

Viskositätsabhängigkeit der Fluoreszenzquantenausbeute von Donator-Akzeptor-substituierten trans-Stilbenen in unpolaren wenig viskosen Lösungsmitteln *

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

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

Z. Naturforsch. **37a**, 383–386 (1982); eingegangen am 24. Februar 1982

Viscosity Dependence of the Fluorescence Quantum Yields of Donor-Acceptor Substituted trans-Stilbenes in Nonpolar and Low Viscous Solvents

Fluorescence quantum yields, φ_f , of donor-acceptor substituted trans-stilbenes, **1**, in n-heptane and toluene depend upon the solvent dynamic viscosity η according to the relation $\ln(\varphi_f^{-1} - 1) = a \ln(\eta^{-1}) + b$. By changing the temperature ($278 < T < 343$ K) the viscosity was varied. The viscosity dependence of φ_f can be accounted for by a corresponding viscosity depending radiations less deactivation of the S_1 state, which in low solutions is first of all determined by the intramolecular donor-acceptor and universal intermolecular solute-solvent interactions, and then by viscosity.

1. Einleitung

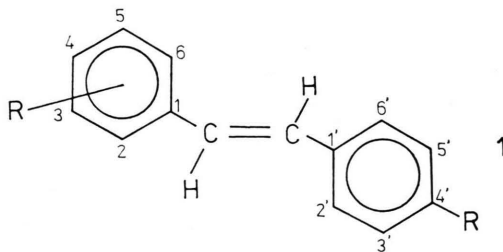
Wir berichteten kürzlich über die Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenzquantenausbeuten φ_f verschiedener Donator-Akzeptor-substituierter trans-Stilbene (Tab. 1, **1a–1k**) in den Lösungsmitteln (LM) n-Heptan, Toluol und DMF (Dimethylformamid) [1]. Ausgehend von einer Fluoreszenzrate k_f^n , einer T -abhängigen strahlungslosen Übergangsrate k_{tp} sowie der T -unabhängigen Interkombinationsrate k_{ISC}^0 für irreversible Deaktivierungsprozesse des ersten angeregten Singulett-Zustand (S_1) ergibt sich die Beziehung¹

$$\ln\left(\varphi_f^{-1} - 1 - \frac{k_{ISC}^0}{k_f^n}\right) = -\frac{E_{tp}}{RT} + \ln\left(\frac{k_{tp}^*}{k_f^n}\right) \quad (1)$$

Aus der Linearität von $\ln(\varphi_f^{-1} - 1)$ gegen T^{-1} im untersuchten T -Bereich von 278–343 K folgt zusammen mit anderen Befunden², daß die Fluoreszenz und der strahlungslose Übergang die beiden

wesentlichen Deaktivierungsprozesse für S_1 von **1a–1k** sind. Der strahlungslose Übergang wird einer Verdrillung des S_1 -Zustandes zum nicht oder nur sehr schwach fluoreszierenden perp- S_1 zugeordnet [2–4]. Eine solche Rotationsbewegung des gelösten Moleküls (GM) um die zentrale Ethenbindung sollte von der Viskosität des LM, vom Volumen des rotierenden Molekülteils sowie von der Polarität des LM und des GM (LM-GM-Wechselwirkung) abhängen.

In dieser Arbeit wird der Einfluß der dynamischen Viskosität η auf die Quantenausbeute φ_f von **1a–1k** in den unpolaren LM n-Heptan und Toluol im Bereich kleiner Viskositäten ($\eta < 0,72 \cdot 10^{-3}$ Pa · s) geprüft auf der Grundlage des Begriffs des freien Volumens amorpher Phasen für das LM [5] und darauf aufbauender Überlegungen für intramolekulare Bewegungen photochemisch angeregter Spezies [6, 7].



2. Grundlagen

Das Konzept des mittleren freien Volumens von Flüssigkeiten liefert für die LM-Viskosität η die Be-

¹ Siehe dazu in [1] zitierte Literatur.

² Siehe [1] und Diskussion in [14].

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

** Ständige, neue Adresse: Sektion Nahrungsgüterwirtschaft und Lebensmitteltechnologie der Humboldt-Universität Berlin, Bereich Biochemie und Reaktionskinetik, DDR-1040 Berlin, DDR.

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

0340-4811 / 82 / 0400-0383 \$ 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.

ziehung [5, 6]

$$\eta = \eta_0 \exp(V_0/V_f), \quad (2)$$

V_0 ist das kritische freie Volumen für eine Bewegung des LM-Moleküls, V_f das mittlere freie Volumen des LM und η_0 eine LM-Konstante. Die Verdrillung des GM im S_1 -Zustand erfolgt entsprechend mit einer Rate [6].

$$k_{tp} = k_{tp}^\ddagger \cdot \exp\{-a V_0/V_f\}. \quad (3)$$

Darin stellt a den Teil von V_0 dar, der für diese Bewegung des GM benötigt wird. Andererseits gilt für k_{tp} die Arrhenius-Gleichung

$$k_{tp} = k_{tp}^\ddagger \cdot \exp\{-E_{tp}/RT\}. \quad (4)$$

Aus (1) folgt dann mit (2), (3) und (4) über

$$-E_{tp}/RT = a \cdot \ln(\eta_0/\eta) \quad (5)$$

die Beziehung (6).

$$\begin{aligned} \ln(\varphi_f^{-1} - 1 - k_{ISC}^0/k_f^n) \\ = +a \ln \eta + \ln \eta_0^a k_{tp}^\ddagger/k_f^n. \end{aligned} \quad (6)$$

Der Term $\eta_0^a k_{tp}^\ddagger (k_f^n)^{-1}$ ist für ein gegebenes LM-GM-System konstant und wird hier mit b bezeichnet.

3. Experimentelles

Die Lösungsmittel waren von UVASOL-Qualität. Ihre Viskosität η (in $\text{Pa} \cdot \text{s}$) wurde mit Hilfe der Temperatur T ($278 < T < 343$ K) variiert und mit der Beziehung³

$$\ln(\eta_0/\eta) = -B/T \quad (7)$$

berechnet.

Die Konstanten η_0 und B in (7) wurden unter Verwendung von (T, η) -Werten aus Tabellen [9, 10] ermittelt; für n-Heptan $\eta_0 = 1,398 \cdot 10^{-5} \text{ Pa} \cdot \text{s}$, $B = 0,9915 \cdot 10^3 \text{ K}$, $r = 0,9998$.

Die mit der Temperaturänderung verbundene, gerade für diese beiden LM sehr geringe Polaritätsänderung [11] blieb hier unberücksichtigt. Die Bereitung und Anregung der Proben erfolgte wie in [12] beschrieben. φ_f wurde mit Hilfe von Standards wie in [1] angegeben bestimmt unter Berücksichtigung der Korrektur für den Brechungsindex $n(T)$ und für die Extinktion $E(T)$ der Probenlösung. Als Standard diente die Quantenausbeute der jeweiligen Verbindung in dem betreffenden LM bei 20 °C [1].

³ Diskussion dieser und weiterer empirischer Temperatur-Viskositäts-Beziehungen siehe z. B. in [8].

4. Ergebnisse und Diskussion

In beiden LM ergibt die Auftragung (Abb. 1) von $\ln(\varphi_f^{-1} - 1)$ gegen $\ln \eta^{-1}$ entsprechend (6) für alle Verbindungen 1 Geraden, mit dem Anstieg a . Die Tab. 1 enthält die Ergebnisse der Linearregression.

Der Anstieg a hängt vom GM und vom LM ab. Bei strukturell sehr ähnlichen Verbindungen kann man im gleichen LM für a ähnliche Werte erwarten [6]. Im wenig solvatisierenden n-Heptan sind für die aus sterischer Sicht untereinander ähnlichen 4,4'-disubstituierten Vertreter von 1 elektronische Faktoren (Donator-Akzeptor-Wechselwirkung) für a maßgebend. Hier steigt a monoton in der Reihe 1g, 1b, 1d, 1h–1k mit fallender Polarität⁴ vom GM im S_1 -Zustand. Dabei hängt a bei den polarsten Verbindungen 1g, 1b und 1d nur wenig vom Dipolmoment im S_1 -Zustand ab, bei den weniger polaren 1h–1k jedoch stark. Im etwas polaren Toluol variiert a nur wenig. In der Gruppe der 4'-diphenylphosphinyl-substituierten Stilbene 1a–1f bewirkt

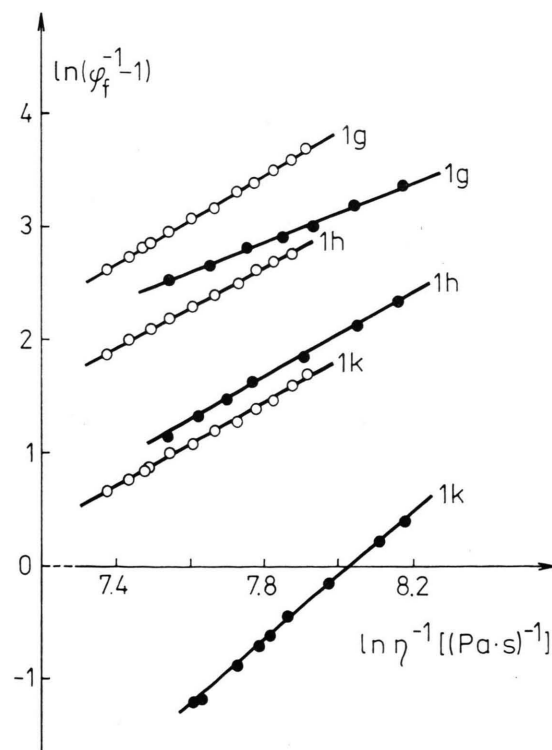


Abb. 1. Abhängigkeit der Fluoreszenzquantenausbeuten φ_f der trans-Stilbene 1 von der dynamischen Viskosität η des Lösungsmittels (○ Toluol, ● n-Heptan).

⁴ Dipolmomente dieser Verbindungen für S_1 siehe in [13].

Tab. 1. Abhängigkeit der Fluoreszenzquantenausbeuten φ_f von der dynamischen Viskosität η (in Pa · s) des Lösungsmittels LM für die trans-Stilbene **1**; Linearregression der Funktion $\ln(\varphi_f^{-1} - 1) = a \ln \eta^{-1} + \ln b$ mit Vertrauensintervall v für eine statistische Sicherheit von 95%, mit Korrelationskoeffizient r und Anzahl n der Meßpunkte.

Nr.	R ^a	R ^a (Position 4')	LM ^b	$-(a \pm v)$	$-\ln(b \pm v)$	$-r$	n
1a	H	Ph ₂ P(O)	Hep	$1,386 \pm 0,184$	$8,707 \pm 1,458$	0,9912	8
1b	4-NMe ₂	Ph ₂ P(O)	Hep	$1,359 \pm 0,162$	$8,067 \pm 1,264$	0,9912	9
			Tol	$1,720 \pm 0,045$	$10,208 \pm 0,350$	0,9995	10
1c	3-NMe ₂	Ph ₂ P(O)	Hep	$1,560 \pm 0,134$	$11,736 \pm 1,047$	0,9945	10
1d	4-OCH ₃	Ph ₂ P(O)	Hep	$1,369 \pm 0,060$	$7,785 \pm 0,475$	0,9983	11
1e	3-OCH ₃	Ph ₂ P(O)	Hep	$2,589 \pm 0,352$	$19,157 \pm 2,749$	0,9909	8
1f	2-OCH ₃	Ph ₂ P(O)	Hep	$1,736 \pm 0,118$	$11,417 \pm 0,930$	0,9965	10
1g	4-NMe ₂	CN	Hep	$1,329 \pm 0,125$	$7,514 \pm 0,981$	0,9967	7
			Tol	$1,997 \pm 0,038$	$12,130 \pm 0,289$	0,9996	12
1h	4-NMe ₂	Br	Hep	$1,880 \pm 0,091$	$13,007 \pm 0,711$	0,9991	7
			Tol	$1,831 \pm 0,042$	$11,632 \pm 0,317$	0,9996	10
1i	4-NMe ₂	Cl	Hep	$2,245 \pm 0,102$	$16,050 \pm 0,800$	0,9984	10
			Tol	$1,798 \pm 0,063$	$11,452 \pm 0,480$	0,9989	11
1j	4-NMe ₂	F	Hep	$2,644 \pm 0,245$	$20,008 \pm 1,936$	0,9936	10
1k	4-NMe ₂	OCH ₃	Hep	$2,891 \pm 0,078$	$23,224 \pm 0,616$	0,9995	9
			Tol	$1,890 \pm 0,058$	$13,305 \pm 0,446$	0,9990	12

^a Me = CH₃, Ph = C₆H₅. ^b Hep = n-Heptan, Tol = Toluol.

die Variation des Substitutionsortes in **1** eine stärkere Veränderung der Molekülgestalt. Hier scheinen die wechselnden a -Werte in n-Heptan (Tab. 1) und in Toluol [14] vor allem durch sterische Faktoren bedingt. Die größten a -Werte in dieser Reihe werden erhalten, wenn sich der Substituent R in 2- oder 3-Position⁵ befindet (**1c**, **1e**, **1f**). Dann kann man ein größeres Rotationsvolumen für die Verdrehung des S₁ zum perp-S₁ und ein größeres effektives Volumen des gesamten Moleküls erwarten als im Falle der 4-Substitution. Es deutet sich für **1a** bis **1f** ein Zusammenhang zwischen a und dem effektiven Molekülvolumen an, das aus Messungen der Fluoreszenzanisotropie zugänglich ist [15]. Die Untersuchungen hierzu sind noch nicht abgeschlossen. Der Achsenabschnitt $\ln b$ (Tab. 1) enthält bei der vorliegenden Kenntnis von a und η_0 Aussagen über K_{tp}^*/K_{tp} .

Keine befriedigenden Korrelationen gemäß (6) erhält man für **1a**–**1k** bei Variation des LM. Auch die Beziehungen zwischen φ_f und η von Förster und Hoffmann [16] sowie Oster und Nishijima [17] werden nicht befriedigend erfüllt. Die wenigen bis-

⁵ Aus der Solvatochromie folgt, daß **1f** eine gegenüber **1d** nur wenig verminderte S₁-Polarität besitzt.

her vorliegenden Meßdaten [12, 18] für **1** lassen folgende Tendenz erkennen:

1. Die polaren Verbindungen der Reihe **1a**–**1k** (d.h. **1b**, **1g**) geben noch die besten Korrelationen gemäß (6).
2. Für die weniger polaren Vertreter dieser Reihe korreliert $\ln(\varphi_f^{-1} - 1)$ deutlich besser mit der LM-Polarität (E_T -Wert [19] oder LM-Funktion $f(\varepsilon, n)$ [11]) als mit $\ln \eta^{-1}$.
3. Die Korrelationen zwischen $\ln(\varphi_f^{-1} - 1)$ und $\ln \eta^{-1}$ werden erheblich verbessert, wenn man die allgemeine LM-GM-Wechselwirkung berücksichtigt (Onsager-Wechselwirkungsenergie im Reaktionsfeld [20]).

Unsere Versuche zeigen, daß die Temperaturabhängigkeit von φ_f [1] bei **1** zurückgeführt werden kann auf die Viskositätsabhängigkeit der strahlungslosen Deaktivierung des S₁. Die strahlungslose Deaktivierung des S₁ in wenig viskoser Lösung wird in erster Linie durch die intramolekulare Donator-Akzeptor-Wechselwirkung in **1** und die intermolekulare allgemeine LM-GM-Wechselwirkung [1] bestimmt, in zweiter Linie (siehe auch [16]) durch sterische Faktoren (Einfluß der Viskosität und der Molekülgeometrie).

[1] D. Gloyna, I. Gryczyński u. A. Kowski, Z. Naturforsch. **36a**, 626 (1981).

[2] D. J. S. Birch u. J. B. Birks, Chem. Phys. Letters **38**, 432 (1976).

[3] J. B. Birks, Chem. Phys. Letters **38**, 437 (1976).

[4] M. N. Pisanias u. D. Schulte-Frohlinde, Ber. Bunsenges. phys. Chem. **79**, 662 (1975).

- [5] M. H. Cohen u. D. Turnbull, *J. Chem. Phys.* **31**, 1164 (1959).
- [6] D. Gegiou, K. A. Muszkat u. E. Fischer, *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 12 (1968).
- [7] S. Sharafy u. K. A. Muszkat, *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 4119 (1971).
- [8] J. A. Riddick u. W. B. Bunger, in: *Techniques of Chemistry* (ed. A. Weissberger), Vol. 2, Organic Solvents, 3. Edit., Wiley-Intersci., New York 1970.
- [9] Landolt-Börnstein, *Zahlenwerte und Funktionen*, 6. Aufl., Springer-Verlag, Berlin 1969, Bd. II/5a.
- [10] J. D'Ans u. E. Lax, *Taschenbuch für Chemiker und Physiker*, 3. Aufl., Springer-Verlag, Berlin 1967, Bd. 1.
- [11] I. Gryczyński u. A. Kawski, *Z. Naturforsch.* **30a**, 287 (1975).
- [12] D. Gloyna, A. Kawski u. I. Gryczyński, *Z. Naturforsch.* **35a**, 1192 (1980).
- [13] I. Gryczyński, D. Gloyna u. A. Kawski, *Z. Naturforsch.* **35a**, 777 (1980).
- [14] D. Gloyna, L. Alder u. D. Repke, *J. prakt. Chem.*, im Druck.
- [15] A. Kawski, M. Alicka u. D. Gloyna, *Z. Naturforsch.* **36a**, 1259 (1981).
- [18] D. Gloyna, A. Kawski u. I. Gryczyński, *Z. Naturforsch.* **35a**, 1411 (1980).
- [16] Th. Förster u. G. Hoffmann, *Z. phys. Chem. Frankfurt (Main)* **75**, 63 (1971).
- [17] G. Oster u. Y. Nishijima, *J. Amer. Chem. Soc.* **78**, 1581 (1956).
- [19] C. Reichardt u. K. Dimroth, *Fortschr. chem. Forsch.* **11**, 1 (1968); C. Reichardt, *Solvent Effects in Organic Chemistry*, Verlag Chemie, Weinheim 1979.
- [20] L. Onsager, *J. Amer. Chem. Soc.* **58**, 1486 (1936).