

Die Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenzquantenausbeuten von Donator-Akzeptor-substituierten trans-Stilbenen in Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität*

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

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

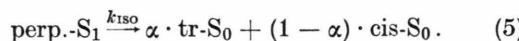
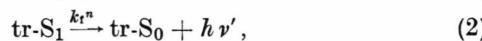
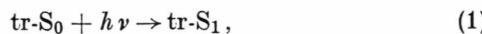
Z. Naturforsch. **36a**, 626–629 (1981); received March 13, 1981

Temperature Dependence of the Fluorescence Quantum Yields of Donor-Acceptor-Substituted Trans-Stilbenes in Solvents of Different Polarities

The temperature dependence of the fluorescence quantum yield of donor-acceptor-substituted trans-stilbenes (**1**) in *n*-heptane, toluene and dimethylformamide (DMF) in the temperature range of 5–70 °C is due to twisting of the excited S_1 state to the perp.- S_1 state. Twisting and fluorescence are the predominant deactivation processes. Within the series of 4'-acceptor-substituted substances **1g**, **1b**, **1h**–**1k**, the activation energies, E_{tp} , in *n*-heptane and DMF are correlated with the Hammett constants $\alpha\sigma_p$ of the acceptor in a way comparable to the correlation between the twisting rate constant k_{tp} and $\alpha\sigma_p$. No such correlation was found with toluene. The deactivation of the S_1 state results from two oppositely acting factors: the intramolecular donor-acceptor interaction and the intermolecular solute-solvent interaction.

1. Einleitung

Die Deaktivierung eines nach (1) photochemisch angeregten trans-Stilbens wird durch die Gln. (2) bis (5) beschrieben [1].



Für die Donator-Akzeptor-substituierten Stilbene (**1**, Tab. 1) haben wir eine starke Abhängigkeit der Fluoreszenzquantenausbeute φ_f von den Substituenten festgestellt, die in erster Linie als Abhängigkeit der strahlungslosen Deaktivierung entsprechend (3) und (4) von der Polarität des Lösungsmittels (LM) und des gelösten Moleküls (GM) im S_1' Zustand, entsprechend (6) zu verstehen ist [2, 3]:

$$\varphi_f = \frac{k_f^n}{k_f^n + k_d} \quad \text{mit} \quad k_d = k_{tp} + k_{ISC}, \quad (6)$$

$$k_{tp} = k_{tb}^\pm \exp(-E_{tp}/RT). \quad (7)$$

Im unpolaren *n*-Heptan und Toluol steigt in der Reihe **1g**, **1b**, **1h**–**1k**, k_d monoton mit der GM-Polarität, während im polaren Acetonitril und Dimethylformamid (DMF) jeweils bei den Halogen-substituierten Vertretern **1h** und **1i** ein Maximum auftritt.

Ursache hierfür kann eine verstärkte Interkombination (Gl. (4)) bei **1h** und **1i** relativ zur Verdrillung des tr- S_1 (Gl. (3)) sein, bedingt durch den inneren Schweratom-Effekt und die in polaren LM stark verminderte S_1 - T_1 Energiedifferenz [4], besonders bei polaren GM (positive Solvatochromie). Die Temperaturabhängigkeit von φ_f kann hierüber näheren Aufschluß geben. Falls k_{tr}^n und k_{ISC} temperaturunabhängig angenommen werden können, ergibt sich die Temperaturabhängigkeit von φ_f gemäß (2), (3) und (4) aus (6) und (7) zu

$$\begin{aligned} \ln(1/\varphi_f - 1 - k_{ISC}^0/k_f^n) \\ = -E_{tp}/RT + \ln(k_{tp}^\pm/k_f^n). \end{aligned} \quad (8)$$

Mit der weiteren Annahme $k_{ISC}/k_f^n \ll 1$ wird

$$\ln(1/\varphi_f - 1)$$

gegen T^{-1} eine Gerade [5, 6].

In dieser Arbeit wird der Temperatureinfluß auf φ_f für die Trans-Stilbene **1** in *n*-Heptan, Toluol und DMF geprüft und es werden die Arrhenius-Parameter E_{tp} und k_{tp}^\pm nach (8) ermittelt.

* 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-1040 Berlin, DDR.

Reprint requests to Prof. Dr. Alfons Kawski, Uniwersytet Gdańsk, Instytut Fizyki, ul. Wita Stwosza 57, 80-952 Gdańsk, Poland.

0340-4811 / 81 / 0600-0626 \$ 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.

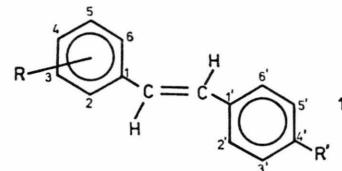
2. Experimentelles

Die Fluoreszenzquantenausbeuten $\varphi_f(T)$ für die Stilbene **1a–1k** wurden im Bereich von +5 bis +70 °C in einer Eigenbauapparatur relativ zur Quantenausbeute von Chininsulfat φ_f^s bei 20 bis 25 °C als Standard [7, 2, 3] bestimmt.

$$\varphi_f(T) = \varphi_f^s \frac{\int_0^{\infty} J_f(\tilde{\nu}, T) d\tilde{\nu}}{\int_0^{\infty} J_f(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}} \cdot \frac{E^s}{E(T)} \left(\frac{n(T)}{n^s} \right)^2, \quad (9)$$

Im gleichen T -Bereich wurden der Brechungsindex $n(T)$ mit einem Abbe-Refraktometer und die Extinktion $E(T)$ bei der Anregungswellenlänge mit einem Specord UV/VIS (Carl Zeiss, Jena) gemessen. Die Herstellung und Anregung der Proben erfolgte wie in [2] beschrieben, die Temperierung wurde in einem Quarzdewar mit einer Genauigkeit von $\pm 0,5$ °C vorgenommen. Je nach Probe wurden 7–14 φ_f -Werte bei steigender Temperatur ermittelt. Wiederholungsmessungen ergaben für $\varphi_f = f(T)$ reproduzierbare Ergebnisse (7–15% Abweichung). Die Bestimmung der Integrale in (9) erfolgte durch Auszählen der Flächen unterhalb der Spektren. Eine Spektrenkorrektur erübrigte sich, da sich die relative spektrale Verteilung der Fluoreszenzintensität I_f mit der Temperatur nicht veränderte. Nach Durchlauf des Temperaturbereiches von 5–70 °C wurde die Probenlösung auf die Anfangstemperatur abgekühlt. Wenn I_f um mehr als 5% gegenüber einer frischen Lösung vermindert war, wurde die Meßreihe mit frischer Lösung wiederholt, zur Zurückdrängung der photochemischen trans \rightarrow cis-Isomerisierung¹ dann lediglich ein kleiner Spektrenabschnitt im Bereich des Maximums registriert und in (9) die Peakhöhe I_f^{\max} verwendet². Dies war bei polaren GM in den unpolaren LM notwendig (vgl. [2]). Blindproben ergaben, daß unter den angewandten Meßbedingungen die thermische trans \rightarrow cis-Isomerisierung generell keine Verfälschung verursacht. Der Einfluß der dynamischen Viskosität $\eta(T)$ des LM auf $\varphi_f(T)$ wurde vernachlässigt. Er wird erst merklich bei großem η und dann besonders

bei sterisch gehinderten Stilbenen [10]. Diese Bedingungen liegen bei **1** in den verwendeten LM nicht vor. Unberücksichtigt blieb auch die Polaritätsverminderung des LM mit steigender Temperatur, die im relativ kleinen T -Bereich von 5–70 °C für *n*-Heptan sehr klein ist [11], aber für Toluol und DMF etwas größer erwartet werden kann. Eine Polaritätsverminderung des LM bewirkt nach [2] und [3] eine Verminderung von $\varphi_f(T)$ für stark polare GM **1**, dagegen eine Vergrößerung von $\varphi_f(T)$ für wenig polare GM der Reihe **1**.



3. Ergebnisse und Diskussion

Die Fluoreszenzintensität aller Verbindungen **1** fällt mit steigender Temperatur in allen verwendeten LM. Gleichzeitig tritt – in Abhängigkeit von der Polarität des GM und dem Temperatureinfluß auf die LM-Funktion, z.B. auf $f(\varepsilon, n)$ [11] – eine hypsochrome Verschiebung des Bandenmaximums bis zu 350 cm⁻¹ für eine T -Differenz von 65 °C auf. $\ln(1/\varphi_f - 1)$ korreliert streng linear mit T^{-1} für alle Verbindungen **1** in allen verwendeten LM (siehe auch Abbildung 1). Tabelle 1 enthält die Ergebnisse der Linearregression der Funktion

$$\ln(1/\varphi_f - 1) = a T^{-1} + b,$$

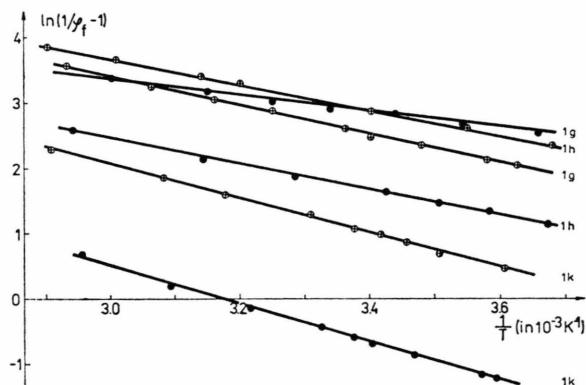


Abb. 1. Arrhenius – Auftragung für die Fluoreszenzquantenausbeuten φ_f der 4'-akzeptor-substituierte 4-Dimethyl-amino-stilbene **1g**, **1h** und **1k** in *n*-Heptan (●) und DMF (□).

¹ Die cis-Isomeren von **1** fluoreszieren in diesem Temperaturbereich nicht.

² Ein Vergleich verschiedener Auswertemethoden im Rahmen einer ähnlichen Untersuchung mit **1a–1f** in Toluol und *n*-Propanol ergab bei Verwendung der Peakhöhen eine systematische Abweichung von 1–6% gegenüber der Flächenauszählung [8]. Vgl. auch [9].

Tab. 1. Aktivierungsenergien E_{tp} der Verdrillung (in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), Präexponentia faktoren k_{tp}^{\pm} (in 10^{12} s^{-1}) und Quotienten $k_{tp}^{\pm} \cdot (k_f^n)^{-1}$ (in 10^3) sowie Korrelationskoeffizienten r aus der Linearregression der Funktion $\ln(\varphi_f^{-1} - 1) = -E_{tp}/RT + \ln\{k_{tp}^{\pm} \cdot (k_f^n)^{-1}\}$ für die Stilbene **1**.

Nr.	$R^a)$	$R'^a)$	n-Heptan				Toluol	
			E_{tp}	$k_{tp}^{\pm} \cdot (k_f^n)^{-1}$	k_{tp}^{\pm}	r	E_{tp}	$k_{tp}^{\pm} \cdot (k_f^n)^{-1}$
1a	H	Ph ₂ P(O)	12,16 ± 0,40	1,16 ± 0,20	3,5 ± 1,3	0,9968		
1c	3-NMe ₂	Ph ₂ P(O)	12,87 ± 0,48	0,30 ± 0,06	0,02 ± 0,01	0,9943		
1d	4-OCH ₃	Ph ₂ P(O)	11,32 ± 0,22	1,86 ± 0,17	1,2 ± 0,3	0,9983		
1e	3-OCH ₃	Ph ₂ P(O)	21,44 ± 0,47	18,25 ± 3,84	10,4 ± 3,0	0,9925		
1f	2-OCH ₃	Ph ₂ P(O)	14,36 ± 0,38	2,97 ± 0,50	2,2 ± 0,6	0,9971		
1g	4-NMe ₂	CN	10,94 ± 0,45	1,52 ± 0,30	0,6 ± 0,2	0,9958	17,56 ± 0,22	20,65 ± 1,83
1b	4-NMe ₂	Ph ₂ P(O)	11,19 ± 0,51	1,23 ± 0,29	0,6 ± 0,2	0,9927	15,03 ± 0,15 ^{b)}	6,37 ± 0,37
1h	4-NMe ₂	Br	15,46 ± 0,26	2,95 ± 0,32	2,7 ± 0,6	0,9993	16,17 ± 0,16	5,55 ± 0,36
1i	4-NMe ₂	Cl	18,37 ± 0,37	7,97 ± 1,29	6,0 ± 1,6	0,9984	15,82 ± 0,23	4,53 ± 0,42
1j	4-NMe ₂	F	21,92 ± 0,81	14,51 ± 5,55	12,9 ± 5,6	0,9945		
1k	4-NMe ₂	OCH ₃	23,96 ± 0,23	9,21 ± 0,91	6,3 ± 1,5	0,9997	16,63 ± 0,20	1,96 ± 0,16

Nr.	$R^a)$	$R'^a)$	Toluol				Dimethylformamid			
			k_{tp}^{\pm}	r	E_{tp}	$k_{tp}^{\pm} \cdot (k_f^n)^{-1}$	k_{tp}^{\pm}	r		
1a	H	Ph ₂ P(O)			12,30 ± 0,34	3,69 ± 0,52	3,0 ± 0,9	0,9974		
1c	3-NMe ₂	Ph ₂ P(O)			15,66 ± 0,27	37,20 ± 4,33	8,6 ± 2,5	0,9988		
1d	4-OCH ₃	Ph ₂ P(O)			19,00 ± 0,27	8,73 ± 0,98	3,3 ± 0,8	0,9991		
1e	3-OCH ₃	Ph ₂ P(O)			18,31 ± 0,37	25,52 ± 4,01	14,3 ± 4,0	0,9980		
1f	2-OCH ₃	Ph ₂ P(O)	13,0 ± 3,0	0,9991	18,99 ± 0,30	29,35 ± 3,73	2,9 ± 0,7	0,9991		
1g	4-NMe ₂	CN	3,0 ± 0,7	0,9985	18,14 ± 0,19	21,11 ± 1,65	3,2 ± 0,7	0,9993		
1b	4-NMe ₂	Ph ₂ P(O)	5,3 ± 1,2	0,9996	16,75 ± 0,14	16,92 ± 1,01	4,6 ± 1,1	0,9998		
1h	4-NMe ₂	Br	3,3 ± 0,8	0,9990	17,90 ± 0,25	25,79 ± 2,87	4,9 ± 0,6	0,9992		
1i	4-NMe ₂	Cl			18,00 ± 0,23	12,86 ± 1,23	3,3 ± 0,7	0,9994		
1j	4-NMe ₂	F			22,00 ± 0,38	22,20 ± 3,61	10,0 ± 2,8	0,9988		
1k	4-NMe ₂	OCH ₃	0,8 ± 0,2	0,9993						

a) $\text{Me} = \text{CH}_3$, $\text{Ph} = \text{C}_6\text{H}_5$; b) entnommen aus [8].

aus denen sich entsprechend (8) die Aktivierungsenergie E_{tp} für die Verdrillung des Moleküls im Zustand tr-S_1 und mit Kenntnis von k_f^n [2, 3] der Präexponentia faktor k_{tp}^{\pm} in (7) ergeben. E_{tp} und $k_{tp}^{\pm} \cdot (k_f^n)^{-1}$ in Tab. 1 gestatten die Berechnung ausgereglicher Werte für φ_f bei einer beliebigen Temperatur im Bereich von 5–70 °C. Die lineare Korrelation (Korrelationskoeffizient $0,9925 \leq r \leq 0,9998$) zeigt, daß nur ein temperaturabhängiger Deaktivierungsprozeß abläuft und daß der Term $k_{\text{ISC}}^0 (k_f^n)^{-1}$ in (8) vernachlässigt werden kann³. Damit ist die T -Abhängigkeit von φ_f bei den Verbindungen **1** unter den genannten Bedingungen bedingt durch die adiabatische Verdrillung, die schließlich nach

(5) zum trans- und cis-Grundzustand führt. Damit im Einklang ist der Befund, daß die Geschwindigkeitskonstante der $\text{trans} \rightarrow \text{cis}$ -Isomerisierung $k_{\text{t} \rightarrow \text{c}}$ für **1a**–**1f** in Toluol und *n*-Propanol proportional k_{tp} ist [12]. Weiterhin ergaben Löschversuche mit Ferrocen als Triplettslöscher analog [13] bei **1b** und **1h** in fluider Lösung keinen Hinweis auf Beteiligung von Triplettzuständen an der Isomerisierung [14].

In der Reihe der 4'-Akzeptor-substituierten 4-Dimethylaminostilbene **1g**, **1b**, **1h**–**1k** prägt E_{tp} gemäß (7) den Gang, der für k_{tp} nach (10) in Abhängigkeit von der Akzeptorwirkung des Substituenten R' gefunden wird.

$$k_{tp} = k_f^n (1/\varphi_f - 1). \quad (10)$$

Unter Berücksichtigung von $k_{tp} \sim 1/E_{tp}$ ergibt sich qualitativ eine ähnliche Korrelation zwischen E_{tp} und den Hammett-Konstanten σ_p [15] von R' (siehe

³ Die Sicherheit dieser Aussage ist für die einzelnen Verbindungen **1** unterschiedlich groß. Bei kleinem φ_f kann $1/\varphi_f$ gegenüber $k_{\text{ISC}}^0 (k_f^n)^{-1}$ dominierend werden und dann in dem untersuchten kleinen T -Bereich Linearität vor täuschen.

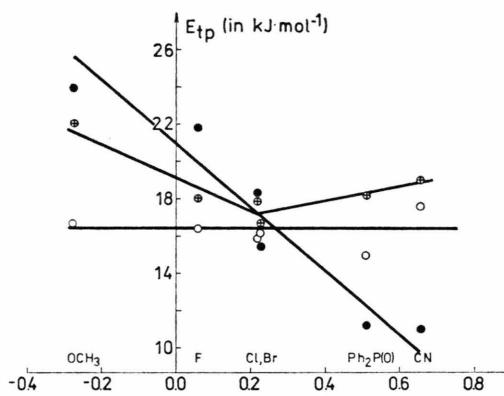


Abb. 2. Aktivierungsenergien E_{tp} der Verdrillung in Abhängigkeit von Hammett-Konstanten σ_p des Akzeptors für 4'-Akzeptor-substituierte 4-Dimethylamino-stilbene **1** in *n*-Heptan (●), Toluol (○) und DMF (⊕).

Abb. 2), wie sie zwischen k_{tp} und σ_p gefunden wurde [2, 3]. In Toluol ist E_{tp} etwa konstant. Hier wird der Verlauf von $k_{tp} = f(\sigma_p)$ weitgehend durch k_{tb}^{\ddagger}

bestimmt. In DMF ist E_{tp} für die polaren Vertreter der Reihe **1** generell größer als in den beiden anderen LM — wie auch beim polaren 4-Methoxy-4'-cyano-stilben beobachtet [16] —, dagegen für die relativ wenig polaren Verbindungen von **1** kleiner. Der Umkehrpunkt liegt bei Verbindungen mittlerer Polarität (**1h**, **1i**). Die strahlungslose Deaktivierung des Molekülzustands *tr*-S₁ wird durch die beiden gegenläufigen Faktoren bestimmt: intramolekulare Donator-Akzeptor-Wechselwirkung und intermolekulare allgemeine GM-LM-Wechselwirkung. Steigende Donator-Akzeptor-Wechselwirkung führt infolge Schwächung der Ethylenbindung in **1** zur Beschleunigung der Verdrillung, steigende GM-LM-Wechselwirkung in erster Linie durch verstärkte Solvatation zur Verminderung. Letztere wird bei polaren GM in polaren LM dominierend.

Wir danken Herrn Jan Suligowski sehr für seine experimentelle Mitarbeit.

- [1] D. J. S. Birch u. J. B. Birks, Chem. Phys. Letters **38**, 432 (1976).
- [2] D. Gloyna, A. Kawski u. I. Gryczyński, Z. Naturforsch. **35a**, 1192 (1980).
- [3] D. Gloyna, A. Kawski u. I. Gryczyński, Z. Naturforsch. **35a**, 1411 (1980).
- [4] S. P. McGlynn, T. Azumi u. M. Kinoshita, Molecular Spectroscopy of the Triplet State, Prentice-Hall, Inc. Englewood Cliffs, New Jersey 1969.
- [5] J. Saltiel u. J. D'Agostino, J. Amer. Chem. Soc. **94** 6445 (1972).
- [6] M. W. Geiger u. N. J. Turro, Photochem. Photobiol. **26**, 221 (1977); E. P. Kirby u. R. F. Steiner, J. physic. Chem. **74**, 4480 (1970).
- [7] W. W. Mantulin u. J. R. Huber, Photochem. Photobiol. **17**, 139 (1973).
- [8] D. Gloyna, L. Alder u. D. Repke, in Vorbereitung.
- [9] L. Alder, Dissertation A, Humboldt-Universität, Berlin 1979.
- [10] S. Sharafy u. K. A. Muszkat, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 4119 (1971).
- [11] I. Gryczyński u. A. Kawski, Z Naturforsch. **30a**, 287 (1975).
- [12] D. Gloyna u. L. Alder, in Vorbereitung; siehe auch [9].
- [13] D. V. Bent u. D. Schulte-Frohlinde, J. physic. Chem. **78**, 451 (1974).
- [14] D. Gloyna, H.-G. Henning u. T. Voicu, in Vorbereitung.
- [15] D. H. McDaniel u. H. C. Brown, J. org. Chem. **23**, 420 (1958); σ_p für die Ph₂P(0)-Gruppe nach G. P. Schiemenz, Angew. Chem. **78**, 605 (1966).
- [16] M. N. Pisanias u. D. Schulte-Frohlinde, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **79**, 662 (1975).