

## Elektronenstruktur (SCF—MO—CI) des Triapentafulvalens im Grund- und angeregten Singulett- und Triplettzustand

Von

N. Tyutyulkov und D. Bontschev

Aus dem Organisch-chemischen Institut  
der Bulgarischen Akademie der Wissenschaften, Sofia

(Eingegangen am 16. April 1969)

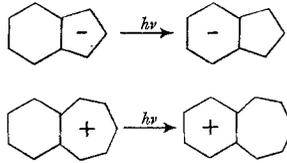
An Hand der Methode der Konfigurationenwechselwirkung (SCF—MO—CI) wird die Elektronenstruktur des Triapentafulvalens im Grund- und angeregten Zustand untersucht. Es wird gezeigt, daß die Anregung der Moleküle mit bedeutender intramolekularer Ladungsübertragung verknüpft ist, die zur Umladung der Ringe führt.

*Electron Structure (SCF—MO—CI) of Triapentafulvalene in the Ground and Excited Singlet and Triplet State*

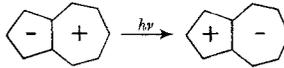
On the basis of configurational interaction (SCF—MO—CI), the electronic structure of triapentafulvalene in the ground and in excited states has been studied. It has been shown that the excitation of molecules is associated with a considerable intramolecular charge transfer leading to recharging of the cycles.

Die Fähigkeit der monocyclischen Verbindungen mit ungerader Anzahl von C-Atomen, als Ionen zu existieren, bleibt auch bei Anellation erhalten, wobei die Ladung der benzokondensierten Ionen praktisch vollkommen in dem Ring mit ungerader Anzahl von C-Atomen konzentriert ist. Untersuchungen<sup>1</sup> an einer Reihe von benzokondensierten Ionen zeigen, daß die Anregung der entsprechenden Moleküle mit wesentlicher intramolekularer Ladungsübertragung verknüpft ist, wobei Umladung der Ringe erfolgt. Dieser Prozeß kann beispielsweise beim Benzocyclopentadienyl-Anion und Benzotropylium-Kation wie folgt ausgedrückt werden:

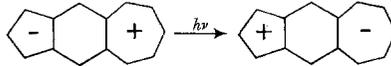
<sup>1</sup> N. Tyutyulkov und F. Fratev, C. r. Acad. bulg. Sci. **21**, 873 (1968).



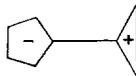
Die Verteilung der Ladung bei Anregung polycyclischer Kohlenwasserstoffe mit ungerader Anzahl von C-Atomen weist eine analoge Veränderung auf. Dies ist z. B. beim Azulen<sup>1, 2</sup> der Fall, bei dem die Anregung mit Ladungsübertragung vom fünf- zum siebenatomigen Ring verknüpft ist:



Dasselbe gilt auch für das Cyclohept[*f*]inden<sup>3</sup>:



Die an Hand der Methode von *Hückel* durchgeführten Untersuchungen<sup>4</sup> zeigen, daß die Verteilung der Elektronendichte im Grundzustand des Tripentafulvalens folgender Struktur entspricht:



In der vorliegenden Abhandlung setzten wir uns zum Ziel zu überprüfen, ob die Anregung der Moleküle bicyclischer Verbindungen vom Typ des Tripentafulvalens mit intramolekularer, die Umladung der fünf- und dreiatomigen Ringe verursachenden Übertragung der Ladung verknüpft ist.

Die Untersuchungen wurden nach der Methode der Konfigurationenwechselwirkung in der *Pariser—Parr—Pople*-Näherung durchgeführt.

<sup>2</sup> *W. Robertson, A. King und O. Weigang, J. Chem. Phys.* **35**, 464 (1961).

<sup>3</sup> *N. Tyutyulkov und E. Ratschin, C. r. Acad. bulg. Sci.* **22** (im Druck).

<sup>4</sup> *J. K. Syrkin und M. E. Djatkina, Acta physicochim. USSR* **21**, 641 (1946); *A. U. Namiot, M. E. Djatkina und J. K. Syrkin, Isvest. Akad. Nauk USSR* **48**, 233 (1945); *J. D. Roberts, Molecular Orbital Calculations*, New York 1961).

Die Konfigurationenwechselwirkung umfaßte alle einfach angeregten Singulett- bzw. Triplettzustände. Als Basisfunktionen wurden sowohl *SCF—MO* als auch *Hückel—MO* (*HMO*) benutzt. Die Integrale der Elektronenwechselwirkung wurden nach der Formel von *Mataga—Nishimoto*<sup>5</sup> berechnet:

$$\gamma_{\mu\nu} = \frac{14,399}{1,328 + R_{\mu\nu}} \text{ (e V)}.$$

Um den Einfluß der Geometrie auf die Übergangsenergien, Elektronendichte-Verteilungen und Dipolmomente zu überprüfen, führten wir die Berechnungen nach dem *SC*-Verfahren aus. Die Berechnungen (*SCF—MO* bzw. *HMO—CI*) wurden bei einer idealen Geometrie der Moleküle durchgeführt: Bindungslänge 1,397 Å. Mit Hilfe der erhaltenen Ergebnisse über die Bindungsordnungen wurden nach der Formel von *Coulson—Golebiewski*<sup>6</sup>

$$R = 1,517 - 0,18 p \text{ (Å)}$$

die Bindungslängen berechnet. Zur Berechnung der Abhängigkeit der Resonanzintegrale von der Bindungslänge wurde die folgende Formel benutzt:

$$\beta_{\mu\nu}^{\text{core}} = -2,318 \frac{S}{S_0} \text{ (e V)},$$

worin  $S_0$  das Überlappungsintegral bei einer Bindungslänge von 1,397 Å ist (die Überlappungsintegrale wurden bei einer effektiven Ladung des C-Atoms  $Z_C = 2,5$  berechnet). Da die Geometrie des fünfgliedrigen Ringes von seinen Seiten nicht eindeutig bestimmt wird, wurde der Winkel beim tertiären C-Atom des 5-Ringes in allen Fällen als gleich  $105^\circ$  angesehen. Nach der dritten *SC*-Prozedur ist die den Bindungslängen entsprechende Veränderung der Bindungsordnung sehr gering ( $|\Delta p| < 0,01$ ). Aus diesem Grunde sind alle weiter unten angeführten Werte Ergebnisse der dritten *SC*-Prozedur.

Tab. 1 enthält die berechneten Energien der Singulett- ( $\Delta E^V$ ) und Triplettübergänge ( $\Delta E^T$ ), die Oszillatorstärken ( $f$ ), die  $\pi$ -Elektronenkomponenten der Dipolmomente ( $\mu$ ), die gesamten Restladungen des fünfatomigen Ringes ( $\xi$ ) und die Nichtalternierungsindices ( $Q$ ). Die

<sup>5</sup> N. Mataga und K. Nishimoto, Z. physik. Chem. [Frankfurt] **13**, 140 (1957).

<sup>6</sup> C. A. Coulson und A. Golebiewski, Proc. Phys. Soc. **78**, 1310 (1961).

Restladung und der Nichtalternierungsindex wurden nach den folgenden Formeln berechnet:

$$\xi = \sum_{\mu=1}^5 (1 - q_{\mu})$$

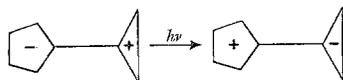
$$Q = \frac{1}{2} \sum_{\mu=1}^8 |1 - q_{\mu}|.$$

Tabelle 1

Zu- stand	$\Delta E^V$ eV	$f$	$\mu^V$	$\xi_5^V$	$Q^V$	Zu- stand	$\Delta E^T$ eV	$\mu^T$	$\xi_5^T$	$Q^T$
${}^1A_0^*$	—	—	6,99	— 0,448	0,448	${}^3B_1$	1,541	2,23	— 0,108	0,299
${}^1B_1$	3,221	0,031	— 2,15	0,192	0,548	${}^3A_1$	1,766	2,72	— 0,091	0,502
${}^1B_1$	3,527	0,035	— 6,69	0,282	0,742	${}^3B_1$	1,990	1,01	0,028	0,338
${}^1A_1$	3,835	0,004	— 11,72	0,548	0,832	${}^3A_1$	3,660	7,12	— 0,345	0,410
${}^1A_1$	3,964	0,914	4,84	— 0,203	0,572					

\* Grundzustand.

Die Elektronenladungen der Atome  $q_{\mu}$ , die den diagonalen Elementen der Dichtematrix erster Ordnung gleich sind, wurden an Hand der Wellenfunktionen des Grund- und der angeregten Zustände nach den in<sup>7</sup> gegebenen Formeln berechnet. Wie aus Tab. 1 hervorgeht, ist die Anregung des Moleküls im Fluoreszenzzustand und manchen der darauffolgenden Singulettzustände von intramolekularer Ladungsübertragung begleitet, was zur Umladung der Ringe führt.



Im Phosphoreszenzzustand kommt ebenfalls eine intramolekulare Ladungsübertragung vom fünf- zum dreiatomigen Ring zustande, doch erfolgt keine Umladung der Ringe. Diese Umladung findet in einigen der höheren Triplettzuständen statt.

In Abb. 1 sind die an Hand der *SCF—MO—CI*-Methode berechneten Moleküldiagramme des Grund- (0), Fluoreszenz- (*V*) und Phosphoreszenzzustandes (*T*) wiedergegeben. Ein Vergleich des Moleküldiagramms des Grundzustandes (Abb. 1) mit dem nach der Methode von *Hückel* erhaltenen<sup>2</sup> (Abb. 2) zeigt einen wesentlichen Unterschied zwischen den nach beiden Methoden berechneten Bindungsordnungen. Bei den mittels *SCF—MO* sowie *HMO—CI* berechneten Resultaten ist die Alternation der Bindungen sehr klar ausgedrückt und nähert sich der *Kekulé*-Struktur.

<sup>7</sup> N. Tyutyulkov und F. Fratev, Theoret. chim. Acta [Berlin] 5, 376 (1966).

Tab. 2 enthält die in Tab. 1 angegebenen, hier aber mit Hilfe von *HMO—CI* berechneten Größen. Es ist offensichtlich, daß die Resultate bezüglich der Ladungsübertragung qualitativ ein und dieselben sind. Dies betrifft auch die Änderung der Dipolmomente im Phosphoreszenz- und Fluoreszenzzustand.

An Hand derselben Methode (*SCF—MO—CI* und *HMO—CI*) wurden auch Untersuchungen mit Fulvenyl-methylen-cyclopropen (II) und 1-Fulvenyl-2-methylen-cyclopropenyläthylen (III) durchgeführt (Abb. 3). Die *SC*-Struktur wurde bei *trans*-Konfiguration für II und *trans—trans*-Konfiguration für III vorgenommen. Tab. 3 enthält die in Tab. 1 angegebenen, hier aber nur für den Grund-, Fluoreszenz- und Phosphores-

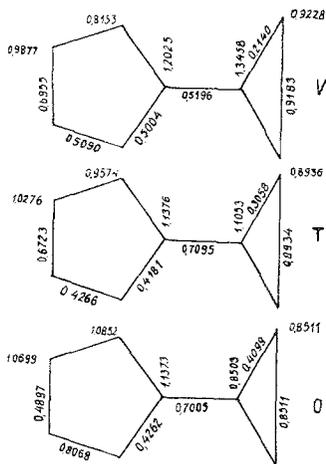


Abb. 1.

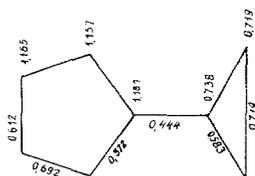


Abb. 2.

zenzzustand mittels *SCF—MO—CI* berechneten Größen. In der Tabelle sind auch die Winkel zwischen den Dipolmomenten im Grund- ( $\alpha_0$ ), Fluoreszenz- ( $\alpha_V$ ) und Phosphoreszenzzustand ( $\alpha_T$ ) und der Achse *X*

Tabelle 2

Zu- stand	$\Delta E^V$ eV	$f$	$\mu^V$	$\xi_5^V$	$Q^V$	Zu- stand	$\Delta E^T$ eV	$\mu^T$	$\xi_5^T$	$Q^T$
$^1A_0$	—	—	6,07	—0,372	0,372	$^3B_1$	1,735	3,45	—0,155	0,464
$^1A_1$	2,579	0,000	—5,99	0,218	0,706	$^3A_1$	2,027	3,29	—0,091	0,604
$^1B_1$	2,615	0,015	0,51	0,057	0,503	$^3B_1$	2,094	—1,01	—0,020	0,472
$^1B_1$	2,762	0,032	—4,16	0,111	0,663					
$^1A_1$	3,769	0,695	7,52	—0,439	0,474					

wiedergegeben (die Orientation der Moleküle ist aus Abb. 3 ersichtlich). Die Tabelle zeigt, daß die Anregung obiger Moleküle ebenso wie beim Triapentafulvalen mit Ladungsübertragung vom fünf- zum dreigliedrigen

Ring verbunden ist. Die Übertragung der Ladung ist im Fluoreszenzzustand stärker ausgeprägt und ist mit Umladung nur des fünfgliedrigen Rings verknüpft.

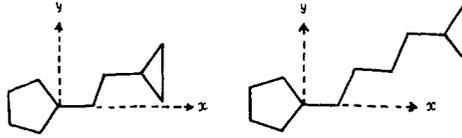


Abb. 3.

Die Veränderung der Indices  $Q$  und  $\xi$ , die die Elektronenstruktur des Moleküls kennzeichnen, sowie der Dipolmomente und der Energien beim Übergang des Moleküls vom Grund- zum ersten angeregten Fluoreszenz- und Phosphoreszenzzustand erfüllen die folgenden Ungleichungen:

$$\left| \begin{array}{cc} \rightarrow V & \rightarrow 0 \\ \mu & -\mu \end{array} \right| > \left| \begin{array}{cc} \rightarrow T & \rightarrow 0 \\ \mu & -\mu \end{array} \right|$$

$$\alpha_V - \alpha_0 > \alpha_T - \alpha_0$$

entweder  $Q^V - Q^0 > Q^T - Q^0$  oder  $Q^V > Q^T > Q^0$

$$\left| \xi_i^V - \xi_i^0 \right| > \left| \xi_i^T - \xi_i^0 \right|$$

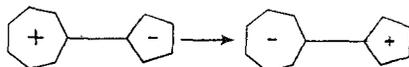
$$\Delta E^V = E^V - E^0 > E^T - E^0 = \Delta E^T.$$

Obige Ungleichungen führen zu der Schlußfolgerung, daß der Phosphoreszenzzustand des Triapentafulvalens und der ihm verwandten Verbindungen II und III seiner Elektronenstruktur sowie seinen physikalischen Eigenschaften nach dem Grundzustand nähersteht als der Fluoreszenzzustand.

Tabelle 3

	II	III		II	III
$\Delta E^V$ , eV	2,738	2,583	$\xi_5^V$	0,301	0,343
$\Delta E^T$ , eV	1,072	0,998	$\xi_5^T$	— 0,107	— 0,158
$\mu^0$ , D	8,70	9,92	$\xi_5^0$		
$\mu^V$ , D	2,52	2,65	$\xi_3^0$	0,359	0,327
$\mu^T$ , D	5,31	8,43	$\xi_3^V$	0,112	0,223
$Q^0$	0,475	0,504	$\xi_3^T$	0,199	0,271
$Q^V$	0,674	0,732	$\alpha_0$	8°	11°
$Q^T$	0,376	0,402	$\alpha_V$	184°	187°
$\xi_5^0$	— 0,391	— 0,273	$\alpha_T$	13°	18°

Unsere Untersuchungen über Sesquifulvelen und einige seiner Derivate<sup>8</sup> weisen darauf hin, daß die Anregung dieser Moleküle ebenfalls mit einer Ladungsübertragung vom fünf- zum siebengliedrigen Ring verbunden ist:



Auf Grund der bisherigen Resultate unserer Untersuchungen über die Änderung der Ladungsdichteverteilung bei Anregung der Moleküle kann folgende Regel formuliert werden: Die Anregung der Moleküle der nicht-alternierenden Kohlenwasserstoffe im Fluoreszenzzustand ist mit intramolekularer Ladungsübertragung verbunden, wobei eine Umladung der Ringe mit ungerader Anzahl von C-Atomen erfolgt. Von dieser Regel weichen nur in manchen Fällen die dreiatomigen Ringe ab.

<sup>8</sup> N. Tyutyulkov und F. Fratev, Tetrahedron [London] (im Druck).