

Experimentelle und Quantenchemische Untersuchungen der Dipolmomente von Donator-substituierten 4-Isocyanat-trans-Stilbenen im nichtrelaxierten angeregten Singulettzustand *

I. Gryczyński und A. Kowski

Institut für Experimentalphysik der Universität Gdańsk, Polen

Ch. Jung

Sektion Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin, DDR

I. Janić

Institut für Physik der Universität Novi Sad, Yugoslavia

Z. Naturforsch. **37a**, 259–261 (1982); eingegangen am 18. Januar 1982

Experimental and Quantum Chemical Investigations of Dipole Moments of Donor Substituted 4-Isocyanate-trans-stilbene in Relaxationless Excited Singlet State

The electric dipole moments of 4-isocyanate-4'-dimethyl-amino-trans-stilbene (I), 4-isocyanate-4'-methoxy-trans-stilbene (II) and 4-isocyanate-3',4'-dimethoxy-trans-stilbene (III) in the relaxationless first excited singlet state (μ_e) have been determined from the solvent effect and compared with the values calculated with the quantum chemical Pariser-Parr-Pople method.

Die Donator-substituierten 4-Isocyanat-Stilbene (4-Isocyanat-4'-dimethylamino-trans-stilben (I), 4-Isocyanat-4'-methoxy-trans-stilben (II) und 4-Isocyanat-3', 4'-dimethoxy-trans-stilben (III)) zeigen neben der photochemischen cis-trans-Isomerisierung auch besonders interessante Lumineszenzeigenschaften [1, 2]. In Lösungsmitteln wie z.B. Benzol oder Cyklohexan weisen diese Substanzen eine starke Fluoreszenzanisotropie (FA) auf, und es besteht kein eindeutiger Zusammenhang zwischen der FA und der Lösungsmittelviskosität. Die Fluoreszenzabklingzeit beträgt einige ps und ist vom Lösungsmittel abhängig [2].

In dieser Arbeit werden die Dipolmomente der oben erwähnten Stilben-Derivate im Anregungszustand experimentell und mit dem Pariser-Parr-Pople (PPP)-Verfahren untersucht. Da die Fluoreszenzabklingzeit sehr kurz und mit der dielektrischen Relaxationszeit des Lösungsmittels vergleichbar ist, wurden die Dipolmomente im Franck-Condon S_1 -Zustand aus den Absorptionsverschiebungen in verschiedenen polaren aprotischen Lösungsmitteln relativ zum unpolaren Lösungsmittel (n-Hexan) bestimmt. Die angewandten Lösungsmit-

teln mußten wasserfrei sein, da die reaktive Isocyanat-Gruppe der untersuchten Stilbene gegen Wasser sehr empfindlich ist [2].

Für die relative Verschiebung der Absorptionsbanden (wenn sich die Brechungsindizes n der angewandten Lösungsmittel nur wenig unterscheiden) erhält man [3, 4]

$$\delta\tilde{\nu}_A = \tilde{\nu}_A^{\text{unp}} - \tilde{\nu}_A^{\text{pol}} = m_3 f(\epsilon, n), \quad (1)$$

wobei

$$m_3 = \frac{2\mu_g(\mu_e - \mu_g)}{hc a^3} \quad (\text{wenn } \mu_g \parallel \mu_e), \quad (2)$$

und die Funktion

$$f(\epsilon, n) = \frac{2n^2 + 1}{n^2 + 2} \left(\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) \quad (3)$$

ein Maß für die Orientierungspolarisation des Lösungsmittels ist. ϵ ist die Dielektrizitätskonstante und μ_e und μ_g sind die elektrischen Dipolmomente im angeregten und im Grundzustand.

Aus der graphischen Darstellung der Verschiebung $\delta\tilde{\nu}_A$ als Funktion von $f(\epsilon, n)$ (Abb. 1) wurden die Parameter m_3 für die Verbindungen I, II und III bestimmt und daraus mittels (2) die Dipolmomente μ_e im S_1 -Zustand berechnet (Tab. 1), wenn a aus der Geometrie des Moleküls [5] und μ_g aus den Rechnungen des PPP-Verfahrens bekannt sind (s. Tabelle 3).

* Diese Arbeit ist im Rahmen des Forschungsprojektes MR.I.5 durchgeführt worden.

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

0340-4811 / 82 / 0300-0259 \$ 01.30/0. — 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.

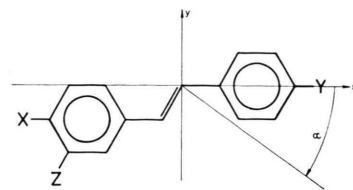
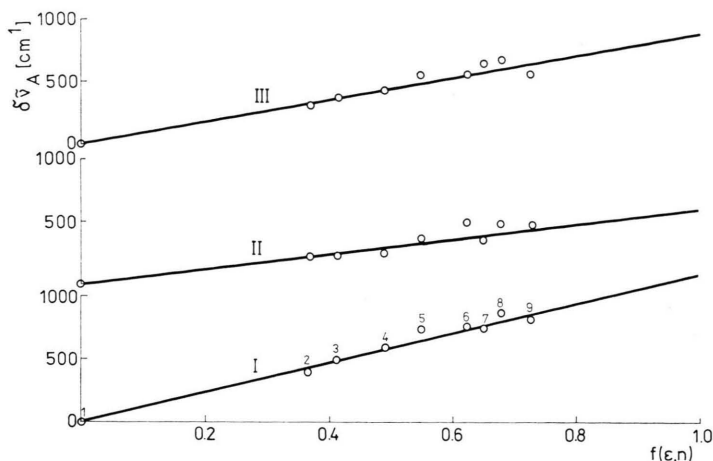


Abb. 2

◀ Abb. 1. Absorptionsverschiebung $\delta\nu_A = \bar{\nu}_A^{\text{unp}} - \bar{\nu}_A^{\text{pol}}$ von I, II und III als Funktion von $f(\epsilon, n)$ in verschiedenen Lösungsmitteln (1 = n-Hexan, 2 = Äthylether, 3 = Butylazetat, 4 = Äthylazetat, 5 = Tetrahydrofuran, 6 = 1,2-Dichloräthan, 7 = Aceton, 8 = Acetonitril, 9 = N,N-Dimethylformamid).

Tab. 1. Gemessene Anregungsenergien ${}^1AE^*$ und Dipolmomente im angeregten Zustand $|\mu_e|$.

Nr.	X	Y	Z	${}^1AE^*$ (kK)	m_3 (cm ⁻¹)	a (Å)	$ \mu_e $ in Debye ^a
I	N(CH ₃) ₂	—N [⊕] ≡C—S [⊖]	H	24.85	1150	8.5	16.9
II	OCH ₃	—N [⊕] ≡C—S [⊖]	H	27.40	600	8.0	11.28
III	OCH ₃	—N [⊕] ≡C—S [⊖]	OCH ₃	26.80	850	8.0	13.33

^a 1 Debye = 3.33×10^{-30} A · S · m.

Tab. 2a. Parametrisierung der PPP-Berechnungen (Energien in eV).

π -Zentrum ^a	XH ^a	$I_p(\text{XH})^b$	$I_p(\text{XH}^+)$	N_π^c	Z_{core}^d	γ_{xx}^e
—OCH ₃	CH ₃ OH	10.85	29.63	2	2	18.78
—N [⊕] ≡	:NH ₂ [⊕]	27.70		1	2	16.64
—S [⊖] ≡	SH [⊖]		11.10	2	1	9.94

^a Dem π -Zentrum analoge Wasserstoffverbindung; für die π -Zentren —C<, —N(CH₃)₂ und —C≡ wurden die Parameter aus [6] benutzt.

^b I_p ist das Valenzzustandsionisierungspotential.

^c Zahl der π -Elektronen. ^d σ_{core} -Ladung.

^e Einzentrumelektronenwechselwirkungsintegral.

Bindung X—Y	k_{X-Y}	r_{X-Y} (Å)
—C≡N— [⊕]	1.49	1.15
≡C—S [⊖]	0.6	1.59
>C—N≡ [⊖]	0.95	1.40

Tab. 2b. Parametrisierung der PPP-Berechnungen.

Den Berechnungen mit dem PPP-Verfahren lagen folgende Annahmen und Parameter zu Grunde (Abb. 2):

1. Bei den untersuchten Verbindungen, befinden sich die Phenylgruppen in trans-Stellung.
2. Die C—C-Bindungslängen und CCC- und CCX-Bindungswinkel betragen 1,4 Å und 120° im Grund- und angeregten Zustand.
3. Die Thiocyanat-Gruppe besitzt die dipolare Struktur —N[⊕]≡C—S[⊖].

Mit diesen Annahmen ergeben sich die σ -Core Ladungen Z_{core} für die Parametrisierung (Tabelle 2a, b). Die berechneten Anregungsenergien ${}^1AE^*$ sind in befriedigender Übereinstimmung mit den aus dem Experiment ermittelten Werten (vgl. Tab. 1 und 3). Die Ergebnisse für ${}^1AE^*$, μ_e und μ_g und das Übergangsmoment μ_g^e sind in Tab. 3 zusammengefaßt.

Es lassen sich folgende Schlußfolgerungen ableiten:

Tab. 3. Berechnete Anregungsenergien ${}^1\Delta E^*$, Dipolmomente im Grund- $|\mu_g|$ und im angeregten Zustand $|\mu_e|$ und Übergangsmomente $|\mu_g^e|$.

Nr.	X	Y	Z	${}^1\Delta E^*$ (kK)	$ \mu_g $ in Debye	μ_{gx}	μ_{gy}	$ \mu_e $	α_e (°)	$ \mu_g^e $	α_g^e (°)
I	N(CH ₃) ₂	—N ⁺ ≡C—S [−]	H	25.96	8.06	− 8.05	− 0.35	13.83	175.50	2.56	170.18
II	OCH ₃	—N ⁺ ≡C—S [−]	H	26.81	6.53	− 6.53	− 0.24	8.70	176.03	2.53	189.93
III	OCH ₃	—N ⁺ ≡C—S [−]	OCH ₃	26.55	7.36	− 7.24	− 1.34	11.59	171.41	2.48	170.64

a) Die Verbindungen I, II und III besitzen ähnliche Eigenschaften wie die bereits früher untersuchten substituierten Stilbenen [7, 8]: Es ist $|\mu_e| > |\mu_g|$, $\mu_e \parallel \mu_g \pm 2^\circ$, und beide sind bis auf $\pm 15^\circ$ parallel dem Übergangsmoment μ_g^e .

b) Bedingt durch die —N⁺≡C—S[−]-Gruppe ist $|\mu_g|$ etwas größer als bei den früher untersuchten Stilbenen [7, 8]; innerhalb dieser Gruppe ändert sich jedoch die Ladungsverteilung beim Übergang in den angeregten Zustand nur wenig (Tabelle 4).

Die aus dem Experiment ermittelten μ_e -Werte sind ungefähr 2 bis 3 D größer als die mit dem PPP-

Tab. 4.

Ver- bindung	Q_N	Q_N^*	Q_C	Q_C^*	Q_S	Q_S^*
I	0.307	0.331	0.115	0.026	− 0.384	− 0.341
II	0.307	0.344	0.115	0.056	− 0.383	− 0.324
III	0.307	0.334	0.115	0.061	− 0.386	− 0.355

Verfahren berechneten Werte. Bessere Übereinstimmung könnte man erwarten bei Anwendung z. B. der CNDO/S-Methode, aber dazu wär gerade bei den Stilbenen eine genauere Kenntnis der Geometrie erforderlich.

- [1] A. Kawski u. M. Alicka, Z. Naturforsch. **34a**, 1371 (1979).
 [2] A. Kawski u. M. Alicka, Z. Naturforsch. **35a**, 775 (1980).
 [3] L. Bilot u. A. Kawski, Z. Naturforsch. **17a**, 621 (1962).
 [4] A. Kawski, Acta Phys. Polon. **29**, 507 (1966).

- [5] E. Lippert, Z. Elektrochem. **61**, 962 (1957).
 [6] S. Kwiatkowski, Acta Phys. Polon. **29**, 477 (1966).
 [7] A. Kawski, I. Gryczyński, Ch. Jung u. K.-H. Heckner, Z. Naturforsch. **32a**, 420 (1977).
 [8] I. Gryczyński, D. Gloyne u. A. Kawski, Z. Naturforsch. **35a**, 777 (1980).