

Elektronenspektren *p*-donator-substituierter Benzonitrile und Benzoessäureäthylester

Günter Wermuth

Iwan N. Stranski-Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Technischen Universität Berlin

Z. Naturforsch. **38 a**, 368–377 (1983); eingegangen am 26. November 1982

Electronic Spectra of p-Donor Substituted Benzonitriles and Ethylbenzoates

The positions of 1L_a and 1L_b type absorption bands as well as the fluorescence polarization and natural lifetime show that *p*-donor substituted benzonitriles emit from a 1L_b -state. On the other hand, the nature of the lowest excited state of *p*-substituted ethylbenzoates depends upon the kind of the donor. In case of a dialkylamino group as donor substituent the emission occurs from the 1L_a -state, in case of weaker donors, like methoxy, from the 1L_b -state. In the intermediate case of *p*-aminoethylbenzoate the excited state depends upon the polarity of the solvent.

The $^1L_b \leftarrow ^1A$ transition occurs at higher wave numbers for the donor substituent ethylbenzoates than for the correspondingly substituted benzonitriles, although the ester group represents the stronger acceptor substituent than the nitrile group in spectroscopic respect. This effect is interpreted using perturbation theory according to Petruska.

1. Einleitung

In Parastellung substituierte Benzolderivate vom Typ D-Ar-A (wobei D den Elektronendonator und A den Elektronenakzeptor darstellt) sind typische intramolekulare Donator/Akzeptor-Systeme, die – sofern es sich bei dem Donator um eine Dialkylaminogruppe handelt – in der Regel einen „twisted intramolecular charge transfer“ (TICT)-Zustand bilden können [1, 2]. Da die Natur des untersten π -Anregungszustandes (1L_a oder 1L_b) für die Schnelligkeit der TICT-Bildung von großer Bedeutung ist, soll in dieser Arbeit die Natur des S_1 -Zustandes einiger substituierter Benzonitrile und Benzoessäureäthylester geklärt werden.

McGlynn et al. [3] zeigten, daß der unterste π -Anregungszustand para-Donator/Akzeptor-disubstituierter Benzolderivate mit Ausnahme von *p*-N-Methylaminonitrobenzol und *p*-N,N-Dimethylaminonitrobenzol ein 1L_b -Zustand ist. Diese beiden hochpolaren Verbindungen weisen jedoch einen 1L_a -Zustand als untersten Anregungszustand auf, wobei die Überkreuzung beider Zustände eine direkte Folge des starken Substituenteneinflusses auf den 1L_a -Zustand ist, der im Gegensatz zum 1L_b -Zustand höhere CT-Anteile aufweist.

Bei der Untersuchung einer Serie von N,N-Dimethylanilinderivaten mit unterschiedlichen para-Akzeptorsubstituenten zeigte sich aufgrund von Messungen der Fluoreszenzgeschwindigkeitskonstanten, der Fluoreszenzpolarisation [4, 5] und aus $S_n \leftarrow S_1$ -Absorptionsmessungen [4], daß der S_1 -Zustand von *p*-N,N-Dimethylaminobenzonitril (DMABN) ein 1L_b - und der von *p*-N,N-Dimethylaminobenzoessäureäthylester (DMABEE) weist auch eine $^1L_a \rightarrow ^1A$ -Fluoreszenz auf, die aber bei höheren Wellenzahlen erfolgt als die von DMABN. Da die Estergruppe in spektroskopischer Hinsicht einen stärkeren Akzeptor darstellt als die Nitrilgruppe und die Fluoreszenz von DMABEE gegenüber der von DMABN bei höheren Wellenzahlen erfolgt, wurde die Fluoreszenz von DMABEE einem $S_2 \rightarrow S_0$ Übergang zugeordnet [5].

Eine wesentliche Voraussetzung für die Klärung der Natur des S_1 -Zustandes ist die Kenntnis des Einflusses des Donators auf den $^1L_b \leftarrow ^1A$ -Übergang. Hierüber ist bei diesem Verbindungstyp noch relativ wenig bekannt, denn bei den meisten Verbindungen kann der $^1L_b \leftarrow ^1A$ -Übergang in der Absorption nicht beobachtet werden. Dies beruht auf einer starken Überlagerung des $^1L_b \leftarrow ^1A$ - durch den $^1L_a \leftarrow ^1A$ -Übergang, dessen Übergangsmoment etwa dreimal so groß ist. Eine quantitative Beschreibung des Substituenteneffektes auf die Bandenintensität bzw. die Lage der $^1L_b \leftarrow ^1A$ - und

Reprint requests to Dr. G. Wermuth, Iwan N. Stranski-Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der TU Berlin, Straße des 17. Juni 112, D-1000 Berlin (West) 12.

0340-4811 / 83 / 0300-0368 \$ 01.3 0/0. – 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.

$^1L_a \leftarrow ^1A$ -Übergänge erfolgte durch Petruska [6] in Form einer quantenmechanischen Störungsrechnung. Diese Theorie wurde später von Stevenson [7] auch auf starke Substituenten ausgedehnt, und entsprechende Konstanten wurden von ihm für eine große Anzahl von Substituenten ermittelt.

2. Experimentelles

Quantenkorrigierte Fluoreszenzspektren wurden mit einem FICA 55 MK II-Spektrofluorimeter (Spaltbreite für Anregung und Emission 7,5 nm) und Absorptionsspektren mit einem Cary 14-Spektrometer aufgezeichnet. Polarisationsgrade wurden mit Hilfe des obigen Spektrofluorimeters unter Verwendung zweier Glan-Thompson-Prismen und einer Vorrichtung zur Korrektur der Eigenpolarisation bestimmt. Die Messungen der Fluoreszenzlebensdauer erfolgten mit einem Nd-Glas-Laser im Mode-Lock-Betrieb. Sämtliche untersuchten Verbindungen konnten bei 265 nm angeregt werden, was durch Frequenzvervierfachung unter Zuhilfenahme von zwei Frequenzverdopplern ermöglicht wurde (Pulsbreite ≈ 15 psec) [8]. Registriert wurden die Fluoreszenzsignale je nach Lage der Fluoreszenzmaxima bei 331,5 nm, 343 nm und 363 nm. Relative Quantenausbeuten wurden gegen *p*-Terphenyl in Cyclohexan als Standard ($\Phi_F = 0.93$) unter Berücksichtigung des Brechungsindex des Lösungsmittels ermittelt. Angeregt wurde grundsätzlich im Absorptionsmaximum der entsprechenden Verbindung ($E_{\max} < 0,1$).

Als Lösungsmittel fanden in erster Linie Uvasole (Merck) Verwendung, die nicht weiter gereinigt zu werden brauchten. *n*-Butylchlorid und *n*-Butyronitril mußten chromatographisch mit basischem Al_2O_3 gereinigt und anschließend mit einem kleinen Rücklaufverhältnis rektifiziert werden. MOBEE und DMABEE konnten durch säurekatalytische Veresterung der entsprechenden Säure (Fluka) mit absolu-

tem Äthanol (Merck) dargestellt werden. MOBEE wurde durch Destillation unter Vakuum, DMABEE durch zweimalige Umkristallisierung aus Petroläther und DEABEE (Fluka) säulenchromatographisch mit Kieselgel (Eluierungsmittel: Petroläther/Diäthyläther 4:1) gereinigt. Die übrigen in dieser Arbeit erwähnten Verbindungen (Fluka bzw. EGA) wurden durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Petroläther gereinigt.

3. Resultate

3.1. Bandenlage der Absorption und Fluoreszenz

Aus Tab. 1 ist ersichtlich, daß der in Richtung der Substituenten polarisierte $^1L_a \leftarrow ^1A$ -Übergang aufgrund der intramolekularen CT-Anteile sehr empfindlich gegenüber dem Donator- bzw. dem Akzeptorsubstituenten ist. Mit zunehmender Stärke des Elektronendonators, d. h. je kleiner dessen Ionisationspotential ist, und je stärker der Akzeptor bzw. dessen Elektronenaffinität ist, um so weiter wird dieser Übergang zu kleineren Wellenlängen hin verschoben. Gegenüber der Nitrilgruppe stellt die Estergruppe den stärkeren Akzeptor [5, 9] dar. Der $^1L_b \leftarrow ^1A$ -Übergang kann bei diesem Verbindungstyp mit einer Dialkylaminogruppe als Donatorsubstituenten nicht beobachtet werden, da dieser von dem weit intensiveren $^1L_a \leftarrow ^1A$ -Übergang vollständig überlagert wird. Bei den Derivaten mit einer Methoxy- bzw. Aminogruppe als Substituenten ist die Überlappung beider Banden geringer, so daß zumindest noch der O-O-Übergang der 1L_b -Bande als Schulter der 1L_a -Absorptionsbande beobachtet werden kann. Für den $^1L_b \leftarrow ^1A$ -Übergang ergibt sich im Vergleich zum $^1L_a \leftarrow ^1A$ -Übergang ein anderes Bild. Substituiert man Anilin ($^1L_b \leftarrow ^1A$; $\bar{\nu} = 33610 \text{ cm}^{-1}$) bzw. Anisol ($\bar{\nu} = 36000 \text{ cm}^{-1}$) in Parastellung mit einer Nitril- oder Estergruppe, so wird die Frequenz des $^1L_b \leftarrow ^1A$ -Übergangs durch den Akzeptorsubstituenten relativ wenig beeinflusst (Abb. 2 und 3). Dieser Übergang liegt bei den substituierten Benzoessäureäthylestern sogar bei höheren Wellenzahlen als bei den entsprechend substituierten Benzonitrilen. Dieses Verhalten steht zum $^1L_a \leftarrow ^1A$ -Übergang im völligen Gegensatz. Weisen Benzoessäureäthylester und Benzonitrile denselben Elektronendonator auf, dann liegt der $^1L_a \leftarrow ^1A$ -Übergang der Ester bei kleineren Wellenzahlen als der des Nitrils.




	R = H	R = OCH ₃	R = NH ₂	R = N(CH ₃) ₂	R = N(C ₂ H ₅) ₂
	—	MO	A	DMA	DEA
	BN	MOBN	ABN	DMABN	DEABN
	BEE	MOBEE	ABEE	DMABEE	DEABEE

Abb. 1. Kurzbezeichnungen der in dieser Arbeit erwähnten Verbindungen.

Tab. 1. Bandenlagen der Absorption und Emission substituierter Benzonitrile und Benzoessäureäthylester. Lösungsmittel: a) *n*-Hexan; b) 2-Methylbutan/iso Octan (1:1); c) *n*-Butylchlorid/2-Methylbutan (9:1); d) 2,2-Dimethylbutan/*n*-Pentan (8:3). Für den ${}^1L_a \leftarrow {}^1A$ -Übergang wird der O–O-Übergang bei $\epsilon/\epsilon_{\max} = 80\%$ angenommen; e) duale Fluoreszenz.

R	Absorption		Fluoreszenz		Phosphoreszenz $\tilde{\nu}^{00}$ (c) $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$
	$^1L_a^{00}$ $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	$^1L_b^{00}$	$\tilde{\nu}_{298\text{K}}^{\text{max}}$ $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	$\tilde{\nu}_{77\text{K}}^{\text{max}}$	
Benzonitrile					
H	43 380	36 170 (b)	—	— (b)	26 880
CH ₃ O	40 000	35 270 (b)	33 500	33 900 (b)	26 320
NH ₂	37 450	33 110 (b)	31 160	— (b)	24 940
NHCH ₃	36 040	— (b)	30 210	29 590 (b)	24 660
N(CH ₃) ₂	34 780	— (b)	29 540	29 450 (b)	24 210
N(C ₂ H ₅) ₂	34 190	— (b)	29 240	29 280 (b)	24 060
				(30 300) (00)	
Benzoessäureäthylester					
H	43 290	35 770 (a)	—	—	27 100
CH ₃ O	38 910	35 650 (a)	—	34 010 (d)	26 250
NH ₂	36 170	33 670 (a)	31 650 (a)	—	24 690
N(CH ₃) ₂	32 730	— (a)	— (e)	30 350 (d)	23 750
N(C ₂ H ₅) ₂	32 150	— (a)	— (e)	30 080 (d)	23 640
				(31 100) (00)	

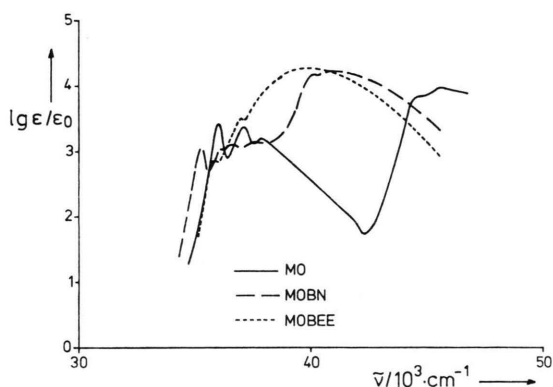


Abb. 2. Absorptionsspektren einiger *p*-substituierter Anilinderivate. Lösungsmittel: MO: iso Octan; MOBN und MOBEE: *n*-Hexan.

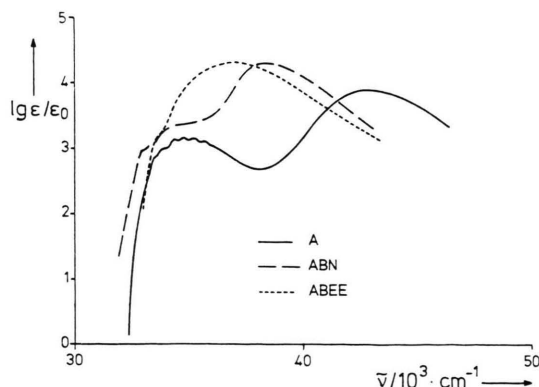


Abb. 3. Absorptionsspektren einiger *p*-substituierter Anilinderivate. Lösungsmittel: *n*-Hexan.

Für einige Verbindungen dieser Klasse, wie DMABEE und DEABEE, hat dieses unterschiedliche Verhalten beider Übergänge eine tiefgreifende Konsequenz für die Natur des ersten π -Anregungszustands, wie aus Abb. 4 zu entnehmen ist; nämlich eine Umkehrung der Natur der beiden untersten π -Anregungszustände. Als Maß für die Stärke des Elektronendonators eignet sich die energetische Lage des O–O-Übergangs der Phosphoreszenz. Bei dem emittierenden T_1 -Zustand handelt es sich bei allen in dieser Arbeit erwähnten substituierten Benzonitrilen und Benzoessäureäthylestern um einen 3L_a -Zustand, der den CT-Charakter des 1L_a -Zustandes, wenn auch in etwas abgeschwächter Form, wieder spiegelt. Aus der Auftragung der Wellenzahlen des ${}^1L_a \leftarrow {}^1A$ - und ${}^1L_b \leftarrow {}^1A$ -Überganges gegen den O–O-Übergang der Phosphoreszenz ist bei den substituierten Benzonitrilen keine Umkehrung der Natur der beiden untersten π -Anregungszustände mit zunehmender Stärke des Donators zu beobachten. Der S_1 -Zustand ist ein 1L_b - und der S_2 -Zustand ein 1L_a -Zustand. Bei den entsprechend substituierten Benzoessäureäthylestern ist hingegen eine Kreuzung der beiden untersten Anregungszustände zu beobachten. Bei MOBEE und ABEE ist im unpolaren Lösungsmittel der S_1 -Zustand ein 1L_b , bei DMABEE und DEABEE dagegen ein 1L_a -Zustand.

Weiter ist zu beobachten (Tab. 1), daß der $S_1 \rightarrow S_0$ -Übergang bei den substituierten Benzoessäureäthylestern in der Regel bei höheren Wellen-

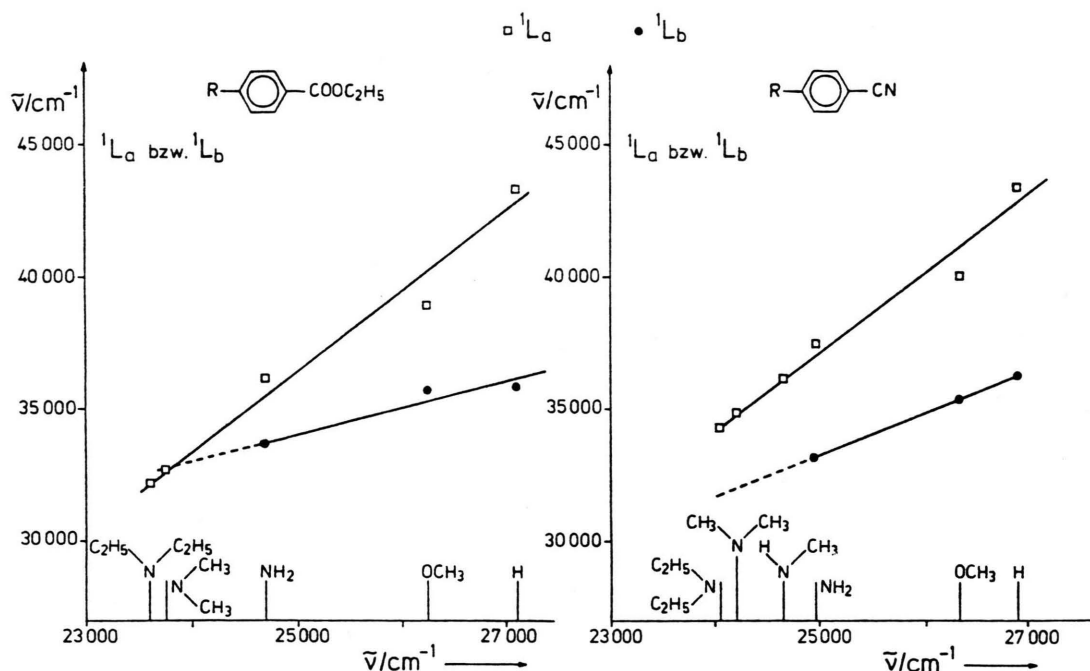


Abb. 4. Einfluß des Elektronendonators auf den ${}^1L_b \leftarrow {}^1A$ - bzw. ${}^1L_a \leftarrow {}^1A$ -Übergang substituierter Benzoessäureäthylester und Benzonitrile in *n*-Hexan. Die Stärke des Donators wird durch den O-O-Übergang der ${}^3L_a \rightarrow {}^1A$ -Phosphoreszenz bestimmt. Für den ${}^1L_a \leftarrow {}^1A$ -Übergang wird der O-O-Übergang bei $\epsilon/\epsilon_{\max} = 80\%$ angenommen.

zahlen erfolgt als bei den entsprechend substituierten Benzonitrilen, wobei der Unterschied mit abnehmendem Ionisierungspotential des Donators größer wird. Dies ist auf den unterschiedlichen Einfluß der Nitril- und der Estergruppe auf den ${}^1L_b \leftarrow {}^1A$ -Übergang bei dieser Verbindungsklasse zurückzuführen. Daß auch bei einer ${}^1L_a \leftarrow {}^1A$ -Fluoreszenz die Emission bei den Benzoessäureäthylestern bei höheren Wellenzahlen erfolgt als der ${}^1L_b \leftarrow {}^1A$ -Übergang bei den entsprechend substituierten Benzonitrilen, ist zum einen zurückzuführen auf den ${}^1L_a \leftarrow {}^1A$ -Übergang, der bei den substituierten Benzoessäureäthylestern bei höheren Wellenzahlen liegt als der ${}^1L_b \leftarrow {}^1A$ -Übergang bei den entsprechend substituierten Benzonitrilen*, und zum anderen auf die etwa gleich große Stokes-Verschiebung zwischen Absorption und Fluoreszenz sowohl für die ${}^1L_a \rightarrow {}^1A$ - als auch für die ${}^1L_b \rightarrow {}^1A$ -Fluoreszenz.

* So liegt z. B. bei DEABEE der ${}^1L_a \leftarrow {}^1A$ -Übergang bei 32150 cm^{-1} ; der ${}^1L_b \leftarrow {}^1A$ -Übergang des DEABN dürfte in Analogie zum ABN bei etwas kleineren Wellenzahlen liegen als der von N,N-Diäthylanilin (31850 cm^{-1}).

3.2. Fluoreszenzpolarisation

Die substituierten Benzonitrile weisen in polaren und unpolaren Lösungsmitteln bei Anregung in der 1L_a -Absorptionsbande in der Nähe des O-O-Überganges der Fluoreszenz einen negativen Polarisationsgrad auf. Dies weist auf eine ${}^1L_b \rightarrow {}^1A$ -Fluoreszenz hin. Die relativ kleine Energielücke $\Delta E({}^1L_b - {}^1L_a)$ ist mitverantwortlich für eine Herzberg-Teller-Kopplung zwischen den beiden untersten Anregungszuständen [5, 10], so daß die Fluoreszenzpolarisation im Bereich des Fluoreszenzmaximums positive Werte erreicht, die auch im Bereich der roten Flanke der Emission zu beobachten sind (Abbildungen 5–8).

Die Situation bei den substituierten Benzoessäureäthylestern ist erwartungsgemäß eine andere. Für die substituierten Verbindungen dieser Gruppe, die eine Dialkylaminogruppe als Donator aufweisen, ist die Fluoreszenz über den gesamten Spektralbereich der Fluoreszenzbande bei Anregung in der 1L_a -Absorptionsbande positiv polarisiert (DMABEE $P = +0,35 \pm 0,05$; DEABEE $P = +0,4 \pm 0,05$) (Abb. 7 und 8). Daraus folgt, daß die Fluoreszenz aus einem

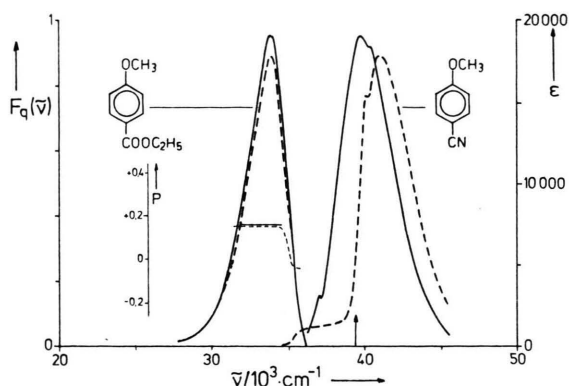


Abb. 5. Absorptions- und Fluoreszenzspektren von MOBN und MOBEE. Absorption ϵ in $\text{l/mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ bei RT in *n*-Hexan. Fluoreszenz und -polarisation: MOBN in Äthanol bei 123 K $\bar{\nu}_{\text{ex}} = 38460 \text{ cm}^{-1}$, MOBEE in 2,2-Dimethylbutan/*n*-Pentan (8:3) bei 77 K. Der Polarisationsgrad von MOBEE im Bereich des O-O-Überganges der Fluoreszenz kann wegen der kleinen Fluoreszenzquantenausbeute nicht bestimmt werden.

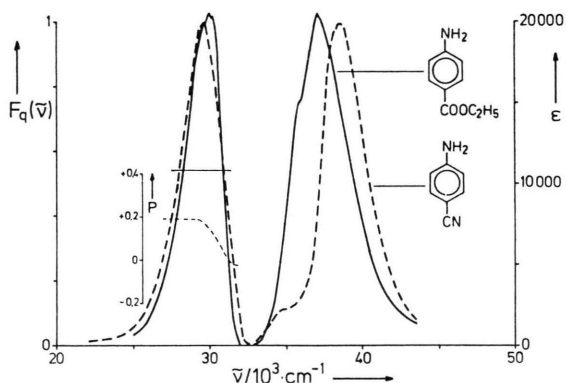


Abb. 6. Absorptions- und Fluoreszenzspektren von ABN und ABEE. Absorption ϵ in $\text{l/mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ bei RT in *n*-Hexan. Fluoreszenz und -polarisation bei 132 K in Äthanol, ABN und ABEE $\bar{\nu}_{\text{ex}} = 33330 \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{L}_a$ -Zustand emittiert wird. Dieses Ergebnis stimmt mit der weiter oben erfolgten Interpretation der UV-Spektren überein. Die beiden anderen Benzoesäureäthylester, MOBEE und ABEE, mit etwas schwächeren Elektronendonatoren weisen ein komplizierteres Verhalten auf. Die UV-Spektren dieser beiden Verbindungen zeigen, daß in unpolaren Lösungsmitteln der S_2 -Zustand ein $^1\text{L}_a$ ist und die Energielücke zwischen den beiden untersten Anregungszuständen $\Delta E (^1\text{L}_a - ^1\text{L}_b)$, besonders für ABEE, klein ist. Deshalb sind in beiden Fällen besondere Solvatochromieeffekte [11] auf das Fluoreszenz-

spektrum zu erwarten. Da der $^1\text{L}_a$ -Zustand bei dieser Gruppe von Verbindungen ein erheblich größeres Dipolmoment aufweist als der $^1\text{L}_b$ -Zustand, kann eine Zustandsüberkreuzung durch die Orientierungspolarisation des Lösungsmittels induziert werden.

MOBEE zeigt bei Anregung in der $^1\text{L}_b$ -Bande in unpolarem Lösungsmittel (2,2-Dimethylbutan/*n*-Pentan (8:3): $P = +0,16 \pm 0,05$) wie auch in einem polaren Lösungsmittel bei 77 K (EPA: $P = +0,23 \pm 0,05$) einen relativ kleinen positiven Polarisationsgrad. Jedoch ist bei 123 K in absolutem Äthanol ein weit höherer positiver Polarisationsgrad zu beobachten ($P = +0,34 \pm 0,05$). Aus dem relativ kleinen positiven Polarisationsgrad in unpolarem

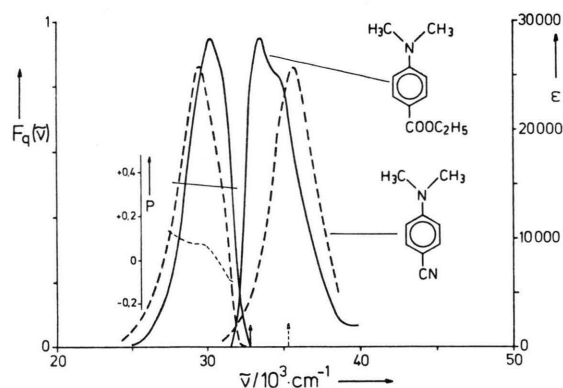


Abb. 7. Absorptions- und Fluoreszenzspektren von DMABN und DMABEE. Absorption ϵ in $\text{l/mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ bei RT; Fluoreszenz und -polarisation bei 77 K; Lösungsmittel: 2,2-Dimethylbutan/*n*-Pentan (8:3).

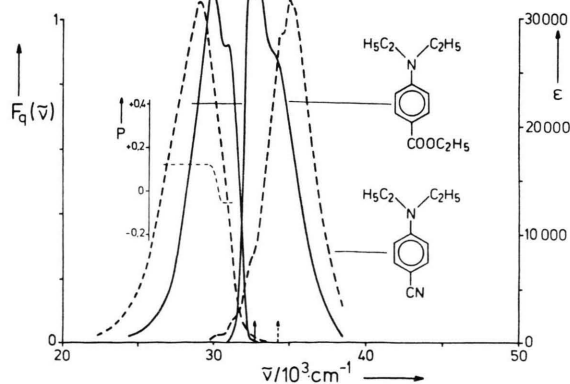


Abb. 8. Absorptions- und Fluoreszenzspektren von DEABEE und DEABN. Absorption ϵ in $\text{l/mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ bei RT; Fluoreszenz und -polarisation bei 77 K; Lösungsmittel: 2,2-Dimethylbutan/*n*-Pentan (8:3).

Lösungsmittel geht eine $^1L_b \rightarrow ^1A$ -Fluoreszenz hervor, wobei der kleine positive Polarisationsgrad auf eine Herzberg-Teller-Kopplung mit dem 1L_a -Zustand zurückzuführen ist. In einem hochpolaren Lösungsmittel wie Äthanol tritt durch die Reorientierung der Lösungsmittelmoleküle, die mit abnehmender Temperatur bis zum Umkehrpunkt größer wird, eine verstärkte Orientierungspolarisation des Lösungsmittels auf, welche zu einer Zustandskreuzung führt. Dies hat zur Folge, daß in Äthanol bei 123 K eine $^1L_a \rightarrow ^1A$ -Fluoreszenz auftritt. Die Reorientierung der Lösungsmittelmoleküle wird ab dem Umkehrpunkt [12] mit abnehmender Temperatur kleiner, so daß auch die Orientierungspolarisation stetig kleiner wird. Das hat zur Folge, daß bei sehr tiefen Temperaturen, z.B. 77 K, die Polarität des Lösungsmittels sich der eines unpolaren Lösungsmittels nähert. Da anzunehmen ist, daß die in EPA gelösten Moleküle überwiegend von Äthanol-Molekülen umgeben sind, d.h. etwa die gleichen Verhältnisse herrschen wie in reinem Äthanol**, kann der Polarisationsgrad in EPA bei 77 K auf eine teilweise Aufhebung der Zustandskreuzung durch die Verringerung der Orientierungspolarisation zurückgeführt werden. Ähnliche Verhältnisse dürften sich auch bei ABEE ergeben, jedoch bildet diese Verbindung ähnlich dem ABN in unpolaren Lösungsmitteln bei Temperaturen < 190 K Assoziate, so daß die Fluoreszenzpolarisation nicht gemessen werden kann. In Äthanol bei 131 K ist bei Anregung in den 1L_a -Zustand ein hoher positiver Polarisationsgrad ($P = +0,41 \pm 0,05$) zu beobachten, was auf eine $^1L_a \rightarrow ^1A$ -Fluoreszenz in hochpolaren Lösungsmitteln hinweist. Da das UV-Spektrum zeigt, daß in unpolaren Lösungsmitteln der unterste Singulett-Anregungszustand ein 1L_b -Zustand ist, muß dieser $^1L_a \rightarrow ^1A$ -Übergang seine Ursache in einer in Äthanol auftretenden Zustandsüberkreuzung haben.

Quantenausbeuten und Abklingzeiten der Lumineszenz

Die Lumineszenzquantenausbeute ($\Phi_F + \Phi_P$) ist für alle in dieser Arbeit untersuchten substituierten Benzonitrile und Benzoessäureäthylester bei 77 K in polarem Lösungsmittel (*n*-Butylchlorid/2-Methyl-

butan (9:1)) im Rahmen der Meßgenauigkeit gleich (Tabelle 2). Das bedeutet, daß der S_1 -Zustand unter den o.a. Bedingungen nur durch Fluoreszenz und Inter-System-Crossing (ISC), aber nicht durch Internal Conversion (IC) deaktiviert wird.

Die Anwendung der Strickler-Berg-Beziehung [13] auf einige publizierte Absorptionsspektren ergibt für den $^1L_b \rightarrow ^1A$ -Übergang von A eine Fluoreszenzgeschwindigkeitskonstante $k_F = 2,4 \cdot 10^7 \text{ sec}^{-1}$, für DMA $k_F = 3,6 \cdot 10^7 \text{ sec}^{-1}$ und für DEA $k_F = 3,9 \cdot 10^7 \text{ sec}^{-1}$ [14], jedoch $k_F = 37 \cdot 10^7 \text{ sec}^{-1}$ für eine $^1L_a \rightarrow ^1A$ -Fluoreszenz im Falle von DMABEE [15]. Die experimentell ermittelte Fluoreszenzgeschwindigkeitskonstante bei den donatorsubstituierten Benzonitrilen liegt zwischen $3,3$ und $7,7 \cdot 10^7 \text{ sec}^{-1}$ (Tab. 3) in unpolaren Lösungsmitteln. So verdeutlichen diese Werte für die Fluoreszenzgeschwindigkeitskonstanten, wie weiter oben auch die Fluoreszenzpolarisation und die UV-Spektren, daß ein 1L_b -Zustand bei den substituierten Benzonitrilen den untersten Singulettanregungszustand bildet.

Für DMABEE und DEABEE erhält man erwartungsgemäß in unpolaren Lösungsmitteln Geschwindigkeitskonstanten, die für $^1L_a \rightarrow ^1A$ -Übergänge charakteristisch sind ($k_F = 25,2$ bzw. $23,9 \cdot 10^7 \text{ sec}^{-1}$). Weil die Energielücke $\Delta E(^1L_a - ^1L_b)$ bei ABEE sehr klein ist, kann bei dieser Verbindung ein starker Einfluß der Lösungsmittelpolarität auf die Fluoreszenzgeschwindigkeitskonstante beobachtet werden (Tabelle 4, Abbildung 9). In *n*-Hexan zeigt ABEE eine $^1L_b \rightarrow ^1A$ -Fluoreszenz ($k_F = 3,8 \cdot 10^7 \text{ sec}^{-1}$), während in hochpolarem Acetonitril ($k_F = 30,9 \cdot 10^7 \text{ sec}^{-1}$) eine $^1L_a \rightarrow ^1A$ -Fluoreszenz als Folge einer Umkehrung der beiden untersten Singulettanregungszustände beobachtet werden kann.

Im Gegensatz dazu ist die Geschwindigkeitskonstante von ABN von der Polarität des Lösungsmittels praktisch unabhängig. Die Lösungsmittelabhängigkeit der Fluoreszenzgeschwindigkeitskonstanten kann wie folgt gedeutet werden: Wegen der kleinen Energielücke zwischen den beiden π -Anregungszuständen bricht die Born-Oppenheimer-Näherung zusammen. Folglich kann weder der S_1 - noch der S_2 -Anregungszustand den Typen 1L_a bzw. 1L_b zugeordnet werden, da dann beide miteinander stark mischen. Da diese Kopplung beider Zustände stark durch die Größe der Energielücke zwischen beiden Zuständen bestimmt wird, kann praktisch eine Abhängigkeit der Fluoreszenzgeschwindigkeitskonstanten von der Polarität des Lösungsmittels, die maß-

** Die gleichgroße Stokes-Verschiebung zwischen Absorption und Fluoreszenz für ABEE in Äthanol und EPA berechtigt zu dieser Annahme.

Tab. 2. Lumineszenzquantenausbeuten substituierter Benzonitrile und Benzoessäureäthylester. Lösungsmittel: a) *n*-Hexan; b) 2-Methylbutan/iso Octan (1:1); c) *n*-Butylchlorid/2-Methylbutan (9:1); d) 2,2-Dimethylbutan/*n*-Pentan (8:3); e) EPA; f) Methylcyclohexan/Methylcyclopentan (1:1). Fehler: $\Phi_F^{RT} \pm 10\%$; $\Phi_F^{77} \pm 15\%$; $\Phi_P/\Phi_F \pm 5\%$; $\Phi_P^{77} \pm 15\%$; g) duale Fluoreszenz.

Substituent	Φ_F^{RT}	Φ_F^{77}	Φ_F^{RT}	Φ_F^{77}	Φ_P/Φ_F (c)	Φ_P^{77} (c)
Lösungsmittel						
unpolar		polar				
Benzonitrile						
OCH ₃	0,10 (b)	0,20 (b)	0,084 (c)	0,23 (c)	3,12	0,73
NH ₂	0,14 (a)	—	0,15 (c)	0,36 (c)	1,76	0,64
NH(CH ₃)	0,18 (b)	—	0,22 (c)	0,44 (c)	1,29	0,56
N(CH ₃) ₂	0,14 (b)	0,33 (b)	(g)	0,33 (d)	2,00	0,67
N(CH ₂ H ₅) ₂	0,12 (b)	0,29 (b)	(g)	0,27 (c)	2,60	0,72
Benzoessäureäthylester						
OCH ₃	<0,001 (d)	0,042 (d)	<0,001 (c)	0,27 (c)	2,74 (λ_{ex} = 273 nm)	0,71 (λ_{ex} = 273 nm)
NH ₂	0,12 (a)	—	Tab. 4	0,66 (c)	0,58 (λ_{ex} = 290 nm)	0,38 (λ_{ex} = 290 nm)
N(CH ₃) ₂	(g)	0,58 (f)	(g)	0,74 (c)	0,36	0,26
N(C ₂ H ₅) ₂	(g)	0,55 (f)	(g)	0,70 (c)	0,38	0,27

Tab. 3. Lumineszenzlebensdauern substituierter Benzonitrile und Benzoessäureäthylester. Fehler: $\tau_{F,P} \pm 10\%$; $k_F^{RT} \pm 20\%$; $k_F^{77} \pm 25\%$; $k_{ISC}^{77} \pm 30\%$; $k_P \pm 15\%$. Lösungsmittel siehe Tabelle 2.

Substituent	(nsec) τ_F^{RT}	(nsec) τ_F^{77}	(nsec) τ_F^{RT}	(nsec) τ_F^{77}	(sec) τ_P^{77}	10^{-7} sec k_F^{RT} k_F^{77}		10^{-7} sec k_F^{RT} k_F^{77}		(sec) k_P	10^{-7} sec k_{ISC}
	Lösungsmittel					Lösungsmittel					
	unpolar		polar		(c)	unpolar		polar		(c)	(c)
Benzonitrile											
OCH ₃	3,4 (a)	—	2,6 (c)	—	1,9	3,3 (a)	—	3,8 (a)	—	0,53	10,1
NH ₂	3,3 (a)	—	3,0 (c)	—	2,1	4,1 (a)	—	4,8 (a)	—	0,48	—
NH(CH ₃)	—	—	—	—	2,15	—	—	—	—	0,47	—
N(CH ₃) ₂	—	4,3 (d)	—	4,3 (e)	2,0	—	7,7 (d)	—	7,7 (e)	0,50	15,3
N(C ₂ H ₅) ₂	—	3,8 (d)	—	4,2 (e)	2,0	—	7,6 (d)	—	6,4 (e)	0,50	16,6
Benzoessäureäthylester											
OCH ₃	—	—	—	—	2,1	—	—	—	—	0,48	—
NH ₂	3,2 (a)	—	Tab. 4	2,7 (e)	2,7	3,8 (a)	—	Tab. 4	24,1 (e)	0,37	12,2
N(CH ₃) ₂	—	2,3 (f)	—	—	2,3	—	25,2 (f)	—	—	0,43	9,1
N(C ₂ H ₅) ₂	—	2,3 (f)	—	—	2,4	—	23,9 (f)	—	—	0,42	9,1

gebend für die Energielücke ist, beobachtet werden. Ein weiterer Aspekt kommt noch hinzu, falls die Energielücke sehr klein ist ($\Delta E(S_2 - S_1) < 300 \text{ cm}^{-1}$). Dann kann sich bei Raumtemperatur ein thermisches Gleichgewicht zwischen den beiden Anregungszuständen S_1 und S_2 einstellen. In diesem Fall setzt sich die Fluoreszenzgeschwindigkeitskonstante aus zwei Anteilen zusammen

$$k_F^{\text{eff}} = k_F(S_1 \rightarrow S_0) + \lambda k_F(S_2 \rightarrow S_0). \quad (1)$$

Der Koeffizient λ ist abhängig von der Größe der Energielücke und damit auch von der Polarität des Lösungsmittels.

Wie schon beschrieben, wird der S_1 -Anregungszustand bei allen untersuchten Verbindungen in polaren Lösungsmitteln bei 77 K durch Fluoreszenz und ISC deaktiviert, wobei die Geschwindigkeitskonstante für diesen strahlungslosen Prozeß zwischen 9,1 und $16,6 \cdot 10^7 \text{ sec}^{-1}$ weniger von der Art der Substituenten als von dem Verdrillungswinkel zwischen

dem Donator und der Ebene des aromatischen Ringes abhängt, wie es bei Anilinderivaten zu beobachten ist [15–17]. Für die in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen ABN und ABEE und ihre N-Alkylderivate ist nur ein kleiner Verdrillungswinkel zwischen Aminogruppe und Phenylring zu erwarten [18], da aufgrund des konjugierten Akzeptorsubstituenten ein steiles Verdrillungspotential vorliegt. Dies gilt auch für die hier vorliegende $^3L_a \rightarrow ^1A$ -Phosphoreszenz, deren Geschwindigkeitskonstante ebenfalls stark von dem Verdrillungswinkel zwischen Aminogruppe und der aromatischen Ringebene abhängig ist und mit zunehmender Größe des Verdrillungswinkels größer wird [15].

Das Interkombinationsverhältnis Φ_P/Φ_F spiegelt das Verhältnis der Desaktivierung des S_1 -Zustandes durch Fluoreszenz und ISC wieder, wobei Φ_P/Φ_F in erster Näherung von der Fluoreszenzgeschwindigkeit

Tab. 4. Einfluß der Lösungsmittelpolarität auf die Fluoreszenzgeschwindigkeitskonstante von ABEE und ABN. Fehler: a) $\pm 10\%$; b) $\pm 20\%$.

Substanz	Lösungsmittel	Φ_F^{RT} (a)	τ_F^{RT}/nsec (a)	$k_F^{RT} \cdot 10^{-7} \text{ sec}$ (b)
ABEE	<i>n</i> -Hexan	0,12	3,2	3,8
	<i>n</i> -Butyläther	0,24	1,8	13,3
	<i>n</i> -Butylchlorid	0,22	1,5	14,7
	<i>n</i> -Butyronitril	0,30	1,1	27,2
	Acetonitril	0,34	1,1	30,9
	Äthanol	0,074	0,45	16,4
ABN	<i>n</i> -Hexan	0,14	3,3	4,1
	<i>n</i> -Butylchlorid	0,15	3,0	4,9

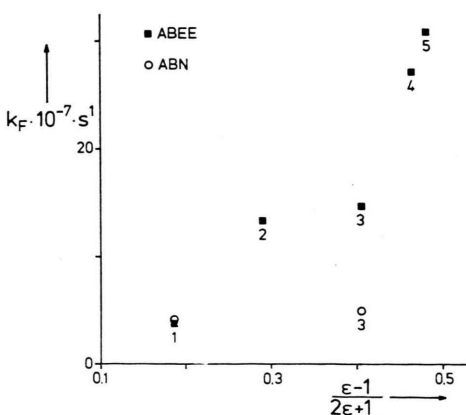


Abb. 9. Einfluß der Lösungsmittelpolarität auf die Fluoreszenzgeschwindigkeitskonstanten von ABEE und ABN. Lösungsmittel: 1. *n*-Hexan; 2. *n*-Butyläther; 3. *n*-Butylchlorid; 4. *n*-Butyronitril; 5. Acetonitril.

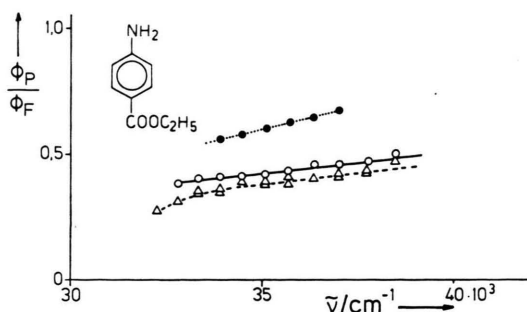


Abb. 10. Abhängigkeit des Interkombinationsverhältnisses Φ_P/Φ_F von der Anregungswellenzahl und der Lösungsmittelpolarität bei ABEE. ●—● *n*-Butylchlorid/2-Methylbutan (9:1); ○—○ Äthanol abs.; △—△ Äthanol 95%.

keitskonstanten abhängig ist. Folglich überwiegt aufgrund der langsameren $^1L_b \rightarrow ^1A$ -Fluoreszenz bei den substituierten Benzonitrilen die Phosphoreszenz gegenüber der Fluoreszenz, d.h. das Interkombinationsverhältnis ist bei diesen Verbindungen größer als eins. Für DMABEE und DEABEE ist die Situation wegen der schnelleren $^1L_a \rightarrow ^1A$ -Fluoreszenz eine andere: Hier überwiegt die Quantenausbeute der Fluoreszenz in polaren Lösungsmitteln bei 77 K bei weitem die der Phosphoreszenz ($\Phi_P/\Phi_F < 0,6$), wobei das Interkombinationsverhältnis etwas von der Anregungswellenlänge abhängt (10% des Wertes über einen Wellenlängenbereich von 4000 cm^{-1}). Bei DMABN und DEABN kann eine solche Abhängigkeit nicht beobachtet werden.

Das Interkombinationsverhältnis von ABEE ist sowohl von der Anregungswellenlänge als auch — ganz im Gegensatz zum ABN — vom Lösungsmittel abhängig (Abbildung 10). Dies ist eine direkte Folge der Umkehrung der beiden untersten Anregungszustände in polaren Lösungsmitteln. Aufgrund der geringeren Lösungsmittelpolarität von *n*-Butylchlorid gegenüber Äthanol ist Φ_P/Φ_F in Butylchlorid größer als in Äthanol.

4. Diskussion

Nach der Störungsrechnung von Petruska [6] zur Beschreibung der Substituenteneffekte auf den $^1L_b \leftarrow ^1A$ -Übergang berechnet sich die Frequenzverschiebung für substituierte Benzolderivate wie folgt:

$$-\Delta\tilde{\nu} = \sum_m l_m + \left| \sum_m v_m \exp(2\pi i m/3) \right|^2 - 0,2 \left[\sum_m v_m (-1)^m \right]^2. \quad (2)$$

Darin gibt die Laufzahl $m = 0, 1, 2 \dots, 5$ die Position des Substituenten am aromatischen Ring an. Bei Anwendung auf monosubstituierte Benzolderivate ergibt Gl. (2)

$$-\Delta\tilde{\nu} = I_0 + 0,8 v_0^2 \quad (3)$$

und für 1,4-disubstituierte Benzolderivate erhält man

$$-\Delta\tilde{\nu} = I_0 + I_3 + 0,8 v_0^2 + 0,8 v_3^2 + 2,4 v_0 v_3. \quad (4)$$

Der Parameter I beschreibt den induktiven Effekt 1. Ordnung und den konjugativen Effekt 2. Ord-

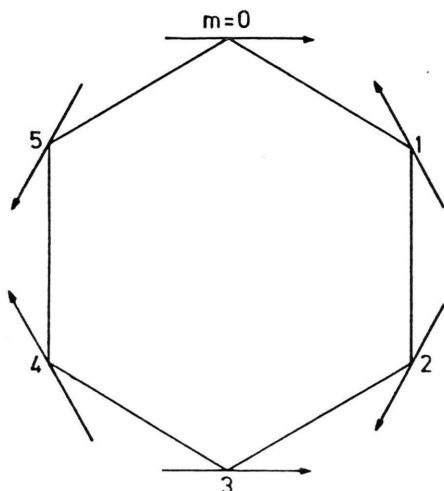


Abb. 11. Vektorrichtung $\exp(2\pi i m/3)$ des ${}^1L_b \leftarrow {}^1A$ -Übergangs.

nung, der durch die Substituenten am Benzolring hervorgerufen wird. Beide Effekte sind von der Natur des Substituenten, nicht aber von dessen Position am Benzolring abhängig, d.h. es handelt sich hierbei um einen skalaren Substituenteneffekt. Der induktive Effekt 1. Ordnung eines Substituenten ist der Einfluß des Potentialfeldes des Substituenten auf die π -Elektronen des Benzolmoleküls. Der konjugative Effekt hingegen stellt eine Mischung der CT-Zustände mit dem Anregungszustand 1L_b dar.

Der Parameter v ist kennzeichnend für den induktiven Effekt 2. Ordnung, einen vektoriellen Substituenteneffekt. Neben der Art dieses Substituenten spielt hier auch dessen Position am aromatischen Ring eine Rolle (Abbildung 11). Dieser Substituenteneffekt beschreibt die Mischung von Anregungszuständen geeigneter Symmetrie.

Berechnet man die Wellenzahlverschiebung bei mono- und 1,4-disubstituierten Benzolderivaten für einige Substituentenkombinationen mit Substituentenparametern, die von Petruska bzw. Stevenson ermittelt wurden, so zeigt sich eine gute qualitative Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment (Abbildung 12). Insbesondere wird deutlich, daß bei den monosubstituierten Derivaten der ${}^1L_b \leftarrow {}^1A$ -Übergang mit zunehmender Akzeptorstärke zu kleineren Wellenlängen hin verschoben wird, weil der skalare Parameter und das Quadrat des vektoriellen Parameters sich addieren. Es zeigt sich dabei, daß der Ester im Vergleich zum Nitril den

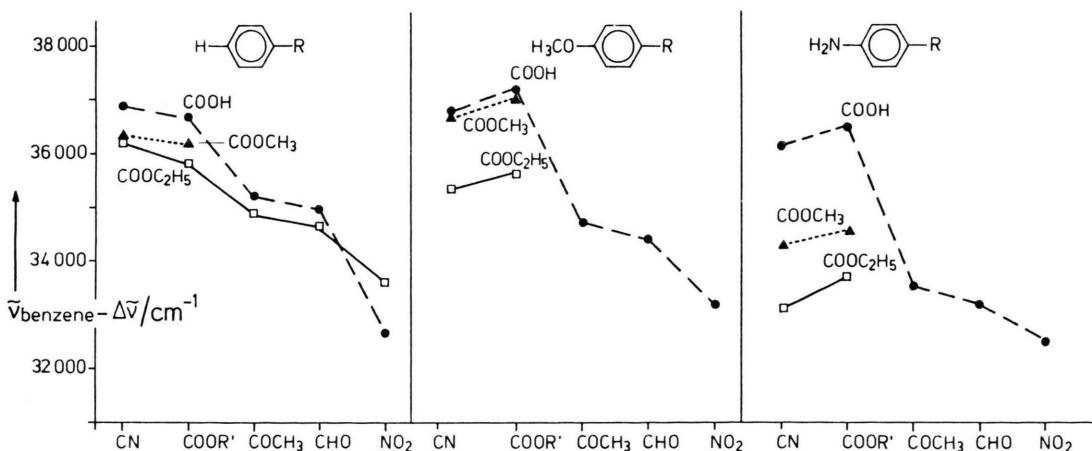


Abb. 12. Einfluß des Akzeptors auf den ${}^1L_b \leftarrow {}^1A$ -Übergang einiger Donator-substituierter Benzolderivate. ●.....● Stevenson-Parameter; ▲.....▲ Petruskas Parameter; □—□ experimentell (die Parameter für die COOCH₃-Gruppe ($r = -24 \text{ cm}^{-1/2}$; $I = 1260 \text{ cm}^{-1}$) sind nach Petruska neu und analog zu denen der Nitrilgruppe berechnet worden).

stärkeren Akzeptor darstellt. Im Gegensatz zu den monosubstituierten Benzolderivaten zeigen die 1,4-Donator/Akzeptor substituierten Benzolderivate ein anderes Verhalten, da sich die vektoriellen Substituenteneffekte bei dieser Verbindungsklasse mehr oder weniger stark kompensieren. Da der Ester im Verhältnis zum Nitril einen größeren vektoriellen aber kleineren skalaren Substituenteneffekt auf-

weist, liegt der $^1L_b \leftarrow ^1A$ -Übergang in dieser Verbindungsklasse für den Ester bei höheren Wellenzahlen als für das entsprechend substituierte Nitril.

Für wertvolle Anregungen und eine kritische Diskussion dieser Arbeit danke ich Prof. Dr. E. Lippert und Priv.-Doz. Dr. W. Rettig.

- [1] Z. R. Grabowski, K. Rotkiewicz, W. Rubaszewska u. E. Kirkov-Kaminska, *Acta Physica Polonia* **A54**, 767 (1978).
- [2] Z. R. Grabowski, K. Rotkiewicz, A. Siemiarczyk, P. J. Cowley u. W. Baumann, *Nouv. J. Chim.* **3**, 443 (1979).
- [3] T. P. Carsey, G. L. Findley u. S. P. McGlynn, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 4502 (1979).
- [4] R. Nakagaki, S. Nagakura, T. Kobayashi u. S. Iwata, *Bull. Chem. Soc. Japan* **51**, 2867 (1978).
- [5] W. Rettig, G. Wermuth u. E. Lippert, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **83**, 692 (1979).
- [6] J. Petruska, *J. Chem. Phys.* **34**, 1116, 1120 (1961).
- [7] P. E. Stevenson, *J. Molecular Spectroscopy* **15**, 220 (1965).
- [8] W. Rettig, *J. Chem. Phys.* **86**, 1970 (1982).
- [9] J. N. Murrell, *Elektronenspektren organischer Moleküle*, Hochschultaschenbücherverlag, Nr. 250/250 a, Mannheim 1967.
- [10] A. C. Albrecht, *J. Chem. Phys.* **33**, 156 (1960).
- [11] S. Suzuki, T. Fugil, A. Jmal u. H. Akahori, *J. Phys. Chem.* **81**, 1592 (1977).
- [12] E. Lippert, W. Lüder u. F. Moll, *Spectrochim. Acta* **10**, 858 (1959).
- [13] S. J. Strickler u. R. A. Berg, *J. Chem. Phys.* **37**, 814 (1962).
- [14] K. Kimura, H. Tsubomara u. S. Nagakura, *Bull. Chem. Soc. Japan* **37**, 1336 (1964).
- [15] G. Wermuth, Diplomarbeit, Berlin 1978.
- [16] M. Kasha u. H. B. Rawls, *Photochemistry and Photobiology* **7**, 561 (1968).
- [17] E. C. Lim u. S. K. Chakrabarti, *J. Chem. Phys.* **47**, 4726 (1967).
- [18] W. Rettig, *J. Lumin.* **26**, 21 (1981).