

*Kurze Mitteilung*

**Vibronisches Spektralverhalten von Molekülen,  
10. Mitt. [1]:  
Theoretische Molekülgeometrien und Spektrumstruktur  
der  $S_0-S_1$ -Absorption und Fluoreszenz  
des 2,5-Diphenylfurans**

**Klaus Gustav\***, **Harry Schreiber** und **Beate Hennig**

Sektion Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena, DDR-6900 Jena, Deutsche Demokratische Republik

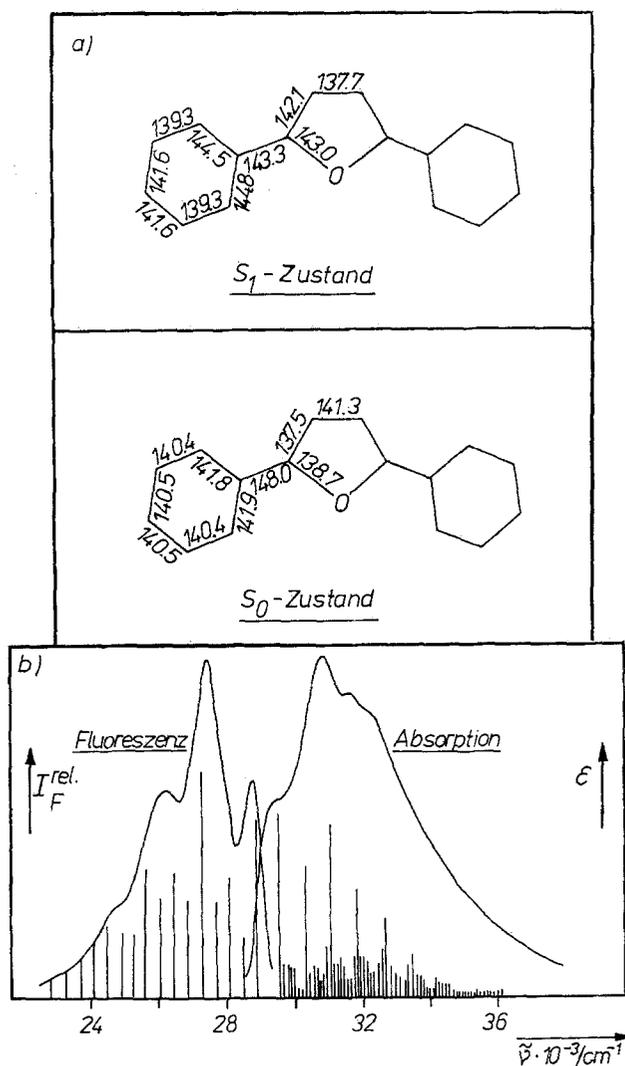
**Vibronic Spectral Behaviour of Molecules: Theoretical Molecular Geometries and Spectrum Structure of  $S_0-S_1$  Absorption and Fluorescence of 2,5-Diphenylfurane (Short Commun.)**

**Summary.** Completely-optimized  $S_0$  and  $S_1$  molecular geometries of 2,5-diphenylfurane and the theoretical vibronic line spectra for its absorption and fluorescence are presented. The experimental spectroscopic peaks are reasonably reproduced by the calculated vibronic transitions.

**Keywords.** Vibronic spectral behaviour; Molecular structure; Fine structure analysis; Diphenylfurane.

Das elektronische Spektralverhalten der arylsubstituierten Fünfring-Heteroaromaten, das neben der „üblichen“ Absorption durch eine zumeist strukturierte und mit großer Quantenausbeute erfolgende Fluoreszenz [2] gekennzeichnet ist, beansprucht neuerdings vor allem im Hinblick auf die Laserfähigkeit dieser Verbindungsklasse [3] besonderes Interesse. Diese Feststellung trifft gleichermaßen für das 2,5-Diphenyl-furan (*PPF*) zu, dessen effiziente Fluoreszenz [2] ( $0.83 \leq \Phi_F \leq 1.0$ ) dementsprechend im Unterschied zum Absorptionsspektrum ebenfalls eine deutliche Strukturierung und eine geringe Lebensdauer  $\tau_F = \tau/\Phi_F \leq 2.1$  ns besitzt. Bislang steht für das *PPF* eine experimentelle wie theoretische Betrachtung seines vibronischen Spektralverhaltens in Absorption und Fluoreszenz aus, für die allerdings auch die Kenntnis der betreffenden Molekülgeometrien der am Elektronenübergang beteiligten Elektronenzustände erforderlich ist, was nicht der Fall ist.

Zur Bestimmung der theoretischen Spektrumstruktur der  $S_0-S_1$ -Absorption und Fluoreszenz des *PPF* wurden daher zunächst die vollständig optimierten  $S_0$ - und  $S_1$ -Molekülgeometrien mittels des semi-empirischen Warshel-Karplus-Verfahrens [4] berechnet, wobei zuvor die benötigten Potentialparameter der COC-Struktureinheit vom Furan ermittelt wurden.



**Abb. 1.** a Theoretische Molekülgeometrien des *PPF* für den  $S_0$ - und  $S_1$ -Zustand – Bindungsabstände (in pm); b Experimentelle Absorptions- und Fluoreszenzspektren [2] des *PPF* und berechnete vibronische Strichspektren

Die durchgeführten Berechnungen favorisieren für das *PPF* eindeutig die koplanaren Molekülgeometrien im  $S_0$ - und  $S_1$ -Zustand gegenüber den verschiedenen tordierten, als Startstruktur zugrundegelegten Konformationen. Erwartungsgemäß wirkt sich die Phenyl-Substitution vor allem auf die der Substitutionsposition benachbarten Bindungen des Furanringes aus, wie der Vergleich mit den experimentellen Strukturdaten des unsubstituierten Furans [5] (C–O: 136.8 pm, C=C: 132.2 pm, C–C: 142.8 pm) zeigt. Aus Abb. 1 a ist ersichtlich, daß im  $S_0$ -Zustand die C–O- und C=C-Bindungen innerhalb des *PPF*-Furanringes gegenüber der unsubstituierten Stammverbindung aufgeweitet sind, während der C–C-Abstand verkürzt gefunden wird. Der benzoide Charakter der Phenylgruppen wird durch die Strukturverhältnisse im  $S_0$ -Zustand vernünftig wiedergespiegelt. Gleiches gilt für beide C–C(Phenyl)-Bindungen, deren Abstand von 148.0 pm für ihre Beteiligung an der  $\pi$ -Konjugation im *PPF* spricht.

Beim Übergang vom  $S_0$ - zum  $S_1$ -Zustand ändern sich besonders die Bindungen innerhalb des Furanringes (C–O: + 4.3 pm, C=C: + 4.6 pm, C–C: – 4.6 pm)

**Tabelle 1.** Berechnete signifikante Moden mit charakteristischen Schwingungen (a) und vibronische Niveaus für die  $S_1 \leftarrow S_0$ -Absorptions- und Fluoreszenzpeaks des *PPF* (b)

Absorption			Fluoreszenz		
a) i	$\tilde{\nu}_i/\text{cm}^{-1}$	Dominante Schwingungen	i	$\tilde{\nu}_i/\text{cm}^{-1}$	Dominante Schwingungen
3	85	$\delta_{\text{CCC}}, \delta_{\text{OCC}}$	3	84	$\delta_{\text{CCC}}, \delta_{\text{OCC}}$
8	252	$\nu_{\text{CC(Ph)}}, \nu_{\text{CO}}, \delta_{\text{CCC}}, \delta_{\text{OCC}}, \delta_{\text{COC}}$	8	250	$\nu_{\text{CC}}, \delta_{\text{OCC}}, \delta_{\text{CCC}}, \nu_{\text{CO}}, \delta_{\text{COC}}$
12	426	$\delta_{\text{CCC}}, \nu_{\text{CO}}, \delta_{\text{OCC}}$	12	422	$\delta_{\text{CCC}}, \delta_{\text{COC}}, \delta_{\text{OCC}}$
28	797 } 1 594 }	$\delta_{\text{COC}}, \delta_{\text{OCC}}, \delta_{\text{CCC}}, \nu_{\text{CO}}, \nu_{\text{CC}}$	28	835 } 1 669 }	$\delta_{\text{OCC}}, \delta_{\text{COC}}, \nu_{\text{CO}}, \delta_{\text{CCC}}$
43	1 045	$\delta_{\text{CCC}}, \delta_{\text{CCH}}$	41	1 056	$\delta_{\text{CCC}}, \delta_{\text{CCH}}$
61	1 462	$\delta_{\text{CCH}}, \delta_{\text{CCC}}, \nu_{\text{CC}}, \delta_{\text{COC}}, \delta_{\text{OCC}}$	61	1 492	$\delta_{\text{CCH}}, \delta_{\text{OCC}}, \delta_{\text{CCC}}, \delta_{\text{COC}}, \nu_{\text{CC}}$
67	1 516	$\nu_{\text{CC}}, \delta_{\text{CCC}}, \delta_{\text{CCH}}, \delta_{\text{OCC}}$	64	1 534	$\delta_{\text{CCH}}, \delta_{\text{CCC}}, \nu_{\text{CC}}, \delta_{\text{OCC}}, \delta_{\text{COC}}$
69	1 625	$\nu_{\text{CC}}, \delta_{\text{CCC}}, \delta_{\text{CCH}}, \delta_{\text{OCC}}, \delta_{\text{COC}}$	68	1 618 } 3 236 }	$\nu_{\text{CC}}, \delta_{\text{CCH}}, \delta_{\text{CCC}}$

b) $\tilde{\nu}_{\text{exp}}^{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$	$\tilde{\nu}_{\text{ber}}/\text{cm}^{-1}$	Vibr. Niveaus	$\tilde{\nu}_{\text{exp}}^{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$	$\tilde{\nu}_{\text{ber}}/\text{cm}^{-1}$	Vibr. Niveaus
29 500	29 530	$\emptyset (3_0^8 8_0^8 12_0^8 28_0^8 43_0^8 61_0^8 67_0^8 69_0^8)$	28 800	28 860	$\emptyset (3_0^8 8_0^8 12_0^8 28_0^8 41_0^8 61_0^8 64_0^8 68_0^8)$
	30 330	$\emptyset (28_0^1)$	27 400	28 060	$\emptyset (28_1^0), \emptyset (3_1^0 28_1^0), \emptyset (8_1^0 12_1^0)$
30 933	31 130	$\emptyset (28_0^2), \emptyset (69_0^1), \emptyset (3_1^1 67_1^1)$		27 260	$\emptyset (28_2^0), \emptyset (61_1^0), \emptyset (64_1^0),$ $\emptyset (68_1^0), \emptyset (3_1^0 28_1^0), \emptyset (3_1^0 61_1^0),$ $\emptyset (3_1^0 64_1^0), \emptyset (3_1^0 68_1^0), \emptyset (8_1^0 61_1^0),$ $\emptyset (8_1^0 64_1^0), \emptyset (12_1^0 41_1^0)$
	31 930	$\emptyset (28_0^1 69_0^1), \emptyset (43_0^1 61_0^1)$	26 065	26 460	$\emptyset (28_1^0 61_1^0), \emptyset (28_2^0 64_2^0), \emptyset (28_2^0 68_2^0),$ $\emptyset (41_1^0 61_1^0), \emptyset (41_1^0 64_1^0)$
	32 730	$\emptyset (69_0^2), \emptyset (28_2^2 69_2^1)$		25 660	$\emptyset (68_2^0), \emptyset (3_1^0 68_2^0), \emptyset (28_2^0 61_2^0),$ $\emptyset (28_2^0 64_2^0), \emptyset (28_2^0 68_2^0), \emptyset (61_1^0 64_1^0),$ $\emptyset (61_1^0 68_1^0), \emptyset (64_1^0 68_1^0)$

und die C–C(Phenyl)-Bindungen ( $-4.7$  pm) in beachtlichem Ausmaß, das offensichtlich insgesamt auch für die mittelgroße Stokes-Verschiebung der Fluoreszenz verantwortlich ist. Im Unterschied dazu sind die Änderungen der übrigen Bindungsabstände beim Elektronenübergang weniger bedeutend ( $|\Delta R| \leq 3$  pm). Im  $S_1$ -Zustand erscheint der Wechsel von der benzoiden zur quasi-chinoiden Elektronenstruktur der Phenyl-Substituenten bemerkenswert, der allerdings auch bei anderen Verbindungen [6] gefunden wird.

In Abb. 1 b sind für die  $S_1 \leftarrow S_0$ -Absorption und entsprechende Fluoreszenz des *PPF* die theoretischen vibronischen Strichspektren, die als FCWD-Funktionen im Rahmen der Condon-Näherung mittels der Fracon-Methode [7] unter Zugrundelegung der vollständig-optimierten  $S_0$ - und  $S_1$ -Molekülgeometrien, der Schwingungsenergien sowie Normalmodenvektoren berechnet wurden, und die dazugehörigen experimentellen Spektren [2] dargestellt. Bei der Ermittlung der FCWD-Funktionen wurde für die Absorption und Fluoreszenz eine unterschiedliche Energie-Körnung benutzt. Der Experiment-Theorie-Vergleich zeigt, daß die ex-

perimentellen Hauptpeaks hinsichtlich ihrer energetischen Lage in beiden Fällen durch das jeweilige vibronische Strichspektrum durchaus zufriedenstellend, bezüglich der relativen Größe der Oszillatorstärken im wesentlichen für die Fluoreszenz vernünftig wiedergegeben werden.

Weitere Elektronenübergänge sollten für die Spektrumstruktur der gezeigten Absorptionsbande nur eine untergeordnete Rolle spielen, da die beiden energetisch nächsten  $S_2(\pi\pi^*) \leftarrow S_0$ - und  $S_3(\pi\pi^*) \leftarrow S_0$ -Übergänge etwa  $4200\text{ cm}^{-1}$  oberhalb des  $S_1 \leftarrow S_0$ -Elektronenübergangs an der kürzerwelligen Flanke der Absorptionsbande liegen und zudem nur geringe Oszillatorstärken besitzen, so daß zur Beschreibung der  $S_0 \rightarrow S_1$ -Absorption vielmehr eine Erweiterung der Condon-Näherung durch Herzberg-Teller-Terme [8] in Betracht zu ziehen ist. Wie bei der Absorption ist auch im Fall des besser aufgelösten Fluoreszenzspektrums zu erkennen, daß sämtliche Hauptpeaks durch mehrere vibronische Übergänge beschrieben werden.

Insgesamt kann die beim *PPF* erreichte theoretische Wiedergabe des beobachteten vibronischen Spektralverhaltens jedoch als eine mittelbare spektroskopische Bestätigung der berechneten vollständig optimierten Molekülgeometrien für den  $S_0$ - wie auch  $S_1$ -Elektronenzustand angesehen werden.

Die Charakterisierung der aktiven Moden durch die dominanten Schwingungen und der spektroskopischen Hauptpeaks durch die vibronischen Übergänge ist in Tabelle 1 zusammengestellt. Von den 81 möglichen Normalschwingungen des *PPF* sind für die Spektrumstruktur der  $S_0 \rightarrow S_1$ -Absorption und Fluoreszenz aus Intensitätsgründen lediglich 8 Moden verantwortlich, die hauptsächlich aus Deformations- und Streckschwingungen bestehen. Aus demselben Grund sind Torsionsschwingungen nicht beteiligt. Die inneren Koordinaten der dominanten Schwingungen enthalten jeweils die Atome, die auch bei der durch den Wechsel des Elektronenzustandes bedingten Änderung der Molekülgeometrien eine Rolle spielen.

Die spektroskopischen Peaks werden durch Übergänge in vibronische Niveaus wiedergegeben, die zumeist mehreren Grund- und mit größerem Abstand vom 0,0-Übergang ebenso Kombinationsschwingungen entsprechen. Erwartungsgemäß ist wegen der Größe der Stokes-Verschiebung weder im Fluoreszenz- noch im Absorptionsspektrum des *PPF* der 0,0-Übergang eigentlich intensitätsbestimmend, wie er ansonsten beim Vorliegen kleiner Stokes-Verschiebungen aber gefunden wird.

## Literatur

- [1] 9. Mitt.: Gustav K. (1988) *J. Prakt. Chem.* **330**: 255
- [2] Berlman I. B. (1971) *Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules*. Academic Press, New York London; Birks J. B. (1970) *Photophysics of Aromatic Molecules*. Wiley-Interscience, London
- [3] Brackmann U. (1986) *Lambdachrome Laser Dyes*. Lambda Physik GmbH, Göttingen; Drexhage K. H. (1973) In: Schäfer F. P. (ed.) *Dye Lasers*. Springer, Berlin Heidelberg New York (Topics in Applied Physics, Vol. 1); Lüttke W., Schäfer F. P. (1983) *Laser und Optoelektronik* **2**: 127; Liphardt B., Liphardt B., Lüttke W. (1983) *Optics Commun.* **48**: 129; Liphardt B., Liphardt B., Lüttke W. (1982) *Chem. Ber.* **115**: 2997
- [4] Warshel A., Karplus M. (1972) *J. Am. Chem. Soc.* **94**: 5612
- [5] Fourme R. (1972) *Acta Cryst.* **B28**: 2984

- [6] Gustav K., Sühnel J., Wild U. P. (1978) *Helv. Chim. Acta* **61**: 2100; Gustav K., Bölke M. (1982) *Z. Phys. Chem. (Leipzig)* **263**: 637; Gustav K., Reischl P., Richter J. (1984) *Z. Chem.* **24**: 233; Gustav K., Reischl P. (1984) *Z. Chem.* **24**: 275
- [7] Jung C., Kowski A., Zukowska M. I. (1979) *Z. Naturforsch.* **34 a**: 105
- [8] Azumi T., Matsuzaki K. (1977) *Photochem. and Photobiol.* **25**: 315

*Eingegangen 18. April 1988. Angenommen 16. Juni 1988*