

Kurze Mitteilung

**Theoretische Untersuchungen zur Molekülstruktur
und Spektroskopie von Benzopyrylium-Verbindungen:
Vollständig-optimierte S_0 - und S_1 -Molekülgeometrien
des 5,6-Dihydrobenzo[c]xanthylium-Ions und Einfluß
der Strukturfixierung sowie 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 5,6-Dihydrobenzo[c]xanthylium Ion and Influence of Structural Fixation and of Substitution on Its Electronic Spectral Behaviour in Absorption and Fluorescence (Short Commun.)

Summary. Completely-optimized S_0 and S_1 molecular geometries of 5,6-dihydrobenzo[c]xanthylium ion are presented. Using these structural results the influence of structural fixation and of substitution on its spectral behaviour in absorption and fluorescence is studied theoretically and compared with experimental data.

Keywords. Substituted 5,6-dihydrobenzo[c]xanthylium ions; Structural fixation; Molecular structure; Electronic spectral behaviour.

Eigene theoretische Untersuchungen zur geometrischen und elektronischen Struktur von organischen Fluoreszenz- und Laserfarbstoffen im Grund- und ersten angeregten Singlett-Elektronenzustand befaßten sich u. a. mit dem elektronischen Spektralverhalten von Benzopyrylium-Verbindungen, wobei die Absorption und Fluoreszenz der 2-Phenyl-benzopyrylium-Verbindungen und deren Beeinflußbarkeit durch geeignete Substituenten von besonderem Interesse waren [1]. In diesem Zusammenhang spielte die Molekülgeometrie des positiv-geladenen Ions vor allem im Hinblick auf die Phenylgruppe wegen ihrer strukturellen Spezifik eine Rolle.

Aus strukturchemischen und spektroskopischen Gründen ist es daher nahelegend, daß der Gegenstand der vorliegenden Mitteilung die vollständig-opti-

mierten S_0 - und S_1 -Molekülgeometrien und das elektronische Spektralverhalten des 5,6-Dihydrobenzo[c]xanthylum-Ions sind, das gegenüber dem 2-Phenylbenzopyrylium-Ion eine Ethylenbrücke als zusätzliches Strukturelement besitzt und damit in bezug auf den Phenyl-Substituenten strukturfixiert ist. Im einzelnen ist es insbesondere aufschlußreich, wie sich diese Strukturfixierung geometrisch und spektroskopisch auswirkt und ob eine Substitution in der 17-Position durch die *MeO*-Gruppe oder/und in der 12-Position durch eine *OH*-Gruppe das Spektralverhalten des Chromophors in Absorption und Fluoreszenz wesentlich beeinflusst.

Sowohl für die vollständige Geometrie-Optimierung des 5,6-Dihydrobenzo[c]xanthylum-Ions als auch für die Berechnung der vertikalen elektronischen Übergangsenergien und Oszillatorstärken wurden die in [1] beschriebenen quantenchemischen Methoden mit den angegebenen Parametern verwendet. Lediglich für den β_{CC} -Parameter wurde wegen der relativ langwelligen Absorption und Fluoreszenz dieses Verbindungstyps ein anderer Wert ($\beta_{CC} = -2.118$ eV) benutzt. Der Einfluß der Ethylenbrücke wurde im Rahmen der PPP-CI-Methode durch das induktive Modell berücksichtigt ($U_{CC} = -10.41$ eV; $\gamma_{CC} = 10.84$ eV).

In Abb. 1 sind die C—C- und C—O-Bindungsabstände sowie relevante Torsionswinkel der mittels der QCFF-PI-Methode [2] vollständig-optimierten Molekülgeometrien des 5,6-Dihydrobenzo[c]xanthylum-Ions für den S_0 - und S_1 -Zustand dargestellt.

Die Gegenüberstellung der erhaltenen Strukturdaten und derjenigen des 2-Phenylbenzopyrylium-Ions [1] läßt mit Ausnahme der C—C(Phenyl)-Bindung, die im vorliegenden Fall deutlich verkürzt ist, keine signifikanten Abstandsunter-

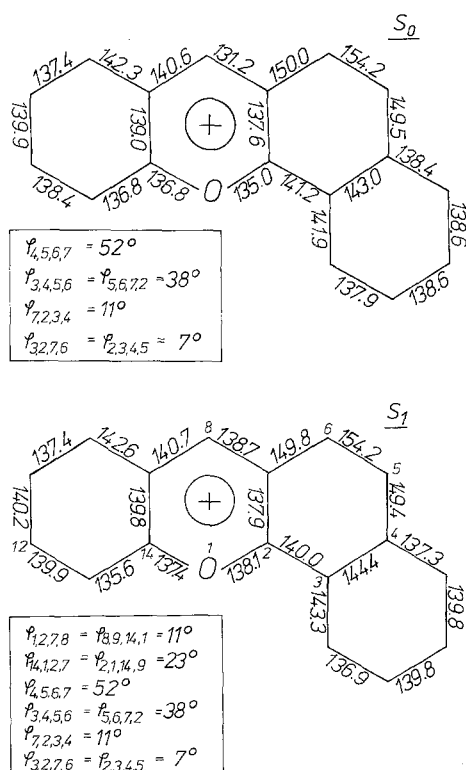


Abb. 1. Vollständig-optimierte Molekülgeometrien für den S_0 - und S_1 -Zustand des 5,6-Dihydrobenzo[c]xanthylum-Ions; Bindungsabstände in pm und Torsionswinkel in $^\circ$

schiede erkennen. Allerdings wird für das 5,6-Dihydrobenzo[c]xanthylium-Ion sowohl im S_0 - als auch im S_1 -Zustand eine akoplanare Molekülgeometrie festgestellt, die offensichtlich durch die Ethylenbrücke verursacht wird. Die theoretische Struktur verdeutlicht (Abb. 1), daß die C-Atome der Ethylenbrücke infolge ihrer quasi-tetraedrischen Mikrosymmetrie nicht in der Ebene des Benzopyrylium-Systems bzw. des Phenylringes liegen, was zugleich — im Unterschied zum 2-Phenyl-benzopyrylium-Ion [1] — eine Verdrillung des Phenyl-Substituenten um die C—C(Phenyl)-Bindung von 11° gegenüber dem Benzopyrylium-System sowie noch weitere Tordierungen innerhalb des Pyryliumringes zur Folge hat.

Analog zum 2-Phenyl-benzopyrylium-Ion [1] ergibt die theoretische Untersuchung des S_1 -Zustandes des 5,6-Dihydrobenzo[c]xanthylium-Ions, daß der Sauerstoff außerhalb der Pyrylium-Ebene liegt, wobei die Verdrillung um die C—O-Bindungen etwa 23° beträgt und damit im Vergleich zur unverbrückten Verbindung [1] um 10° geringer ausfällt. Die strukturechemischen Ergebnisse zeigen, daß die Strukturfixierung im 5,6-Dihydrobenzo[c]xanthylium-Ion durch die Ethylenbrücke für den S_0 - wie für den S_1 -Zustand beträchtliche strukturelle Konsequenzen bezüglich seiner Planarität bzw. Akoplanarität bedingt, nicht jedoch entscheidend ist hinsichtlich der für das Chromophorsystem wesentlichen Bindungsabstände. Aus diesem Grunde sollten beispielsweise eine kleinere Stokes-Verschiebung und eine deutliche Bathochromie gegenüber der 2-Phenyl-benzopyrylium-Verbindung erwartet werden.

Im folgenden wird unter Zugrundelegung der theoretischen Strukturdaten für den S_0 - und S_1 -Zustand des 5,6-Dihydrobenzo[c]xanthylium-Ions der Einfluß der durch die Ethylenbrücke erreichten Strukturfixierung des Molekülions sowie der Substitution in 17-Position (R' : H, OMe) oder/und in 12-Position (R : H, OH) auf sein Spektralverhalten in Absorption und Fluoreszenz mittels des konventionellen PPP-CI-Verfahrens untersucht. In Abb. 2 sind die experimentellen Absorptions- und Fluoreszenzspektren des 5,6-Dihydrobenzo[c]xanthyliumperchlorats und seiner substituierten Derivate (Lösungsmittel: CH_2Cl_2) [3] sowie die entsprechenden PPP-CI-Strichspektren wiedergegeben. Für beide Verbindungstypen **1** und **2** ist festzustellen, daß der spektroskopische Theorie-Experiment-Vergleich sowohl für die Absorption als auch die Fluoreszenz zufriedenstellend ausfällt, was als indirekter Beleg für die theoretischen Strukturdaten des 5,6-Dihydrobenzo[c]xanthylium-Ions im S_0 - wie auch S_1 -Zustand angesehen werden kann. Innerhalb der experimentellen Halbwertsbreite werden die jeweiligen Absorptions- und Fluoreszenzbanden vernünftig reproduziert. Im Fall der $S_p \leftarrow S_0$ -Absorption wird die entscheidende längstwellige Absorptionsbande ausschließlich durch den $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergang repräsentiert, der HOMO-LUMO-Charakter und zugleich die größte Oszillatorstärke besitzt. Die zu beobachtende Bathochromie dieses Verbindungstyps [3] infolge der Strukturfixierung und der zunehmenden Donorstärke des Substituenten der untersuchten Positionen wird theoretisch adäquat wiedergespiegelt. Die nachfolgenden $S_2 \leftarrow S_0$ - und $S_3 \leftarrow S_0$ -Übergänge tragen insgesamt wesentlich geringere Oszillatorstärken als die entsprechenden $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergänge beider Verbindungstypen (Abb. 2) und sind energetisch separiert.

Bei der Betrachtung des Fluoreszenzverhaltens dieser Verbindungsklasse fällt die geringe Stokes-Verschiebung auf, die in völliger Übereinstimmung mit den erhaltenen strukturechemischen Ergebnissen ist. Sie ist im Vergleich zum unver-

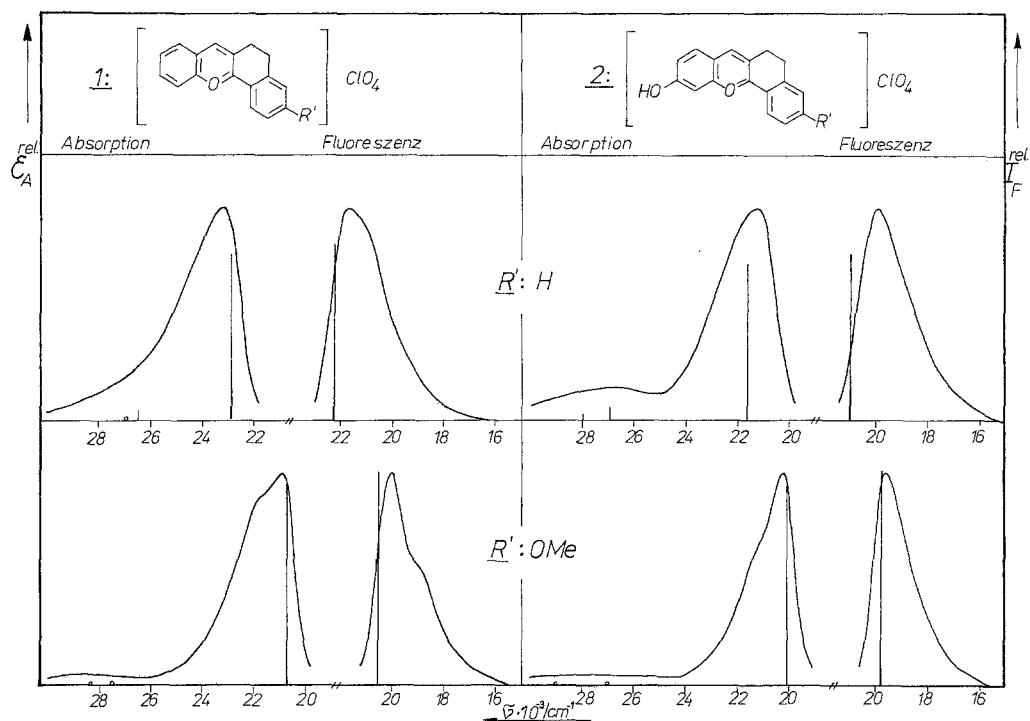


Abb. 2. Experimentelle Absorptions- und Fluoreszenzspektren von substituierten 5,6-Dihydrobenzo[c]xanthylumperchloraten [3] und berechnete PPP-CI-Strichspektren

brückten 2-Phenyl-benzopyrylium-Ion und seinen substituierten Derivaten verkleinert, was als Folge der Strukturfixierung betrachtet werden kann.

Die mit größerer Donorstärke der Substituenten beobachtete Bathochromie der Fluoreszenz wird qualitativ richtig wiedergegeben.

Dank

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

Literatur

- [1] Gustav K., Colditz R., Steen D. (1989) Monatsh. Chem. **120**: 715
- [2] Warshel A., Karplus M. (1972) J. Amer. Chem. Soc. **94**: 5612
- [3] Haucke G. (1988) Spektrensammlung. Persönliche Information

Eingegangen 27. März 1989. Angenommen 7. Mai 1989