bei 20 °C (Werte in n-Heptan aus [1]); Regressionskoeffizienten für  $k_f^n \cdot 10^{-8} = -a\sigma_p + b$ : in n-Heptan (ohne Wert für 1k):  $a = 9,13$ ,  $b = 9,97$ ,  $r = -0,935$ ; in DMF:  $a = 3,58$ ,  $b = 3,22$ ,  $r = -0,956$ ; in CH<sub>3</sub>CN:  $a = 3,92$ ,  $b = 4,08$ ,  $r = -0,968$ .

hier noch offen bleiben. Die Variation des LM bei gleichem GM ergibt für 1 allgemein eine schlechtere Widerspiegelung der Wechselwirkung von GM und LM in Form einer Einparametrigleichung.

Unter Verwendung des E<sub>T</sub>-Wertes<sup>3</sup> oder der Akzeptorzahl<sup>4</sup> als LM-Parameter ergibt sich für  $k_f^n$  bei 1a, 1c, 1d, 1e und 1f eine Verminderung mit steigender Polarität des LM. Darüber hinaus ist  $k_f^n$  in DMF und CH<sub>3</sub>CN mit einer Ausnahme bei 1k stets kleiner als in n-Heptan oder Toluol. In n-Propanol tritt in der Regel eine weitere Verminderung von  $k_f^n$  gegenüber DMF und CH<sub>3</sub>CN auf. Die gleichsinnige Beeinflussung von  $k_f^n$  durch die Polarität sowohl des GM als auch des LM deutet auf eine durch starke LM-GM-Wechselwirkung induzierte Änderung der Elektronenstruktur des hochpolaren [9] fluoreszierenden Zustandes hin. Mit steigender Polarität von GM und/oder LM erhält S<sub>1</sub> mehr und mehr intramolekularen ct-Charakter<sup>5</sup>.

Die Substituentenabhängigkeit für  $\varphi_f$  wird in n-Heptan, DMF und CH<sub>3</sub>CN in erster Linie durch

<sup>3</sup> Übergangsgenergie, bestimmt aus spektroskopischen Messungen [5]; für n-Hexan: 129,4 kJ · mol<sup>-1</sup>, siehe auch Tabelle 1.

<sup>4</sup> Für n-Hexan:  $A = 0$ , siehe auch Tabelle 1.

<sup>5</sup> Über eine ähnliche Lösungsmittelabhängigkeit für  $k_f^n$  bei einer anderen Klasse intramolekularer Donator-Akzeptor-Systeme hoher Polarität wird in [10] berichtet. Dem stehen Beobachtungen an weit weniger polaren Substraten gegenüber, bei denen der radiative Übergang weitgehend unbeeinflußt bleibt [11–13].

die strahlungslose Deaktivierung hervorgerufen (vgl. Abb. 1 und 3). Die nach Gl. (2) ermittelten  $k_d$ -Werte

$$k_d = k_f^n(1/\varphi_f - 1) \quad (2)$$

für die Verbindungsreihe 1g, 1b, 1h–1k zeigen lösungsmittelbedingte Unterschiede (siehe Tabelle 1). Während in n-Heptan  $k_d$  eine monotone Funktion der Polarität des GM ist [1], erhält man in DMF und CH<sub>3</sub>CN bei den Halogen-substituierten Vertretern 1i und 1h ein Maximum. Ein ähnlicher Funktionsverlauf deutet sich auch für drei in n-Propanol untersuchte Vertreter dieser Verbindungsreihe an. Aus Abb. 3 geht weiter hervor, daß  $k_d$  besonders ausgeprägt bei den polaren Verbindungen (1g, 1b) lösungsmittelabhängig ist.  $k_d$  fällt hier relativ stark mit der Polarität des LM. Eine geringere Lösungsmittelabhängigkeit weist  $k_d$  bei den Vertretern mittlerer Polarität auf (1i, 1h), während  $k_d$  bei den weniger polaren Verbindungen (1j, 1k) schwach mit der Polarität des LM steigt. Gegenüber der Polarität des LM spielt die dynamische Viskosität bei Raumtemperatur keine wesentliche Rolle bei der Deaktivierung des S<sub>1</sub> dieser Stilbene.

Eine abschließende Klärung des Lösungsmittel-einflusses auf die Deaktivierung des S<sub>1</sub> setzt die Trennung des  $k_{tp}$ - und eines möglichen  $k_{isc}$ -Anteils in  $k_d$  in den verwendeten LM voraus. Dabei kann die Temperaturabhängigkeit von  $\varphi_f$  weiteren Aufschluß geben [14].

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

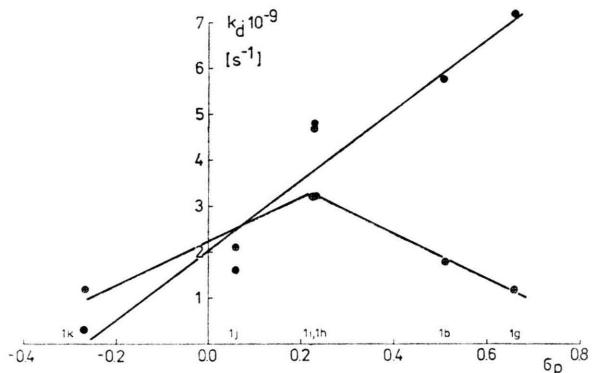


Abb. 3. Abhängigkeit der Deaktivierungskonstanten  $k_d$  von der Hammett-Konstanten  $\sigma_p$  des Akzeptors R' für 1 in n-Heptan (●) und DMF (⊕) bei 20 °C (Werte in n-Heptan aus [1]).

- [1] D. Gloyna, A. Kawski u. I. Gryczyński, Z. Naturforsch. **35a**, 1192 (1980).
- [2] D. H. McDaniel u. H. C. Brown, J. Org. Chem. **23**, 420 (1958); für Ph<sub>2</sub>P(O)-Gruppe nach G. P. Schiemenz, Angew. Chem. **78**, 605 (1966).
- [3] V. Gutmann, Coord. Chem. Rev. **18**, 225 (1976).
- [4] Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen, 6. Aufl., Bd. II/6, Seite 613, Springer, Berlin 1959.
- [5] C. Reichardt u. K. Dimroth, Fortschr. chem. Forsch. **11**, 1 (1968).
- [6] L. Alder, Dissertation A, Humboldt-Univ. Berlin 1979.
- [7] L. Alder, M. V. Koz'menko, N. A. Sadovskii, M. G. Kuz'min, D. Gloyna u. H.-G. Henning, Opt. Spektroskopija **46**, 76 (1979).
- [8] E. Birckner, G. Haucke u. R. Paetzold, Z. Chem. **19**, 258 (1979).
- [9] I. Gryczyński, D. Gloyna u. A. Kawski, Z. Naturforsch. **35a**, 777 (1980).
- [10] E. M. Kosower, H. Dodiuk u. H. Kanety, J. Amer. Chem. Soc. **100**, 4179 (1978).
- [11] M. Siegmund u. J. Bendig, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **82**, 1061 (1978).
- [12] M. Siegmund u. J. Bendig, Z. Chem. **18**, 409 (1978).
- [13] D. J. S. Birch u. R. E. Imhof, Chem. Phys. Letters **32**, 56 (1975).
- [14] D. Gloyna, I. Gryczyński u. A. Kawski, in Vorbereitung.
- [15] H. Strähle, W. Seitz u. H. Güsten, Z. Naturforsch. **31b**, 1248 (1976).
- [16] S. Schoof, H. Güsten u. G. von Sonntag, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **82**, 1068 (1978).
- [17] H. Mustroph u. J. Epperlein, J. prakt. Chem. **322**, 49 (1980).