

Einfluß der Reaktionsenthalpie auf die Bildung von „Twisted Intramolecular Charge Transfer“ (TICT) – Anregungszustände in unpolaren Lösungsmitteln: p-substituierte N,N-Dimethylaniline

Günter Wermuth

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

Z. Naturforsch. **38 a**, 641–647 (1983); received March 7, 1983

The Influence of Reaction enthalpy on the Formation of “Twisted Intramolecular Charge Transfer” (TICT)-States in Inert Solvents: p-Substituted N,N-Dimethylanilines

In saturated hydrocarbons dual fluorescence appears both in p-N,N-Dimethylaminobenzonitril (DMABN) and p-N,N-Dimethylaminoethylbenzoate (DMABEE). The temperature-dependence of the fluorescence quantum yield suggests that in DMABEE $E(B^*) \approx E(\text{TICT})$ and in DMABN $E(B^*) < E(\text{TICT})$.

1. Einleitung

p-N,N-Dimethylaminobenzonitril (DMABN) zeigt in polaren Lösungsmitteln zwei Fluoreszenzbanden, eine langwellige F_A -Bande und eine kurzwellige F_B -Bande. In unpolaren Lösungsmitteln jedoch konnte bis jetzt nur die kurzwellige F_B -Bande beobachtet werden [1]. Neuere Untersuchungen lassen erkennen, daß die langwellige F_A -Bande von einem hochpolaren „twisted intramolecular charge transfer“ (TICT)-Zustand emittiert wird, der durch eine Rotation der $N(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe um die C_{Ar} -N-Bindungsachse gebildet wird [2]. Die Bildung von spezifischen Exiplexen mit den Lösungsmittelmolekülen kann als Ursache für die langwellige F_A -Bande ausgeschlossen werden [3–5], da vor kurzem am Beispiel des p-N,N-Diäthylaminobenzoesäureäthylester (DEABEE) gezeigt wurde, daß auch in unpolaren Lösungsmitteln prinzipiell ein TICT-Zustand gebildet werden kann [6]. Aus diesem Grunde erscheint eine Klärung der Ursache für das „Ausbleiben“ der dualen Fluoreszenz von DMABN in unpolaren Lösungsmitteln notwendig. Hierbei könnten sowohl kinetische Aspekte eine Rolle spielen – wie insbesondere die Form der beiden an der Photoreaktion beteiligten Hyperflächen 1B und 1A (Punktgruppe C_2) entlang der Reaktionskoordinate,

wobei im Falle des DMABN eine Überkreuzung stattfindet [7, 8] –, als auch thermodynamische Gesichtspunkte, d. h. die Größe der freien Reaktionsenthalpie für die Reaktion $B^* \rightleftharpoons \text{TICT}$. In dieser Arbeit soll gezeigt werden, daß dieser zweite Aspekt für die Bildung des TICT-Zustandes bei DMABN in unpolaren Lösungsmitteln von besonderer Wichtigkeit ist.

2. Experimentelles

Quantenkorrigierte Emissionsspektren wurden mit dem Spektrofluorometer Fica 55 MK II (Spaltbreite für Anregung und Emission 7,5 nm) und Absorptionsspektren mit einem Cary 14-Spektrophotometer aufgezeichnet.

Relative Quantenausbeuten wurden gegen p-Terphenyl in Cyclohexan als Standard ($\Phi_F = 0,93$) unter Berücksichtigung des Brechungsindex des Lösungsmittels, dessen Temperaturabhängigkeit und der Temperaturabhängigkeit der optischen Dichte ermittelt. Angeregt wurde grundsätzlich im Maximum der 1L_a -Bande der entsprechenden Verbindung ($280 \text{ nm} < \lambda_{ex} < 315 \text{ nm}$; $E_{max} < 0,1$). DMABEE zeigt besonders bei tiefen Temperaturen eine ausgeprägte Schwingungsstruktur; deshalb wurde wegen der relativ großen Spaltbreite von 7,5 nm auf der Anregungsseite des Spektrofluorometers eine mittlere Extinktion berücksichtigt [9]. Die Reinigung von DMABN und DMABEE ist in [10] und die der verwendeten Lösungsmittel in [6] beschrieben worden.

Sonderdruckanforderungen an 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 / 0600-0641 \$ 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.

2.1. Auswertung von Fluoreszenzspektren mit zwei überlagerten Teilbanden

Alle Emissionsmessungen wurden digitalisiert, wobei das Spektrum durch 401 Datenpunkte im Bereich von 300 bis 500 nm in einer in Bezug auf die Fluoreszenzintensität normierten Form dargestellt wird. Für die mathematische Separation der überlagerten Teilbanden (F_A und F_B) wurde ein iteratives Optimierungsverfahren entwickelt, das auf der Methode der kleinsten Quadrate basiert. Für das hier beschriebene Gradientenverfahren erscheint es auch im Hinblick auf die Berechnung der ersten Ableitung der Fehlerquadratsumme vorteilhaft, die Fluoreszenzbanden durch eine Linearkombination von Gauß- und Lorentz-Kurven zu approximieren. Für die kurzweilige Flanke des Fluoreszenzspektrums werden nur Gauß-Funktionen verwendet.

Für $\lambda < \lambda_{\max}$:

$$F(\lambda) = \exp\left(-\frac{(\lambda - \lambda_{\max})^2}{2 \cdot (0,85 \Delta\lambda_K)^2}\right) \quad (1)$$

und für $\lambda \geq \lambda_{\max}$:

$$F(\lambda) = (1 - B) \cdot \exp\left(-\frac{(\lambda - \lambda_{\max})^2}{2 \cdot (0,85 \Delta\lambda_L)^2}\right) + B \frac{(\Delta\lambda_L)^2}{(\lambda - \lambda_{\max})^2 + (\Delta\lambda_L)^2} \quad (2)$$

mit B = Lorentz-Anteil,

λ_{\max} = Banden-Maximum,

$\Delta\lambda_L$, $\Delta\lambda_K$ = Halbwertsbreiten der kurzweiligen bzw. langweiligen Hälften der Bande (siehe Abbildung 1).

Als frei wählbare Parameter stehen λ_{\max} , die Lage des Fluoreszenzbandenmaximums, der Lorentz-Anteil B , der die Steilheit der langweiligen Flanke im Bereich des Fluoreszenzbandenfußes beschreibt, und die Halbwertsbreitenanteile $\Delta\lambda_L$ und $\Delta\lambda_K$, die die Symmetrie der Fluoreszenzbande mit der Halbwertsbreite $\Delta\lambda_L + \Delta\lambda_K$ bestimmen, zur Verfügung.

Die spektrale Intensitätsverteilung für die beobachtete duale Fluoreszenz läßt sich mit $\lambda < \lambda_{\max}^B$:

$$F(\lambda) = b \cdot \exp\left(-\frac{(\lambda - \lambda_{\max}^B)^2}{2(0,85 \Delta\lambda_K^B)^2}\right) + a \cdot \exp\left(-\frac{(\lambda - \lambda_{\max}^A)^2}{2(0,85 \Delta\lambda_K^A)^2}\right), \quad (3)$$

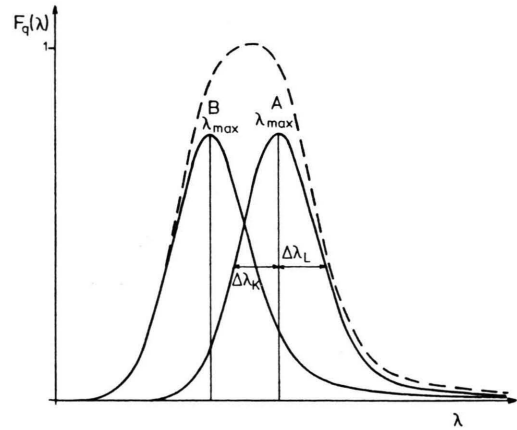


Abb. 1. Beschreibung einer experimentell ermittelten Intensitätsverteilung zweier sich überlagernder Banden durch Addition analytischer Funktionen.

$\lambda_{\max}^B \leq \lambda \leq \lambda_{\max}^A$:

$$F(\lambda) = b \left[(1 - B) \exp\left(-\frac{(\lambda - \lambda_{\max}^B)^2}{2(0,85 \Delta\lambda_L^B)^2}\right) + B \frac{(\Delta\lambda_L^B)^2}{(\lambda - \lambda_{\max}^B)^2 + (\Delta\lambda_L^B)^2} \right] + a \cdot \exp\left(-\frac{(\lambda - \lambda_{\max}^A)^2}{2(0,85 \Delta\lambda_K^A)^2}\right); \quad (4)$$

$\lambda > \lambda_{\max}^A$:

$$F(\lambda) = b \left[(1 - B) \exp\left(-\frac{(\lambda - \lambda_{\max}^B)^2}{2(0,85 \Delta\lambda_L^B)^2}\right) + B \frac{(\Delta\lambda_L^B)^2}{(\lambda - \lambda_{\max}^B)^2 + (\Delta\lambda_L^B)^2} \right] + a \left[(1 - A) \exp\left(-\frac{(\lambda - \lambda_{\max}^A)^2}{2(0,85 \Delta\lambda_K^A)^2}\right) + A \frac{(\Delta\lambda_K^A)^2}{(\lambda - \lambda_{\max}^A)^2 + (\Delta\lambda_K^A)^2} \right] \quad (5)$$

mathematisch beschreiben.

Hierbei müssen, um die bestmögliche Übereinstimmung mit den experimentellen Spektren zu erhalten, vier Parameter optimiert werden, nämlich die Fluoreszenzintensitäten a und b der beiden Fluoreszenzbanden und die spektrale Lage ihrer Maxima. Die Halbwertsbreiten und die Lorentz-Anteile sind experimentell zugänglich. $\Delta\lambda_K^B$, $\Delta\lambda_L^B$ werden aus der Fluoreszenz von p-(N-Pyrrolidino)ben-

zoesäureäthylester in unpolaren Lösungsmitteln und $\Delta\lambda_K^A$, $\Delta\lambda_L^A$ über die nach der in [6] beschriebenen Methode berechnete F_A -Bande von DEABEE in unpolaren Lösungsmitteln ermittelt.

Als Maß für die Abweichung zwischen den experimentellen Werten und der Modellrechnung aus Gauß- und Lorentz-Anteilen für die Fluoreszenzbanden wird die Fehlerquadratsumme gewählt. Bezeichnet man die Abweichung mit ε_n (der Index n bezieht sich auf den n -ten Datenpunkt,

$$\varepsilon_n = [f(v_n^{\text{calc}}) - f(v_n^{\text{exp}})]_n, \quad (6)$$

$f(v)$ ist eine Funktion der allgemeinen Variablen v), so muß für die optimale Anpassung zwischen Experiment und Modell

$$\sum_n \varepsilon_n^2 = \text{Minimum} \quad (7)$$

gelten. Sämtliche partiellen Ableitungen nach der Variablen v_i müssen folglich verschwinden, d. h. alle Gradienten sind im Minimum 0. Befindet man sich in der Nähe des Minimums, so kann man in guter Näherung davon ausgehen, daß sich die Abweichung jedes Datenpunktes linear aus der Ableitung der Variablen zusammensetzt:

$$\Delta\varepsilon_{v_i} = \sum_n 2\varepsilon_n \frac{\partial\varepsilon_n}{\partial v_i} = \sum_n 2 \frac{\partial\varepsilon_n}{\partial v_i} \left(\sum_i \frac{\partial\varepsilon_n}{\partial v_i} \Delta v_i \right). \quad (8)$$

Man erhält damit ein System von vier Bestimmungsgleichungen mit vier Unbekannten Δv_i , welches sich nach einem Gauß-Algorithmus lösen läßt.

Bis zur Konvergenz des Verfahrens gilt für die neuen Variablen

$$v_i^{(p+1)} = v_i^{(p)} - \Delta v_i \quad (9)$$

(i bezieht sich auf die i -te Variable, p gibt den Iterationszyklus an).

Das hier beschriebene Verfahren läßt sich nur für Quantenausbeuteverhältnisse $\Phi_A/\Phi_B > 0.15$ verwenden. Ist jedoch $\Phi_A/\Phi_B < 0.15$, wie z. B. bei der dualen Fluoreszenz von DMABN in unpolaren Lösungsmitteln, so muß die Trennung nach dem in [6] beschriebenen Verfahren erfolgen.

Tab. 1. Daten für die Halbwertsbreiten und Formen der Fluoreszenzteilbanden.

	F_A -Bande	F_B -Bande
$\Delta\lambda_K$ (nm)	24	16
$\Delta\lambda_L$ (nm)	34	20
Lorentz-Anteil	0,5	0,5

3. Resultate

DMABEE zeigt in Methylcyclohexan/Methylcyclopentan (1:1) (MCH/MCP) eine Fluoreszenzbande mit einem Maximum bei 29940 cm^{-1} , die einem erheblichen Temperatureinfluß unterliegt; so wird die Halbwertsbreite mit abnehmender Temperatur kleiner ($T = 293 \text{ K}$: $\Delta\bar{\nu}_{1/2} = 3800 \text{ cm}^{-1}$; $T = 77 \text{ K}$: $\Delta\bar{\nu}_{1/2} = 3000 \text{ cm}^{-1}$). Diese Temperaturabhängigkeit der Halbwertsbreite kann durch zwei Fluoreszenzbanden erklärt werden, die sich überlagern und deren relative Intensität temperaturabhängig ist.

Die Bandentrennung nach dem weiter oben beschriebenen Verfahren ergibt, daß das Maximum der F_B -Bande von DMABEE in MCH/MCP bei 30030 cm^{-1} und das der F_A -Bande bei 27590 cm^{-1} liegt. Im Gegensatz zur F_B -Bande wird die F_A -Bande bei tieferen Temperaturen zu kleineren Wellenzahlen in verschoben ($T = 132 \text{ K}$: $\bar{\nu}_B = 30120 \text{ cm}^{-1}$; $\bar{\nu} = 26700 \text{ cm}^{-1}$). Dieser bathochrome Effekt der F_A -Bande hat seine Ursache in einer Dipol-induzierten Dipol-Wechselwirkung zwischen dem hohen Dipolmoment des TICT-Zustandes und dem induzierten Dipolmoment der Lösungsmittelmoleküle [6].

Die Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenzquantenausbeuten Φ_A und Φ_B kann mit dem von Grabowski [11] entwickelten kinetischen Schema für die duale Fluoreszenz substituierter Dialkylaniline in polaren Lösungsmitteln beschrieben werden (Abbildung 3).

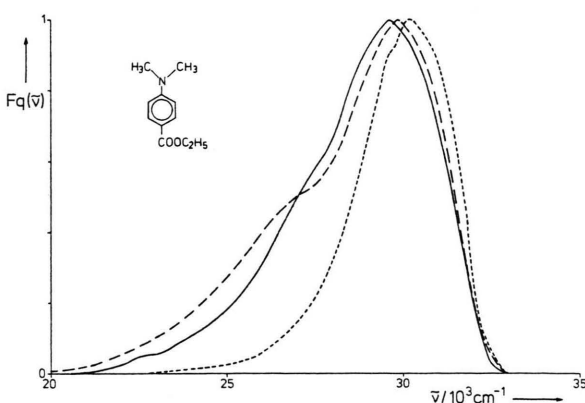


Abb. 2. Temperatureinfluß auf die spektrale Fluoreszenzverteilung von DMABEE in MCH/MCP (1:1) – Konzentration: $5 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$. — 293 K; ---- 152 K; - - - - 85 K.

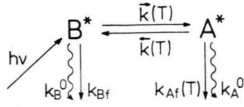


Abb. 3. Kinetisches Schema für die adiabatische Photo-reaktion $B^* \rightleftharpoons A^*$ (TICT).

Mit

$$k_A = k_{Af}(T) + k_A^0, \quad k_B = k_{Bf} + k_B^0$$

ergibt sich für die Quantenausbeuten

$$\Phi_B = \frac{k_{Bf} \cdot (\bar{k} + k_A)}{k_B \cdot (\bar{k} + k_A) + \bar{k} k_A}, \quad (10)$$

$$\Phi_A = \frac{k_{Af} \cdot \bar{k}}{k_B \cdot (\bar{k} + k_A) + \bar{k} k_A}, \quad (11)$$

$$\Phi_A/\Phi_B = \frac{k_{Af} \cdot \bar{k}}{k_{Bf} \cdot (\bar{k} + k_A)}. \quad (12)$$

Die Temperaturabhängigkeit des relativ kleinen Quantenausbeuteverhältnisses Φ_A/Φ_B ist für Temperaturen $T > T_m$ ($T = T_m$: Maximum der Kurve $\ln \Phi_A/\Phi_B = f(T)$) gering (Abbildung 4). Das gleiche gilt auch für den Lösungsmiteleinfluß auf Φ_A/Φ_B , der ebenfalls für cyclische Kohlenwasserstoffe sehr klein ist. Allerdings stellt 3 Methylpentan (3 MP) eine gewisse Ausnahme dar, da im Gegensatz zu den cyclischen Kohlenwasserstoffen Φ_A/Φ_B in 3 MP etwas kleiner ist.

Die beiden Kurven $\ln \Phi_A = f(1/T)^*$ und $\ln \Phi_B = f(1/T)$ (Abb. 5) zeigen einen ungewöhnlichen Verlauf. Auffällig ist das starke Ansteigen der Fluoreszenzquantenausbeute mit abnehmender Temperatur im Bereich $T > 230$ K. Die Zunahme der Gesamtfluoreszenzquantenausbeute $\Phi_A + \Phi_B$ zu niedrigen Temperaturen hin ist nicht auf die adiabatische Photoreaktion ($B^* \rightleftharpoons A^*$) zurückzuführen, sondern auf einen zusätzlichen temperaturabhängigen Desaktivierungsmechanismus, der nur bei Temperaturen $T > 230$ K eine Bedeutung hat, denn unterhalb dieser Temperatur ist die Quantenausbeute Φ_B über einen weiten Temperaturbereich $230 \text{ K} > T > T_a$ nahezu konstant. Unterhalb der Temperatur T_a steigt sie jedoch wieder stark an. Die Temperatur T_a

* Diese Kurve ist wegen des großen Meßfehlers von $\pm 40\%$ sehr ungenau und wenig aussagekräftig. Eindeutig sind hierbei die beiden Knickpunkte bei hohen und tiefen Temperaturen. Der Knickpunkt bei tiefen Temperaturen hat dieselbe Ursache wie bei DEABEE ($\bar{k} = k_B$).

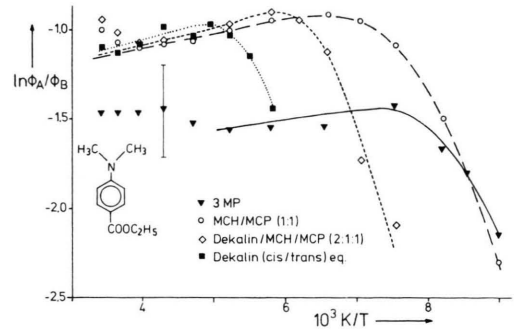


Abb. 4. Abhängigkeit des Quantenausbeuteverhältnisses Φ_A/Φ_B von Temperatur und Lösungsmittel bei DMABEE – Konzentration: $2 \cdot 10^{-6}$ mol/l.

Tab. 2. Abhängigkeit der Temperatur T_a von der Aktivierungsenergie der Lösungsmittelviskosität $E(298 \text{ K})$ bei DMABEE. (Die Aktivierungsenergie $E(298 \text{ K})$ wurde zwischen 293 K und 307 K gemessen.)

Lösungsmittel	T_a/K	$E(298 \text{ K})/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
3 MP	124 ± 5	7,2
MCH/MCP (1:1)	132 ± 5	10,7
Dekalin/MCH/MCP (2:1:1)	156 ± 5	10,9
Dekalin cis/trans	187 ± 5	15,3

ist abhängig von der Aktivierungsenergie der Lösungsmittelviskosität. Aus Tab. 2 ist zu entnehmen, daß die Aktivierungsenergie der Lösungsmittelviskosität parallel zu T_a verläuft.

Bei den Lösungsmitteln MCH/MCP und 3 MP kommt die Hinreaktion bei sehr tiefen Temperaturen zum Erliegen, da $\bar{k} \ll k_B$ wird, was zur Folge hat, daß die Quantenausbeute Φ_B einem Grenzwert zustrebt. Dieser Grenzwert wird im Fall des Lösungsmittelgemisches Dekalin/MCH/MCP (2:1:1) schon bei höheren Temperaturen erreicht.

Genauere Untersuchungen der Fluoreszenz von DMABN in 3 MP lassen erkennen, daß auch hier duale Fluoreszenz bei $T > 230$ K zu beobachten ist, wobei das Quantenausbeuteverhältnis Φ_A/Φ_B zu tiefen Temperaturen hin stetig kleiner wird (Abb. 6 und Abbildung 7).

4. Diskussion

4.1. Reaktionsenthalpie ΔH° von DMABEE

Der Bereich innerhalb dessen die Fluoreszenzquantenausbeute Φ_B bei DMABEE nahezu konstant

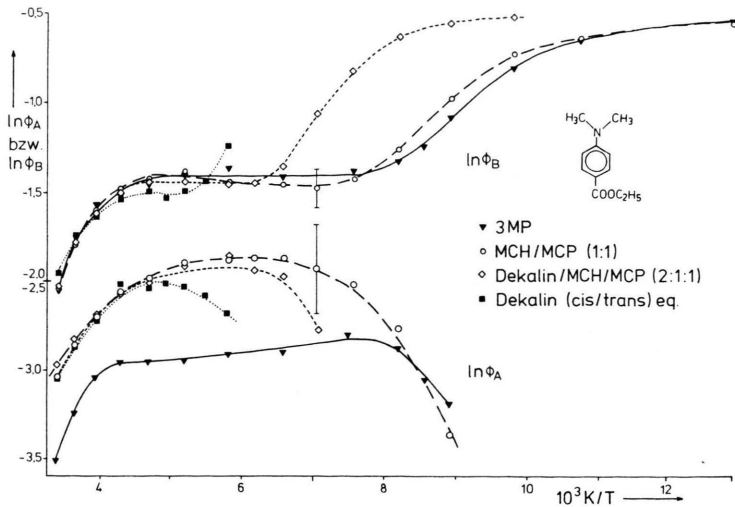


Abb. 5. Quantenausbeuten Φ_A und Φ_B von DMABEE als Funktion der Temperatur in verschiedenen Lösungsmitteln. Konzentration: $2 \cdot 10^{-6}$ mol/l.

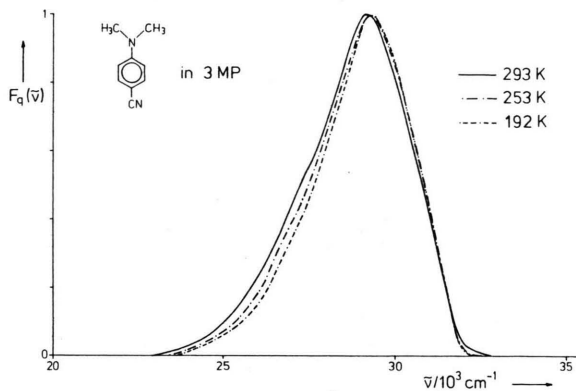


Abb. 6. Temperatureinfluß auf die spektrale Fluoreszenzverteilung von DMABN in 3MP – Konzentration: $5 \cdot 10^{-6}$ mol/l.

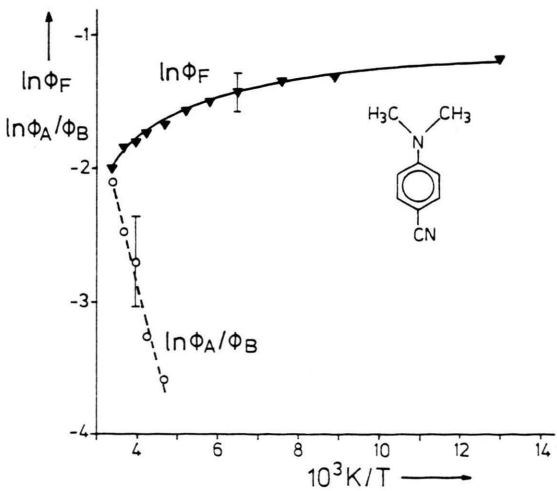


Abb. 7. Abhängigkeit der Gesamtquantenausbeute $\Phi_F = \Phi_A + \Phi_B$ und des Verhältnisses Φ_A/Φ_B von der Temperatur bei DMABN in 3MP. Konzentration: $2 \cdot 10^{-6}$ mol/l.

ist, umfaßt in 3MP etwa 100° . Für diesen Temperaturbereich muß für (10) gelten

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{k_{Bf}(\bar{k} + k_A)}{k_B(\bar{k} + k_A) + \bar{k}k_A} \right) = 0. \quad (13)$$

Die Differentiation ergibt mit $\bar{k} \gg k_A$ für $T > T_m$

$$\frac{\partial \ln \bar{k}}{\partial T} - \frac{\partial \ln k_A}{\partial T} - \frac{\partial \ln \bar{k}}{\partial T} = 0. \quad (14)$$

Beschreibt man die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten durch einen Arrheniusansatz, so ergibt sich für die Aktivierungsenergien

$$E_2 - E_1 - h\nu_1 = 0. \quad (14a)$$

Hierbei stellt E_1 die Aktivierungsenergie für die Hinreaktion und E_2 die für die Rückreaktion dar. $h\nu_1$ ist die Energie für die Aktivierung einiger Schwingungen des TICT-Zustandes [11].

Der Verlauf der Kurve $\ln \Phi_B = f(1/T)$ für Temperaturen $230 \text{ K} > T > T_a$ weist also darauf hin, daß $E_{B^*} \approx E_{\text{TICT}}$ ist, d. h. die beiden Zustände nahezu isoenergetisch sind.

Aus der Steigung der Kurve $\ln \Phi_A/\Phi_B$ gegen $1/T$ für $T > T_m$ ergibt sich für die Summe $E_2 - E_1 - h\nu_1$ ein Wert von 710 J/mol , der als oberer Grenzwert anzusehen ist (Abbildung 4). Legt man einen Wert $-h\nu_1 \approx 40 \text{ cm}^{-1}$ [6] zugrunde, so erhält man für die Energiedifferenz $E_2 - E_1 \approx 1,1 \text{ kJ/mol}$ als oberen Grenzwert. Diese relativ kleine Energiedifferenz ist ein weiteres Indiz für eine nahezu isoenergetische Lage der beiden Zustände B^* und A^* (TICT).

4.2. Energien der B*- und der TICT-Zustände

Die F_B -Bande wird bei DMABN und DMABEE nicht von der gleichen Energiehyperfläche emittiert. Während bei DMABN die F_B -Fluoreszenz aus einem 1L_b -Zustand stammt, wird diese bei DMABEE aus einem 1L_a -Zustand emittiert [10]. Von besonderer Bedeutung ist die unterschiedliche Frequenz der F_B -Fluoreszenz. Diese ist bei DMABEE um 1000 cm^{-1} größer als bei DMABN (Tabelle 3). Mit der Näherung $E_{S_0}(\text{DMABN}) = E_{S_0}(\text{DMABEE})$ ergibt sich für den B*-Zustand von DMABEE eine Energie, die um $\approx 1000\text{ cm}^{-1}$ größer ist als die für den B*-Zustand von DMABN. Die Emission der F_A -Fluoreszenz erfolgt sowohl für DMABN als auch für DMABEE aus einem Zustand mit der Symmetrie 1A (Punktgruppe C_2), wobei die Frequenz dieses Überganges bei beiden Verbindungen etwa gleich groß ist ($\tilde{\nu}_F(\text{DMABN}) \approx 24400\text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}_F(\text{DMABEE}) = 24450\text{ cm}^{-1}$ in n-Butylchlorid bei 293 K).

Allerdings muß bei der Betrachtung der energetischen Lage der TICT-Zustände berücksichtigt werden, daß sich die Energien der 90° -Konformation im Grundzustand bei beiden Verbindungen unterscheiden. So weisen NMR-Kopplungskonstanten sterisch gehinderter p-N,N-Dimethylanilinderivate darauf hin, daß das Verdrillungspotential im Falle einer Estergruppe als Akzeptorsubstituenten steiler ist als bei einer Nitrilgruppe [12]. Diese Beobachtung wird auch durch die mittels SCF-MO-Methoden berechneten Rotationsbarrieren p-substituierter N,N-Dimethylaniline unterstützt [13], die für die Rotation der $N(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe um die C_{Ar} -N-Bindungsachse eine starke Abhängigkeit der Rotationsbarrieren vom Akzeptorsubstituenten zeigen.

Tab. 3. Photophysikalische Daten von DMABN und DMABEE.

Fluoreszenz	DMABN	DMABEE
F_B -Bande ^a		
$\tilde{\nu}^{00}$	30075 cm^{-1}	31060 cm^{-1}
$\tilde{\nu}^{\text{max}}$	29450 cm^{-1}	30350 cm^{-1}
$S_1 \rightarrow S_0$ ^b	${}^1L_b \rightarrow {}^1A$	${}^1L_a \rightarrow {}^1A$
F_A -Bande ^c	$\approx 24400\text{ cm}^{-1}$	24450 cm^{-1}
$\Delta H^\circ = E_2 - E_1$ ^d	$\approx +800\text{ cm}^{-1}$	$\approx -100\text{ cm}^{-1}$

^a $T = 77\text{ K}$; Lösungsmittel DMABN: 3MP; DMABEE: n-Pentan/2,2-Dimethylbutan (3:8).

^b Plattsche Nomenklatur.

^c $T = 293\text{ K}$; Lösungsmittel n-Butylchlorid $\tilde{\nu}^{\text{max}}$ bei $I_F/I_F^{\text{max}} = 0.9$.

^d Aus dem Diagramm $\ln \Phi_A/\Phi_B = f(1/T)$ ermittelt.

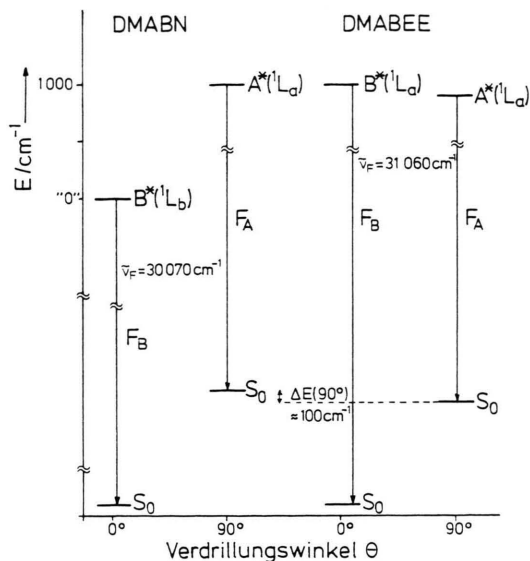


Abb. 8. Termschema von DMABEE und DMABN in unpolaren Lösungsmitteln mit $E(B^*) = \text{„}0^\circ\text{“}$ für DMABN.

Da nun sowohl die NMR-Kopplungskonstanten als auch die mittels SCF-MO-Methoden berechneten Rotationsbarrieren mit den Hammett- σ_p -Substituentenkonstanten korrelieren, ist eine ungefähre Abschätzung der Rotationsbarrieren von DMABN und DMABEE möglich. Hierbei zeigt sich – unter der Voraussetzung, daß für die „ 0° “-Geometrie $E_{S_0}(\text{DMABN}) = E_{S_0}(\text{DMABEE})$ ist –, daß $E_{S_0}(90^\circ)$ von DMABN etwa 100 cm^{-1} oberhalb der Energie $E_{S_0}(90^\circ)$ von DMABEE liegt.

Die Konstruktion eines Termschemas (Abb. 8) mit den im obigen Abschnitt angegebenen relativen Energien ergibt für die beiden hier in unpolaren Lösungsmitteln untersuchten substituierten N,N-Dimethylanilinderivate:

DMABEE

$$E(B^*) > E(\text{TICT}) \quad \Delta H^\circ \approx -100\text{ cm}^{-1},$$

DMABN

$$E(B^*) < E(\text{TICT}) \quad \Delta H^\circ \approx +1000\text{ cm}^{-1}. \quad (15)$$

Auffallend hierbei ist für DMABN die gute Übereinstimmung zwischen der Energiedifferenz $E(B^*) - E(\text{TICT})$, die aus dem Termdiagramm ermittelt wurde und der aus der Auftragung $\ln \Phi_A/\Phi_B$ gegen $1/T$ errechneten Standardreaktionsenthalpie $\Delta H^\circ = E_2 - E_1 \approx +800\text{ cm}^{-1}$.

Berücksichtigt man ferner, daß durch den Elektronentransfer bei Bildung des TICT-Zustandes ein elektronisch angeregter Zustand mit einem gegenüber dem B*-Zustand höheren Ordnungsgrad entsteht, so muß die Änderung der Standardentropie negativ sein ($\Delta S^\circ < 0$). Allerdings ist zu erwarten, daß die Änderung der Standardentropie in unpolaren kleiner als in polaren Lösungsmitteln ist, da hier die Orientierung der Lösungsmittelmoleküle und ein damit verbundenes Einfrieren von Freiheitsgraden fortfällt.

Da nun im Falle des DMABN ΔH° positiv ist, ergibt sich für ΔG° der Reaktion $B^* \rightleftharpoons \text{TICT}$

$$\Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = \Delta G^\circ > 0. \quad (16)$$

Eine spontane TICT-Bildung findet also nicht statt, da $\Delta G^\circ > 0$ ist. Das thermische Gleichgewicht liegt bei Raumtemperatur weitgehendst auf der Seite von B*.

In polaren Lösungsmitteln wird der TICT-Zustand wegen dessen hohen Dipolmoments durch die Orientierungspolarisation des Lösungsmittels energetisch stärker abgesenkt als der B*-Zustand ($\mu(B^*) < \mu(\text{TICT})$), so daß ΔH° und damit auch

ΔG° negativ werden kann:

$$IP_D - EA_A + C + E_{\text{solv}}(\mu, \alpha)_{\text{TICT}} < E(B^*) + E_{\text{solv}}(\mu, \alpha)_{B^*}. \quad (17)$$

In (17) ist IP_D die Ionisierungsenergie des Elektronendonators, EA_A die Elektronaffinität des Akzeptors, C die Coulomb-Energie zwischen dem A^- und dem D^+ -Ion, $E(B^*)$ die Energie des S_1 -Zustandes der planaren Spezies relativ zum Grundzustand und $E_{\text{solv}}(\mu, \alpha)$ die Summe der Wechselwirkungsenergien zwischen dem Dipolmoment μ – einschließlich der Polarisierbarkeit α des Moleküls – und dem polarisierbaren Lösungsmittel.

Gegenüber DMABN ist bei DMABEE in gesättigten Kohlenwasserstoffen $\Delta H^\circ \approx -100 \text{ cm}^{-1}$ recht klein, aber dennoch negativ. Wegen der negativen Standardentropie dürfte $\Delta G^\circ \approx 0$ sein, was zur Folge hat, daß das thermische Gleichgewicht der Reaktion $B^* \rightleftharpoons \text{TICT}$ bei dieser Verbindung bei Raumtemperatur weiter auf der Seite des TICT-Zustandes liegt, als dieses bei DMABN der Fall ist.

Für wertvolle Hinweise und einer kritischen Diskussion dieser Arbeit danke ich Prof. Dr. E. Lippert und Priv.-Doz. Dr. W. Rettig.

- [1] E. Lippert, W. Lüder und H. Boos, *Advan. Mol. Spectrosc.*, A. Mangini, Ed., Pergamon Press, Oxford 1962, p.443.
- [2] Z. R. Grabowski, K. Rotkiewicz, A. Siemiarczuk, D. J. Cowley und W. Baumann, *Nouv. J. Chim.* **3**, 443 (1979).
- [3] E. A. Chandross in "The Exciplex", Autoren: M. Gordon und W. R. Ware, Academic Press, New York 1975, S. 187.
- [4] R. J. Visser und C. A. G. O. Varma, *J. Chem. Soc. Faraday 2*, **76**, 453 (1980).
- [5] Y. Wang und K. B. Eisenthal, *J. Chem. Phys.* **77**, 6076 (1982).
- [6] G. Wermuth, W. Rettig und E. Lippert, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **85**, 64 (1981).
- [7] W. Rettig, *J. Phys. Chem.* **86**, 1970 (1982).
- [8] G. Wermuth, W. Rettig und E. Lippert, 7. Vortragsagung der GDCh, Göttingen 1981.
- [9] G. Wermuth, Diplomarbeit, Berlin 1978.
- [10] W. Rettig, G. Wermuth und E. Lippert, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **83**, 692 (1979).
- [11] Z. R. Grabowski, K. Rotkiewicz, W. Rubaszewska und E. Mirkor-Kaminska, *Acta Phys. Polon A* **54**, 767 (1978).
- [12] K. D. Bartle, G. Hallas, J. D. Hepworth, P. Jones und R. S. Matthews, *J. Chem. Soc. Perkin II*, 192 (1979).
- [13] G. Barbieri, R. Benassi, R. Grandi, U. M. Pagnoni und F. Taddei, *J. Chem. Soc. Perkin II*, 330 (1979).