

Charakterisierung von Charge-Transfer-Wechselwirkungen in Copoly(ester-imiden)

Dissertation Aleksandra Lorenc, Hamburg 2002

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde das Fluoreszenzverhalten von Copoly(ester-imiden) miteinander verglichen, die ähnliche chromophore Gruppen enthalten, sich aber bezüglich der intermolekularen Abstände zwischen den Chromophoren unterscheiden, da sie zum einen in einer flüssigkristallinen (LC) und zum anderen in amorpher Phase vorliegen. Die untersuchten amorphen Copoly(ester-imide) enthalten *N*-(4-Carboxyphenyl)trimellitimid, Bisphenol-A und unterschiedliche molare Anteile von 2,6-Naphthalindicarboxylat (5%, 10% und 20%). Die LC-Phase entsteht durch den Austausch von Bisphenol-A gegen *tert*-Butylhydrochinon. Aufgrund der Vielzahl der monomeren Einheiten, aus denen die Copoly(ester-imide) bestehen und die jede für sich eine chromophore Gruppe darstellt, wurden zunächst Modellsubstanzen hergestellt, die die unterschiedlichen chromophoren Systeme repräsentierten.

Durch spektroskopische Untersuchungen und theoretische Berechnungen konnten die inter- und intramolekularen Wechselwirkungen und Charge-Transfer-Übergänge (CT) in Copoly(ester-imiden) und ihren Modellsubstanzen charakterisiert werden. Hierbei konnte gezeigt werden, dass die Trimellit-Einheit der Moleküle sowohl bei den inter- als auch bei den intramolekularen CT-Komplexen durch ihre, relativ zu allen anderen Strukturelementen des Moleküls, energetisch am tiefsten liegenden LUMO-Orbitale stets als Akzeptor fungiert.

Um das Fluoreszenzverhalten der 2,6-Naphthalindicarboxylat-Gruppe zu charakterisieren, wurden die Modellsubstanzen 2,6-Naphthalindicarbonsäuredimethylester (DMN) und 2,6-Naphthalindicarbonsäure-bis[4-(2-phenyl-2-propyl)phenylester] (NBPPP) untersucht. In NBPPP wurde ein strahlungslos zerfallender intramolekularer CT-Zustand (ICT) festgestellt. Die Bildung des ICT-Zustandes findet konkurrierend zur Emission der 2,6-Naphthalindicarboxylat-Einheit statt. Im ICT-Zustand fungieren die Bisphenol-A-Gruppen als Donator und die 2,6-Naphthalindicarboxylat-Einheit als Akzeptor. Die Bildung des ICT-Zustandes in NBPPP verursacht verglichen mit DMN eine erhebliche Verkürzung der Lebensdauer des emittierenden Zustandes.

Der niedrigste angeregte Zustand des *N*-(4-Carboxyphenyl)trimellitimidbutylesters (NCTD), einer weiteren Modellsubstanz, zeigt ebenfalls einen sehr ausgeprägten ICT-Charakter. Der ICT-Zustand kann im langwelligen Absorptionsbereich direkt angeregt werden oder durch Anregung eines der Molekülsegmente mit anschließender intramolekularer Exciplexbildung entstehen. Der ICT-Zustand zerfällt strahlend und seine Emission erscheint in den Fluoreszenzspektren bei einer indirekten Anregung neben der Emission der lokal angeregten (LE) Trimellitimid-Einheit bathochrom verschoben. Berechnungen nach der ZINDO/S- und der AM1-Methode zeigen, dass die intramolekulare Exciplexbildung durch Veränderung der Molekülkonformation während einer Schwingung begünstigt wird. Die Schwingung bewirkt eine Annäherung der Energien des LE- und des ICT-Zustandes, was ihre Wechselwirkung begünstigt und dadurch eine Elektronenübertragung vom angeregten Donator (4-Carboxyanilin) auf den Akzeptor (Trimellit) oder vom Donator auf den angeregten Akzeptor ermöglicht. Der Prozess der Elektronenübertragung ist innerhalb von Pikosekunden abgeschlossen. Das NCTD-Molekül befindet sich im angeregten Zustand bei kleinen

Torsions- und großen Diederwinkeln in seinem energetischen Minimum und weist bei großen Torsions- und kleinen Diederwinkeln kleinere Dipolmomente auf. Damit wird eine Abweichung von der energetisch günstigsten Konformation mit kleiner werdender Polarität des Lösungsmittels wahrscheinlicher, was sich im kleiner werdenden LE/ICT-Intensitätsverhältnis in den Fluoreszenzemissionsspektren widerspiegelt.

Das NCTD-Molekül kann in Lösung Grundzustandsdimere bilden, die verglichen mit den Monomeren durch längere Zerfallszeiten gekennzeichnet sind. Es wird angenommen, dass die in den Dimeren wechselwirkenden Moleküle antiparallel zueinander angeordnet sind und eine Verteilung ihrer Abstände vorliegt, worauf die Verteilung der beobachteten Zerfallszeiten hindeutet.

In der untersuchten Modellsubstanz *N*-(4-Carboxyphenyl)trimellitimid-(4-*tert*-butylphenyl)-diester (NCTB) befinden sich zwei chromophore Gruppen mehr als in NCTD. Dadurch können sich in NCTB neben der ICT-Spezies, die der des NCTD-Moleküls analog ist, zwei weitere ICT-Zustände bilden, die beide strahlend zerfallen und in denen die Trimellit-Gruppe ebenfalls als Akzeptor fungiert. Die eine Spezies kann nur direkt angeregt werden und absorbiert und emittiert gegenüber der NCTD-ICT-Spezies hypsochrom verschoben. Sie entsteht durch eine Elektronenübertragung von der *tert*-Butylphenyl-Gruppe, die der Trimellit-Einheit direkt benachbart ist, auf den Akzeptor. Die andere Spezies kann wahrscheinlich nur indirekt angeregt werden und emittiert im gleichen Spektralbereich wie die NCTD-ICT-Spezies. Ihre Emissionsintensität relativ zu der der NCTD-ICT-Spezies steigt mit kleiner werdender Lösungsmittelpolarität. Die der 4-Carboxyanilin direkt benachbarte *tert*-Butylphenyl-Gruppe fungiert in diesem Zustand als Donator. In ihrem Bildungsmechanismus wird, ähnlich wie bei der NCTD-ICT-Spezies, eine Konformationsänderung als Voraussetzung angenommen. Die Tendenz zur Bildung von Grundzustandsdimeren ist bei NCTB noch ausgeprägter als bei NCTD. Die Emission der NCTB-Dimere zeichnet sich, ähnlich wie im Fall der NCTD-Dimere, verglichen mit den Monomeren durch längere Zerfallszeiten und eine breite Zerfallszeitenverteilung aus.

Bei den Untersuchungen der Substanzgemische aus DMN und NCTD wurde eine starke Wechselwirkung zwischen den Molekülen festgestellt. Das angeregte DMN-Molekül kann einen nicht strahlend zerfallenden Exciplex mit dem NCTD-Molekül im Grundzustand bilden, was zu einer erheblichen Verkürzung seiner Lebensdauer führt. Bei ausreichend hohen Konzentrationen bilden sich Grundzustandskomplexe aus DMN und NCTD, die strahlend zerfallen. Aufgrund der Verkürzung der Lebensdauer der DMN-Excimere im Substanzgemisch mit NCTD wird ein Quenching ihrer Emission durch NCTD-Moleküle im Grundzustand angenommen.

Die Untersuchungen der verdünnten Lösungen der Copoly(ester-imide) zeigen die Emission einer durch Direktanregung entstandenen CT-Spezies. Es wird angenommen, dass es sich hierbei um ICT-Komplexe zwischen einer Trimellit- (Akzeptor) und einer 2,6-Naphthalindicarboxylat- (Donator) Einheit handelt. Die Bildung der ICT-Komplexe wird durch die relative energetische Lage der beteiligten Orbitale der Donator- und Akzeptor-Subsysteme ermöglicht. Das Fluoreszenzverhalten der Copoly(ester-imide) im Feststoff weist wesentliche Unterschiede zu dem in verdünnter Lösung auf. Die Emission der 2,6-Naphthalindicarboxylat-Einheiten ist aufgrund der starken intermolekularen Wechselwirkungen mit Trimellitimid-Kettensegmenten nicht mehr zu erkennen, da die gebildeten Exciplexe nicht strahlend zerfallen. Darüber hinaus konnte die Emission zweier neuer CT-Spezies festgestellt werden, deren Emissionsintensitätsverhältnis sich in den amorphen und den LC-Proben unterscheidet. Es wurde angenommen, dass mindestens eine dieser Spezies auf intermolekulare CT-Komplexe zurückgeführt werden kann.

Characterisation of Charge-Transfer Interactions in Copoly(ester-imides)

Dissertation Aleksandra Lorenc, Hamburg 2002

Summary

In this work the fluorescence behaviour of copoly(ester-imides) containing similar chromophoric groups is investigated. These polymers show different intermolecular distances between their chromophors because they exist either in a liquid crystalline (LC) or in an amorphous phase. The investigated amorphous copoly(ester-imides) contain *N*-(4-carboxyphenyl)trimellitimide, bisphenol A and different molar amounts of 2,6-naphthalenedicarboxylate (5%, 10% and 20%). The LC-phase is formed by replacement of bisphenol A with *tert*-butylhydroquinone. Due to the multitude of chromophoric groups in the copoly(ester-imides), model substances representing the different chromophoric systems have been synthesised.

The inter- and intramolecular interactions and charge-transfer transitions (CT) in copoly(ester-imides) and their model substances were characterised by spectroscopic investigations and theoretical calculations. It could be shown, that the trimellit unit of the molecules always acts as an acceptor in the inter- as well as in the intramolecular CT complexes due to its LUMO, which lies energetically lowest relative to the orbitals of all other structure units of the molecule.

The model substances dimethyl-2,6-naphthalenedicarboxylate (DMN) and bis[4-(2-phenyl-2-propyl)phenyl]-naphthalenedicarboxylate (NBPPP) were investigated in order to characterise the fluorescence behaviour of the 2,6-naphthalenedicarboxylate group. There is an intramolecular CT state (ICT) detectable in the NBPPP molecule which decays radiationless. The formation of the ICT state competes with the emission of the 2,6-naphthalenedicarboxylate unit. In this state the bisphenol A units act as donators and the 2,6-naphthalenedicarboxylate unit as acceptor. The formation of the ICT state in NBPPP causes a considerable shortening of the lifetime of the emitting state relative to the one of DMN.

The lowest excited state of *N*-(4-carboxyphenyl)trimellitimide dibutyl ester (NCTD), another model substance, shows a very distinctive ICT character as well. The ICT state can be excited directly at long wavelengths region of absorption or it can be formed by excitation of one of the molecule units followed by intramolecular exciplex formation. The ICT state decays luminous and in the fluorescence spectra its emission appears in the case of indirect excitation shifted bathochromic to the emission of the locally excited (LE) trimellitimide unit. Calculations with the ZINDO/S and the AM1 method show, that the formation of intramolecular exciplexes will be favoured by change of molecule conformation during a molecular vibration. The molecular vibration adjusts the energies of the LE and the ICT state. This will favour the interaction of these states and therefore enable an electron transfer from the excited donator (4-carboxyanilin) to the acceptor (trimellit) or from the donator to the excited acceptor. The electron transfer process is completed within picoseconds. The NCTD molecule in its excited state is in its minimum of potential energy at small torsion and large dihedral angles and shows a smaller dipole moment at large torsion and small dihedral angles. As a result, the deviation of the conformation with minimal

potential energy is more probable as the polarity of the solvent decreases, which can be seen in the LE/ICT ratio of intensity in the fluorescence emission spectra.

The NCTD molecule can form ground state stable dimers in solution, which show longer decay times compared to those of the monomer. It was assumed, that the interacting molecules in the dimers have an antiparallel arrangement and that there is a distribution of their distances, which is apparent in the distribution of the observed decay times.

The investigated model substance *N*-(4-carboxyphenyl)trimellitimid bis(4-*tert*-butylphenyl) ester (NCTB) contains two chromophoric groups more than NCTD. Therefore, NCTB forms two more ICT species in addition to the ICT species analogous to the one in NCTD. One ICT species can be excited only directly and it absorbs and emits hypsochromic relative to the NCTD-ICT species. It is formed by electron transfer from the *tert*-butylphenyl group directly neighboured to the trimellit unit of the acceptor. The other ICT species can only be excited indirectly and it emits in a similar spectroscopic region like the NCTD-ICT species. Its emission intensity related to the one of the NCTD-ICT species grows with decreasing solvent polarity. The *tert*-butylphenyl group directly neighboured to 4-carboxyanilin acts as the donator in this ICT species. It is assumed, that in the formation mechanism of this ICT species a change of molecule conformation like in the NCTD-ICT species is required. The tendency to form ground state stable dimers is more intense in NCTB than in NCTD. The emission of the ground state stable dimers of NCTB, like those of the NCTD dimers, shows longer decay times than the monomer, which are widely distributed.

A strong interaction was detected between DMN and NCTD molecules by investigations of mixtures of these substances. The excited DMN molecule can form an exciplex decaying radiationless with an NCTD molecule in its ground state, which results in a considerable reduction of its lifetime. Ground state stable dimers of NCTD and DMN can be formed at sufficient high concentrations and they decay luminous. Quenching of the DMN excimer emission by NCTD molecules in their ground state was assumed due to the reduction of their lifetime observed in a mixture of NCTD and DMN.

The investigations of diluted solutions of copoly(ester-imides) show the emission of a CT species which can be excited directly. It was assumed, that this species is an ICT complex between a trimellit (acceptor) and 2,6-naphthalenedicarboxylate (donator) polymer unit. ICT complexes can be formed due to the relative energetic position of the involved orbitals of the interacting subsystems. The fluorescence behaviour of the copoly(ester-imides) in the solid state differs from the one in diluted solution. In the solid state the emission of the 2,6-naphthalenedicarboxylate group can not be observed due to strong intermolecular interactions with the trimellitimid chain segment and the formed exciplex decays radiationless. In addition, emission of two further CT species with different emission intensity ratios in the amorphous and LC samples could be detected. It was assumed, that at least one of these CT species can be assigned to intermolecular CT complexes.