

Nachweis von Konformationsänderungen bei der strahlungslosen Deaktivierung des S_1 -Zustands Donor-Acceptor-substituierter *trans*-Stilbene mittels Fluoreszenzpolarisation**

Dieter Gloyna, Alfons Kowski* und Aleksander Kubicki

Abstract: A relation has been observed for 4'-acceptor-substituted 4-dimethylamino-*trans*-stilbenes between the fluorescence depolarization and the rate constant of radiationless deactivation due to the adiabatic twisting around ethylene-bonding in the excited *trans*- S_1 -state.

Die Resonanzanregung fluoreszenzfähiger Moleküle in isotroper Lösung mit linear polarisiertem Licht führt zu einer ausgeprägten Fluoreszenzanisotropie (FA), wenn depolarisierende Einflüsse weitgehend ausgeschlossen sind. Depolarisationsfaktoren sind bei rotationsellipsoidalen Molekülen die Brownsche Rotation, Torsionsschwingungen^[1] oder intramole-

kulare Verdrillungen (Konformationsänderungen) im S_1 -Zustand sowie Energiemigration zwischen S_1 und Molekülen im Grundzustand. Eine Separierung dieser Faktoren in der gemessenen FA, r , ist schwierig.

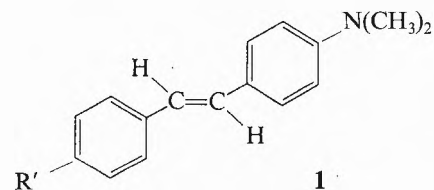
$$r = (I_{\parallel} - I_{\perp}) / (I_{\parallel} + 2I_{\perp}) = 2P / (3 - P)$$

I_{\parallel} , I_{\perp} : Fluoreszenzintensitäten
 P : Polarisationsgrad

Konformationsänderungen werden in Abhängigkeit von der Grösse der sich bewegenden Molekülteile in stark viskoser oder fester Lösung weitgehend zurückgedrängt, ebenso wie die Brownsche Rotation, während Energiemigration in stark verdünnter Lösung niedriger Viskosität benachteiligt ist^[2]. Ist das Verhältnis $\tau_f^w \cdot \tau_R^{-1}$ zwischen der mittleren wahren Fluoreszenzlebenszeit τ_f^w und der Brownschen Rotationszeit τ_R klein (kleiner Depolarisa-

tionsanteil der Brownschen Rotation), so wird bei Abwesenheit von depolarisierenden intermolekularen Prozessen eine Fluoreszenzanisotropie beobachtet, die dem theoretischen Grenzwert der FA, $r_0 = 0.4$, nahekommt. Bereits in wenig viskoser Lösung erhält man bei einigen 4,4'-Donor-Acceptor-substituierten *trans*-Stilbenen mit extrem kleinem τ_f^w (< 20 ps) r -Werte bis zu 0.378^[3]. Bei anderen langgestreckten *trans*-Stilbenen dieser Art, bei der das Übergangsmoment in der Moleküllängsachse liegt^[4], ist die FA dagegen deutlich geringer^[5]. Bei vergleichbarer Molekülgeometrie ($\tau_R \approx \text{const.}$) kann neben etwas grösserem τ_f^w hier Ursache eine schnelle adiabatische Verdrillung^[6,7] des planaren *trans*- S_1 um die durch Donor-Acceptor-Wechselwirkung erheblich geschwächte Ethylenbindung^[8,9] sein, wobei schliesslich *perp*- S_1 mit senkrechter Orientierung beider Molekülhälften gebildet wird und die Übergangsmomentrichtung sich ändert. Die weitere Deaktivierung führt dann zu *cis*-Stilbenen (photochemische *trans-cis*-Isomerisierung).

Wir haben nun den Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeitskonstante k_{tp} dieser Verdrillung des Zustands *trans*- S_1 und der bei konstanter Temperatur gemessenen Fluoreszenzanisotropie für die 4'-Acceptor-substituierten 4-Dimethylamino-*trans*-Stilbene **1** (Tabelle 1) geprüft.



Als Lösungsmittel (LM) dienten Dimethylformamid (DMF), Acetonitril (AN) sowie mehrere Mischungen beider. Die Dielektrizitätskonstanten der reinen Solventien und der Mischungen sind etwa

*Korrespondenz: Prof. Dr. A. Kowski
Instytut Fizyki Doświadczalnej
Uniwersytet Gdański
ul. Wita Stwosza 57
PL-80952 Gdańsk (Polen)

Dr. D. Gloyna
Bereich Biochemie und Reaktionskinetik
Sektion Nahrungsgüterwirtschaft und Lebensmitteltechnologie der Humboldt-Universität
DDR-1040 Berlin

** Diese Untersuchungen wurden im Rahmen des Forschungsprojektes CPBP 01.06 durchgeführt.

gleich gross^[7], so dass ein zusätzlicher Einfluss der LM-Polarität (kontrakierende Wirkung des Onsager-Reaktionsfeldes auf die Solvathülle^[10]) auf die Brownsche Rotation und damit auf die FA weitgehend eliminiert sein sollte. Um Konzentrationsinflüsse auszuschliessen, wurden generell nur verdünnte und innerhalb einer Messreihe etwa gleich konzentrierte Lösungen

($3 \cdot 10^{-5}$ – 10^{-4} mol·dm⁻³) verwendet. Die Konstanten k_{tp} ergeben sich aus τ_f^w und den Fluoreszenzquantenausbeuten ϕ_f bei $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ ^[7] – unter der Annahme, dass nur die Fluoreszenzemission und die *trans-perp*-Rotation zur Deaktivierung von S_1 beitragen – nach

$$k_{tp} = \frac{\phi_f}{\tau_f^w} (\phi_f^{-1} - 1) \quad (1)$$

Tabelle 1. Geschwindigkeitskonstante k_{tp} der Verdrillung (in 10^8 s^{-1}) des *trans*- S_1 -Zustandes, Fluoreszenzanisotropie r in Abhängigkeit vom Molenbruch χ_{AN} des Acetonitrils in Acetonitril-Dimethylformamid-Mischungen bei 25°C für 4'-Acceptor-substituierte 4-Dimethylamino-*trans*-stilbene **1**.

χ_{AN}	1b , R' = P(O)Ph ₂		1g , R' = CN		1k , R' = OMe	
	k_{tp}	r	k_{tp}	r	k_{tp}	r
0	21.7	0.121	13.9	0.062	12.8	0.053
0.1		0.115	14.0	0.060		0.051
0.3	21.3	0.107	15.9	0.055	12.7	0.045
0.5	22.8	0.097	17.4	0.052	13.1	0.038
0.6	23.7		18.9	0.049	13.5	0.036
0.75	24.4		21.0	0.046	13.8	0.032
0.9	27.1	0.079		0.041	15.9	0.029
0.95				0.040		0.028
1.0	30.6	0.070	21.4	0.038	16.8	0.027

Die FA wurde mit einem selbstregistrierenden Gerät mit elasto-optischem Quarz-Lichtmodulator und Quarz-Arago-Kompensator gemessen^[11] (Anregung: **1g** bei $\lambda = 420 \text{ nm}$, **1b** 415 nm , **1k** 385 nm). Tabelle 1 enthält die Messwerte. Die FA, r , steigt bei allen drei Stilbenen **1** mit fallendem k_{tp} (Fig. 1). Dies belegt, dass die Deutung der Konstante der strahlungslosen Deaktivierung als Geschwindigkeitskonstante k_{tp} der Konformationsänderung gerechtfertigt ist. Übereinstimmend damit ergibt die Auftragung $(r_0/r) - 1$ vs. τ_f^w/η entsprechend der Perrin-Gleichung (2)^[12] in keinem Fall für **1** Geraden in hier untersuchten Bereich kleiner dynamischer Viskositäten η .

$$\frac{r_0}{r} - 1 = \frac{kT}{V_{\text{eff}}} \cdot \frac{\tau_f^w}{\eta} = \frac{\tau_f^w}{\tau_R} \quad (2)$$

Dies ist für langgestreckte, im S_1 -Zustand konformativ nicht fixierte Moleküle typisch^[13].

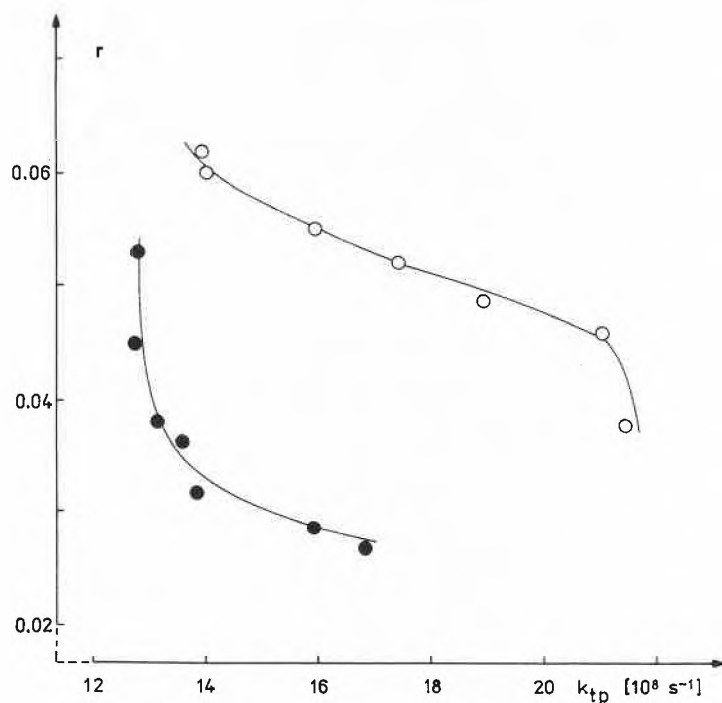


Fig. 1. Die Abhängigkeit der Fluoreszenzanisotropie r von der Geschwindigkeitskonstanten k_{tp} der adiabatischen Verdrillung des *trans*- S_1 -Zustandes für 4-Dimethylamino-4'-cyano-*trans*-stilben **1g** (○) und 4-Dimethylamino-4'-methoxy-*trans*-stilben **1k** (●) in Acetonitril, Dimethylformamid und Mischung beider Lösungsmittel bei 25°C (siehe auch Tabelle 1).

Eingegangen am 4. Februar 1987 [FC 101]

[1] A. Jabłoński, *Bull. Acad. Pol. Sci. Ser. Sci. Math. Astron. Phys.* 25 (1977) 603.
 [2] T. Förster: *Fluoreszenz organischer Verbindungen*, Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen (1951).
 [3] A. Kawski, M. Alicka, *Z. Naturforsch. A* 35 (1980) 775.
 [4] A. Kawski, I. Gryczyński, C. Jung, K.-H. Heckner, *Z. Naturforsch. A* 32 (1977) 420.
 [5] A. Kawski, M. Alicka, D. Gloyna, *Z. Naturforsch. A* 36 (1981) 1259. – Aus dem in hochviskoser Lösung linearen Teil des Perrin-Plots (G1.(2)) ergibt sich für r_0 bei **1b** und **1g** (Tabelle 1) nur 0.317^[13a].
 [6] D. Gloyna, A. Kawski, I. Gryczyński, *Z. Naturforsch. A* 35 (1980) 1192.
 [7] D. Gloyna, A. Kawski, I. Gryczyński, H. Cherek, *Monatsh. Chem.*, im Druck.
 [8] T. L. Gustafson, D. M. Roberts, D. A. Chernoff, *J. Chem. Phys.* 79 (1983) 1559.
 [9] H. Hamaguchi, T. Urano, M. Tasumi, *Chem. Phys. Lett.* 106 (1984) 153.
 [10] A. Kawski, J. Kukielski, J. Kamiński, *Z. Naturforsch. A* 33 (1978) 1228.
 [11] A. Kawski, Z. Kojro, M. Alicka, *Z. Naturforsch. A* 35 (1980) 1197.
 [12] F. Perrin, *Ann. Phys. (Paris)* 12 (1929) 169.
 [13] a) A. Kawski, J. Kukielski, P. Bałuk, M. Lenczewska, *Z. Naturforsch. A* 35 (1980) 466; b) M. Alicka, R. K. Bauer, A. Kawski, *ibid.* A 35 (1980) 896.