

*Kurze Mitteilung*

**Theoretische Untersuchungen zur Molekülstruktur  
und Spektroskopie von Benzopyrylium-Verbindungen:  
Vollständig-optimierte  $S_0$ - und  $S_1$ -Molekülgeometrien  
des 2-Phenyl-benzopyrylium-Ions und Einfluß  
der Substitution auf sein elektronisches Spektralverhalten  
in Absorption und Fluoreszenz**

**Klaus Gustav\*, Roland Colditz und Dorika Steen**

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

**Theoretical Investigations on Molecular Structure and Spectroscopy of Benzopyrylium Compounds: Completely-Optimized  $S_0$  and  $S_1$  Molecular Geometries of the 2-Phenyl Benzopyrylium Ion and Influence of Substitution on Its Electronic Spectral Behaviour in Absorption and Fluorescence (Short Commun.)**

**Summary.** Completely-optimized  $S_0$  and  $S_1$  molecular geometries of 2-phenyl benzopyrylium ion are presented. Using these structural results the influence of different substituents on its spectral behaviour in absorption and fluorescence is studied theoretically and compared with the corresponding experimental data.

**Keywords.** Substituted 2-phenyl benzopyrylium ions; Molecular structure; Electronic spectral behaviour.

Benzopyrylium-Verbindungen sind wegen ihrer möglichen Anwendung als elektrographische Sensibilisatoren bzw. Laserfarbstoffe auch in theoretischer Hinsicht von einigem Interesse. Es gibt eine Vielzahl von Untersuchungen zu dieser Verbindungsklasse [1—6]. Dessenungeachtet liegen jedoch bisher keine theoretischen Arbeiten zum elektronischen Spektralverhalten in Absorption und vor allem in Fluoreszenz auf der Basis von vollständig-optimierten Molekülgeometrien des  $S_0$ - und  $S_1$ -Zustandes vor.

Anliegen dieser Mitteilung ist es daher, die jeweiligen vollständig-optimierten  $S_0$ - und  $S_1$ -Molekülgeometrien des 2-Phenyl-benzopyrylium-Ions zu berechnen, um anschließend unter Zugrundelegung der entsprechenden theoretischen Strukturdaten für die Stammsubstanz den Einfluß der Substitution in der 4'- sowie 7-Position auf ihre  $S_p \leftarrow S_0$ -Absorption und  $S_1 \rightarrow S_0$ -Fluoreszenz zu untersuchen.

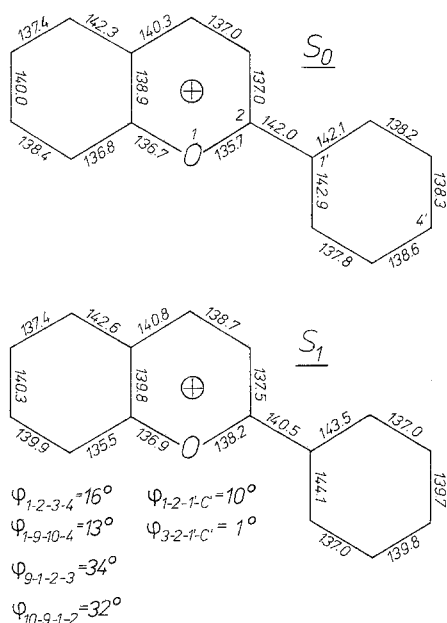
**Tabelle 1.** Benutzte PPP-CI-Standard-Parameter

$X$	$-\beta_{CX}/\text{eV}$	$-U_{XX}/\text{eV}$	$\gamma_{XX}/\text{eV}$
C	2.318	11.42	10.84
— $\dot{\text{O}}$ —	2.57	27.17	14.58
— $Me$	1.159	23.49	10.84
— $OMe$	2.82	25.43	14.58
—OH	2.82	27.17	14.58

In methodischer Hinsicht ist anzumerken, daß die für die vollständige Geometrie-Optimierung nach dem semi-empirischen QCFF-PI-Verfahren [7] erforderlichen Potentialparameter in bezug auf das geladene O-Atom im Benzopyrylium-Ion zuvor durch eine spezielle Optimierungsprozedur [8] bestimmt wurden. Die Berechnung der vertikalen Übergangsenergien und Oszillatorstärken für die weitgehend unstrukturierte Absorption und Fluoreszenz der substituierten Derivate erfolgte mittels der konventionellen PPP-CI-Methode [9] unter Berücksichtigung sämtlicher einfach-angeregten Konfigurationen und der ermittelten Strukturdaten, wobei die Abstands- und Torsionswinkelabhängigkeit der  $\beta_{CX}$ -Werte in bekannter Weise einbezogen wurden. Die benutzten Standardparameter der Methode sind in Tabelle 1 angegeben.

In Abb. 1 sind die theoretischen C—C- sowie C—O-Abstände und die relevanten Torsionswinkel der vollständig-optimierten Molekülgeometrien für den  $S_0$ - und  $S_1$ -Zustand des 2-Phenyl-benzopyrylium-Ions dargestellt. Die Bindungswinkel und C—H-Abstände sind aus Übersichtsgründen weggelassen. Für den  $S_0$ -Zustand wird eine koplanare Molekülstruktur des Ions berechnet. Demgegenüber wird für substituierte Flavylum-Verbindungen durch Röntgenstrukturanalysen [10, 11] ein kleiner Torsionswinkel um die C—C(Phenyl)-Bindung ( $\varphi = 4^\circ \dots 10^\circ$ ) gefunden. Eigene Untersuchungen zum Einfluß des C—C(Phenyl)-Torsionswinkels auf das Absorptionsspektrum des 2-Phenyl-benzopyrylium-Ions zeigen, daß die dadurch bedingte Bathochromie des längstwelligen  $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergangs lediglich  $\Delta\lambda < 2$  nm beträgt. Demzufolge sollte eine mögliche geringe Nichtplanarität spektroskopisch vernachlässigbar sein. Dieser Befund scheint auch mit der Tatsache in Übereinstimmung zu sein, daß die C—C(Phenyl)-Bindung bereits für den  $S_0$ -Zustand relativ kurz ist, was auf eine deutliche Einbeziehung des Phenyl-Substituenten in die  $\pi$ -Konjugation des Gesamtchromophors hinweist. Erwartungsgemäß sind die beiden C—O-Bindungen geringfügig verschieden.

Beim Übergang in den  $S_1$ -Zustand des 2-Phenyl-benzopyrylium-Ions sind mit Ausnahme der einen C—O-Bindung, für die  $|\Delta R_{CO}| \approx 2.5$  pm beträgt, was trotzdem nur einem geringen Strukturunterschied entspricht, generell keine nennenswerten Abstandsänderungen festzustellen. Dieser strukturelle Befund steht in völligem Einklang mit der kleinen beobachteten Stokes-Verschiebung für die Maxima der entsprechenden Absorptions- und Fluoreszenzbande. Strukturchemisch sind besonders die Verkürzung der C—C(Phenyl)-Bindung auf 140.5 pm sowie weitere Längenänderungen innerhalb des Phenyl-Substituenten hervorzuheben, die faktisch zu seiner quasi-chinoiden Elektronenstruktur im  $S_1$ -Zustand führen. Bemerkenswert und keineswegs im Widerspruch zur Größe der Stokes-Verschiebung ist



**Abb. 1.** Vollständig-optimierte Molekülgeometrien für den  $S_0$ - und  $S_1$ -Zustand des 2-Phenyl-benzopyrylium-Ions; Bindungsabstände in pm und Torsionswinkel in  $^\circ$

allerdings die gefundene akoplanare  $S_1$ -Molekülgeometrie des 2-Phenyl-benzopyrylium-Ions, die vor allem durch die beachtliche Akoplanarität des Pyrylium-Ringes, aber auch durch die Verdrillung des Phenyl-Substituenten um die C—C-(Phenyl)-Bindung geprägt ist.

Im folgenden wird die spektroskopische Auswirkung der Donorsubstituenten  $R' = Me$ , OH und OMe in der 4'-Position des 2-Phenyl-benzopyrylium-Ions (vgl. Abb. 1) bei gleichzeitiger OH-Substitution in 7-Position betrachtet. In Abb. 2 sind die experimentellen Absorptions- und Fluoreszenzspektren der substituierten 2-Phenyl-benzopyryliumperchlorate (Lösungsmittel:  $CH_2Cl_2$ ) [12] sowie die theoretischen PPP-CI-Strichspektren wiedergegeben, denen die plausible Annahme einer weitgehenden strukturellen Korrespondenz zwischen dem unsubstituierten 2-Phenyl-benzopyrylium-Ion und den entsprechenden substituierten Derivaten zugrunde liegt. Für beide Verbindungstypen ist aus dem spektroskopischen Theorie-Experiment-Vergleich ersichtlich, daß die für die jeweilige Verbindung charakteristische Absorptions- wie auch Fluoreszenzbande innerhalb der experimentellen Halbwertsbreite vernünftig reproduziert werden. Im Fall des  $S_p \leftarrow S_0$ -Absorptionsverhaltens wird die längstwellige Absorptionsbande ausschließlich durch den  $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergang beschrieben, der die größte Oszillatorstärke trägt und dominant einer HOMO-LUMO-Konfiguration entspricht. Auch die zunehmende Bathochromie dieses Übergangs in Abhängigkeit von der Donorstärke des Substituenten in 4'-Position ( $R' : H < Me < OH < OMe$ ) wird im wesentlichen richtig wiedergespiegelt. Die nachfolgenden  $S_2 \leftarrow S_0$ - und  $S_3 \leftarrow S_0$ -Übergänge besitzen für beide Verbindungstypen **1** und **2** im Vergleich zum  $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergang eine deutlich geringere Oszillatorstärke und liegen energetisch außerhalb des Schwerpunktes der entsprechenden charakteristischen längstwelligen Absorptionsbande im kürzerwelligen Spektralbereich.

Abb. 1 ist weiterhin zu entnehmen, daß der gegenüber den Verbindungen des Typs **1** zu verzeichnende bathochrome Effekt der OH-Gruppe in 7-Position

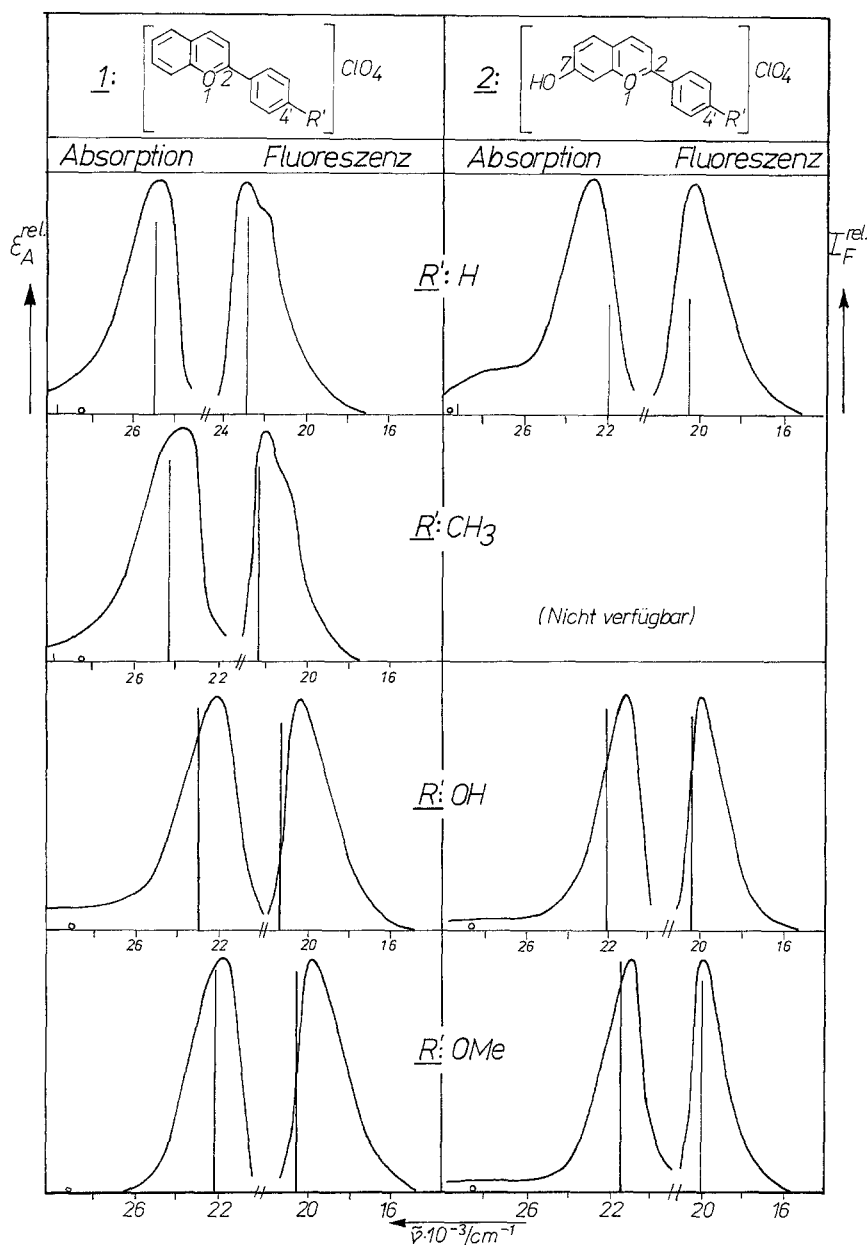


Abb. 2. Experimentelle Absorptions- und Fluoreszenzspektren von substituierten 2-Phenyl-benzopyryliumperchloraten [12] des Typs 1 sowie 2 und berechnete PPP-CI-Strichspektren

(Verbindungstyp 2) durch den  $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergang theoretisch vernünftig wiedergegeben wird. Es ist darüber hinaus spektroskopisch wie photophysikalisch von Interesse, daß der Einfluß der Substitution in 4'-Position auf die energetische Lage des  $S_2 \leftarrow S_0$ -Übergangs für beide Verbindungstypen offensichtlich gänzlich verschieden ist, während der  $S_3 \leftarrow S_0$ -Übergang in dieser Hinsicht mit steigender Donorstärke gleichermaßen eine hypsochrome Verschiebung erfährt.

Im Fall des Fluoreszenzverhaltens dieser Verbindungsklasse ist festzustellen, daß der jeweilige Theorie-Experiment-Vergleich qualitativ durchaus zufriedenstel-

lend ausfällt. Die entsprechenden Fluoreszenzbanden werden durch den elektronisch erlaubten  $S_1 \rightarrow S_0$ -Übergang innerhalb der experimentellen Halbwertsbreite beschrieben, der HOMO-LUMO-Charakter besitzt. Die Bathochromie des Fluoreszenzübergangs mit größerer Donorstärke des Substituenten kann theoretisch reproduziert werden, wengleich bestimmte Abweichungen bei der 4'-Hydroxy- sowie 4'-Methoxy-2-phenyl-benzopyrylium-Verbindung unverkennbar sind. Die Ursache dafür könnte eine substitutionsbedingte, jedoch explizit unberücksichtigt gebliebene Strukturvarianz sein, die mit der größeren Stokes-Verschiebung im vorliegenden Fall korreliert.

### Dank

Herrn Doz. Dr. G. Haucke sei an dieser Stelle für die bereitwillige Überlassung seiner Spektrensammlung herzlich gedankt.

### Literatur

- [1] Yoshida Z., Sugimoto H., Yoneda S. (1972) *Tetrahedron* **28**: 5873
- [2] Mayer R., Sühnel J., Hartmann H., Fabian J. (1975) *Z. physik. Chem. (Leipzig)* **256**: 792
- [3] Deligeorgiev T. G., Nikolov P., Tyutyulkov N. (1987) *Z. Naturf.* **42 a**: 43
- [4] Bigelow R. W. (1977) *J. Chem. Phys.* **67**: 4498
- [5] Palmer M. H., Findlay R. H., Moyes W., Gaskell A. J. (1975) *J. Chem. Soc. Perkin II*: 841
- [6] Fabian J., Mehlhorn A., Zahradnik R. (1968) *Theor. Chim. Acta* **12**: 247
- [7] Warshel A., Karplus M. (1972) *J. Amer. Chem. Soc.* **94**: 5612
- [8] Gustav K., Storch M. (1989) *Z. physik. Chem. (Leipzig)* (im Druck)
- [9] Pariser R., Parr R. G. (1953) *J. Chem. Phys.* **21**: 466, 767
- [10] Ueno K., Saito N. (1977) *Acta Cryst.* **33**: 111, 114
- [11] Busetta B., Colleter J. C., Gadret M. (1974) *Acta Cryst.* **30**: 1448
- [12] Haucke G. (1988) *Spektrensammlung. Persönliche Information*

*Eingegangen 12. Februar 1989. Angenommen 21. April 1989*