

## **Nicht-radiative Desaktivierung von Molekülen: III. Theoretische Bestimmung der inneren Konversion von ausgewählten 1,3-Diketonato-Borkomplexen unter Berücksichtigung des Akzeptor- und Promotorverhaltens**

**Klaus Gustav\* und Michael Storch**

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

**Non-Radiative Deactivation of Molecules: III. Theoretical Determination of Internal Conversion of Selected 1,3-Diketonato Boron Complexes Considering the Acceptor and Promoting Behaviour**

**Summary.** Taking as a basis the completely-optimized  $S_0$  and  $S_1$  molecular geometries of selected 1,3-diketonato boron complexes the rate constants of internal conversion and fluorescence are determined theoretically. It is shown that the consideration of the accepting as well as promoting modes is essential to get a more substantiated insight into the photophysics of these compounds. An analysis of the significant modes is given.

**Keywords.** Boron complexes; Theoretical rate constants; Internal conversion; Radiative and non-radiative deactivation.

### **Einleitung**

Substituierte 1,3-Diketonato-borkomplexe der Zusammensetzung  $(RR'-dktn)BX_2$  ( $X: 1/2 C_2O_4^{2-}, F^-$ ) zeichnen sich z. T. durch eine beachtliche spektroskopische und photophysikalische Vielfalt aus, von denen einige Verbindungen auf Grund ihrer hohen Emissionseffektivität als Fluoreszenz- und Laserfarbstoffe geeignet sind [1–4]. Während das unsymmetrisch-substituierte Benzoylacetato-boroxalat ( $R$ : Phenyl;  $R'$ : Methyl) eine von vibronischen Kopplungseffekten gekennzeichnete, schwache  $S_1 \rightarrow S_0$ -Fluoreszenz ( $\phi_F^{exp.} \approx 10^{-3}$  [4]) und außerdem eine geringe  $T_1 \rightarrow S_0$ -Phosphoreszenz ( $\phi_P^{exp.} \approx 10^{-4}$  [4]) aufweist, zeigt das diphenyl-substituierte 1,3-Diketonato-boroxalat ( $R, R'$ : Phenyl) lediglich eine von Franck-Condon-aktiven Moden geprägte, jedoch starke  $S_1 \rightarrow S_0$ -Fluoreszenz mit der Quantenausbeute  $\phi_F^{exp.} = 0.9$  [4–6].

Demgegenüber ist für das symmetrisch-substituierte Dibenzoyl-methido-borfluorid neben der schwachen Phosphoreszenz ( $\phi_P^{exp.} \approx 10^{-4}$  [4]) die ebenfalls starke und durch vibronisch-induzierte Intensitätsbeiträge beeinflusste  $S_1 \rightarrow S_0$ -Emission charakteristisch [6], für die  $\phi_F^{exp.} = 0.9$  gefunden wird [4]. Die theoretische Analyse

des vibronischen Spektralverhaltens der substituierten 1,3-Diketonato-borkomplexe, die im Rahmen der Condon-Näherung sowie unter Einbeziehung vibronischer Kopplungseffekte in der Herzberg-Teller-Näherung vorgenommen wurde, verdeutlicht vom spektroskopischen Standpunkt den für die Emissionseffizienz aufschlußreichen Zusammenhang zwischen der Strukturflexibilität und den beim Elektronenübergang dominanten Schwingungen, der für eine Betrachtung der photo-physikalischen Desaktivierung naturgemäß unzureichend bleiben muß. Auch die angestellten theoretischen Untersuchungen zur inneren  $S_1 \rightarrow S_0$ -Konversion und zum  $S_1 \rightarrow T_1$ -Intersystemkreuzen der substituierten 1,3-Diketonato-borkomplexe, die ausschließlich das Akzeptorvermögen der Moden expliziert berücksichtigen, sind nicht im erforderlichen Maße imstande, zu einem plausiblen Verständnis der radiativen wie nicht-radiativen Desaktivierung dieser Verbindungsklasse beizutragen [7]. Im Rahmen unseres Modells ist es daher das Ziel der vorliegenden Arbeit, für ausgewählte 1,3-Diketonato-borkomplexe die innere  $S_1 \rightarrow S_0$ -Konversion unter Berücksichtigung der vibronischen Kopplung (elektronischer Faktor), der Akzeptor- sowie Promotormoden durch die Berechnung der entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten und die Analyse der signifikanten Moden zu untersuchen und im Zusammenhang mit den theoretischen, auf vibronischen Übergangsmomenten basierenden Geschwindigkeitskonstanten der spontanen  $S_1 \rightarrow S_0$ -Fluoreszenz zu diskutieren.

## Methode

Die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten der intramolekularen inneren Konversion erfolgte im Rahmen der adiabatischen Näherung unter Zugrundelegung der verallgemeinerten Fermi-Regel [8, 9]

$$k_{IC}^{ts} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{v'} |\langle \chi_{iv'} | \langle \varphi_i | J(Q) | \varphi_s \rangle | \chi_{s0} \rangle|^2 \cdot \delta(E_{s0} - E_{iv'}), \quad (1)$$

wobei das auftretende Matrixelement den nicht-radiativen Übergang vom vibronischen Zustand  $\varphi_s(r, Q) \cdot \chi_{s0}(Q)$  in die vibronische Zustandsmannigfaltigkeit  $\varphi_i(r, Q) \cdot \chi_{iv'}(Q)$  mittels des Operators der kinetischen Energie der Kerne  $J(Q) = T_N(Q)$  beschreibt ( $\varphi_i(r, Q)$ : dynamische Mehrelektronenfunktion;  $\chi_{iv'}(Q)$ : mehrdimensionale Schwingungsfunktion). In der Näherung der unabhängigen Oszillatoren wird für das nicht-radiative vibronische Übergangsmoment in Gl. (1) der Ausdruck

$$V_{iv';s0} = - \hbar^2 \sum_l \langle \varphi_i | \partial / \partial Q_l | \varphi_s \rangle \cdot \langle v_l' | \partial / \partial Q_l | 0_l^s \rangle \cdot \prod_{\substack{j \\ j \neq l}} \langle v_j' | 0_j^s \rangle \quad (2)$$

verwendet. Bezüglich des vibronischen Kopplungsterms, d. h. des elektronischen Faktors in (2), ist es üblich, die Berechnung nach Verwendung der Herzberg-Teller-Entwicklung bis zum linearen Term für die dynamischen Mehrelektronenfunktionen durchzuführen. In Verbindung mit dem elektronischen Faktor beschreibt der Term  $\langle v_l' | \partial / \partial Q_l | 0_l^s \rangle$  das Promotorvermögen der  $l$ -ten Mode, während der Ausdruck  $\prod \langle v_j' | 0_j^s \rangle$  das Akzeptorvermögen des nicht-radiativen Übergangs repräsentiert. Die numerische Berechnung der mehrdimensionalen Franck-Condon-Faktoren sowie der entsprechenden gewichteten Zustandsdichtefunktionen erfolgte mit einem er-

weiterten FRACON-Verfahren (FCHT-Verfahren) [10]. Die Matrixelemente des Promotorvermögens bzw. verwandte Ausdrücke wurden mit Hilfe von Rekursionsbeziehungen in die bekannten Franck-Condon-Faktoren transformiert.

Die radiativen Geschwindigkeitskonstanten der spontanen  $S_1 \rightarrow S_0$ -Fluoreszenz wurden unter Berücksichtigung der vibronischen Kopplung im Rahmen der Herzberg-Teller-Näherung mittels der Beziehung

$$k_F^{ts} = \frac{64 \pi^4}{3 h} \sum_{\nu} \tilde{\nu}_{\nu';s_0}^3 \cdot M_{\nu';s_0}^2 \quad (3)$$

nach Berechnung der vibronischen Übergangsmomente  $M_{\nu';s_0}$  bestimmt [6]. Die zur theoretischen Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten  $k_{IC}^{ts}$  und  $k_F^{ts}$  erforderlichen Input-Daten, wie die vollständig-optimierten  $S_0$ - und  $S_1$ -Molekülgeometrien, die Schwingungsenergien, Normalmodenvektoren, vibronischen Kopplungsparameter und elektronischen Übergangsmomente, wurden mit einem modifizierten QCFF-PI-Verfahren im Rahmen unseres Modells berechnet [10–13].

## Ergebnisse und Diskussion

Es sei zunächst angemerkt, daß die nachfolgende Diskussion der theoretischen Ergebnisse zur inneren  $S_1 \rightarrow S_0$ -Konversion von ausgewählten 1,3-Diketonato-borokomplexen ( $RR'$ -*dktn*) $BX_2$  im wesentlichen die experimentellen Fluoreszenzquantenausbeuten [4] und z. T. auch die Geschwindigkeitskonstanten der Fluoreszenz [4] einbezieht, da experimentelle Angaben über die Geschwindigkeitskonstanten der inneren Konversion nicht bekannt sind. Leider sind ebenso die Informationen über die Fluoreszenzraten im vorliegenden Fall nicht vollständig. In Tabelle 1 sind für die Borkomplexe des Strukturtyps **1** und **2** (**1**:  $R$  – Methyl, Phenyl;  $R'$  – Phenyl;  $X$  –  $1/2 C_2O_4^{2-}$ ; **2**:  $R, R'$  – Phenyl;  $X$  –  $F^-$ ) die experimentellen

**Tabelle 1.** Experimentelle und theoretische photophysikalische Parameter der  $S_1 \rightarrow S_0$ -Fluoreszenz und inneren  $S_1 \rightarrow S_0$ -Konversion für ausgewählte Borkomplexe

| Verbindung                          | Benzoylacetato-boroxalat | Dibenzoylmethido-boroxalat- $h_{11}/d_{11}$ | Dibenzoylmethido-borfluorid |
|-------------------------------------|--------------------------|---|-----------------------------|
| $\Delta E_{00}^{10}/\text{cm}^{-1}$ | 27 700                   | 24 300/24 300                               | 25 200                      |
| $\Phi_F^{exp}$ [4]                  | 0.001                    | 0.9/–                                       | 0.9                         |
| $k_F^{exp}/\text{s}^{-1}$ [4]       |                          | $0.9 \cdot 10^9/–$                          | $1 \cdot 10^8$              |
| $k_F^1/\text{s}^{-1}$               | $1.8 \cdot 10^7$         | $3.7 \cdot 10^9/3.7 \cdot 10^9$             | $6.7 \cdot 10^9$            |
| $\bar{k}_{IC}^1/\text{s}^{-1a}$     | $1.5 \cdot 10^7$         | $4.0 \cdot 10^7/4.0 \cdot 10^7$             | $3.7 \cdot 10^7$            |
| $\bar{k}_{IC}^1/\text{s}^{-1b}$     | $1.0 \cdot 10^2$         | $1.0 \cdot 10^{-4}/2.9 \cdot 10^{-5}$       | $2.0 \cdot 10^{-5}$         |
| $k_{IC}^1/\text{s}^{-1c}$           | $3.2 \cdot 10^7$         | $0.9 \cdot 10^{-3}/3.0 \cdot 10^{-4}$       | $7.0 \cdot 10^5$            |
| $k_{IC}^1/\text{s}^{-1d}$           | $3.6 \cdot 10^7$         | $1.0 \cdot 10^{-1}/3.7 \cdot 10^{-3}$       | $7.0 \cdot 10^5$            |

<sup>a</sup>  $\bar{k}_{IC}^{\Delta E} \approx 2 \cdot 10^{12} \cdot \beta_{el}^2 \cdot \exp[-0.25 \cdot \Delta E^{0.4332}]$  [14],  $\beta_{el} \approx 10^2 \text{ cm}^{-1}$

<sup>b</sup>  $\bar{k} \approx 2 \cdot 10^{12} \cdot \beta_{el}^2 \cdot \Pi | \langle v_j^0 | 0_j \rangle |^2$  [14]

<sup>c</sup> Berücksichtigung der Akzeptor- und Promotormoden

<sup>d</sup> Berücksichtigung der Akzeptor- und Promotormoden sowie Verwendung von anharmonischen Potentialen für C–H- bzw. C–D-Schwingungen [15]

Quantenausbeuten und Raten der Fluoreszenz sowie die berechneten Geschwindigkeitskonstanten der  $S_1 \rightarrow S_0$ -Fluoreszenz und inneren  $S_1 \leftrightarrow S_0$ -Konversion zusammengestellt. Im letzteren Fall wurden zur Bestimmung auch semi-empirische Beziehungen herangezogen. In qualitativer Übereinstimmung mit den experimentellen Quantenausbeuten besitzen die theoretischen  $S_1 \rightarrow S_0$ -Fluoreszenzraten der diphenyl-substituierten Borkomplexe gegenüber dem Benzoylacetato-boroxalat deutlich größere Werte. Der direkte Vergleich mit den experimentellen Fluoreszenzraten zeigt allerdings auch die Abweichungen auf, die vorbehalten immerhin etwa 100% betragen können. Die Betrachtung der berechneten Raten der inneren  $S_1 \leftrightarrow S_0$ -Konversion ergibt ein unterschiedliches Bild. Die bloße Berücksichtigung des Energiegaps [14] ergibt nahezu vergleichbare Geschwindigkeitskonstanten für die in Frage kommenden Borkomplexe (Tabelle 1 a), die sich bei den symmetrisch-substituierten Derivaten um 2 Größenordnungen von den jeweiligen Fluoreszenzraten unterscheiden. Zweifelsfrei favorisiert dieses Ergebnis die radiative Desaktivierung durch die  $S_1 \rightarrow S_0$ -Fluoreszenz gegenüber dem nicht-radiativen  $S_1 \leftrightarrow S_0$ -Prozeß, während beim unsymmetrisch-substituierten Benzoylacetato-boroxalat beide Desaktivierungskanäle annähernd gleichberechtigt sein sollten.

Bei expliziter Berücksichtigung des Akzeptorvermögens der Schwingungsmoden ist demgegenüber aufschlußreich (Tabelle 1 b), daß die theoretischen  $S_1 \leftrightarrow S_0$ -Konversionsraten erheblich zu niedrig berechnet werden, was in dieser Weise und bei Vernachlässigung der  $S_1 \leftrightarrow T_1$ -Interkombination in allen Fällen eine Fluoreszenzquantenausbeute  $\phi_F \approx 1$  ungerechtfertigt zur Folge hätte. Interessanterweise ist im Benzoylacetato-boroxalat das Akzeptorverhalten der Moden stärker als bei den anderen Borkomplexen ausgeprägt. Für die differierenden Konversionsraten kann offensichtlich nicht die Größe des  $S_0 - S_1$ -Energiegaps verantwortlich sein. Gleichzeitig verdeutlicht das Resultat, daß die Vernachlässigung der Promotormoden bzw. ihre pauschale Erfassung den numerischen Wert der Geschwindigkeitskonstanten gravierend beeinträchtigen kann. Mit Ausnahme des Dibenzoylmethido-boroxalats beeinflusst die explizite Erfassung der Promotoreigenschaften die innere  $S_1 \leftrightarrow S_0$ -Desaktivierung der anderen Borkomplexe um mehrere Größenordnungen (Tabelle 1 c), was die Bedeutung dieser Moden eindeutig unterstreicht. Man erkennt, daß beim Benzoylacetato-boroxalat nunmehr der innere Konversionsprozeß gegenüber der Desaktivierung durch die  $S_1 \rightarrow S_0$ -Fluoreszenz überwiegt, während beim symmetrisch-substituierten Dibenzoylmethido-borfluorid die  $S_1 \rightarrow S_0$ -Fluoreszenz trotz der keineswegs geringen, durch die Promotormoden geprägten, inneren  $S_1 \leftrightarrow S_0$ -Konversion in Übereinstimmung mit der beobachteten großen Fluoreszenzquantenausbeute [4] der dominierende Desaktivierungskanal bleibt, auch wenn überdies eine  $S_1 \leftrightarrow T_1$ -Interkombinationsrate  $k_{TSC}^1 \approx 10^8 \text{ s}^{-1}$  [4] angenommen wird. Bemerkenswerterweise wirkt sich die Verwendung anharmonischer Potentiale für die C-H- bzw. C-D-Streckschwingungen lediglich auf die Konversionsrate des Dibenzoylmethido-boroxalats und seiner deuterierten Verbindung entscheidend aus (Tabelle 1 d) und läßt einen auf dem unterschiedlichen Akzeptorvermögen basierenden Isotopie-Effekt erwarten. Dagegen sollte ein entsprechender Isotopie-Effekt für die Fluoreszenzraten nicht auftreten. Ungeachtet der durch die anharmonischen Potentiale bedingten Vergrößerung der Konversionsraten ist jedoch die nicht-radiative Desaktivierung des Dibenzoylmethido-boroxalats ungewöhnlich gering. Obgleich dieser Befund bei formaler Betrachtung die beachtliche Fluoreszenzquantenausbeute zu stützen scheint, bleibt die Ursache für die schwache innere  $S_1 \leftrightarrow S_0$ -Konversion im vorliegenden Fall gegenwärtig unklar.

**Tabelle 2.** Signifikante Promotor- und Akzeptormoden der inneren  $S_1 \rightarrow S_0$ -Konversion des Benzoylacetono-boroxalats

| Promotormoden $\tilde{\nu}_i$ : |                                |         |                                     |   |
|---------------------------------|--------------------------------|---------|-------------------------------------|---|
| $i$                             | $\tilde{\nu}_i/\text{cm}^{-1}$ | $\nu_i$ | $I_i^P$                             | Charakteristische Schwingungen  |
| 66                              | 1 552                          | 1       | 7.3                                 | $\nu_{C=O}, \delta_{OBO}, \delta_{COB}, \delta_{OCO}, \delta_{CCO}$           |
| 40                              | 962                            | 1       | 0.15                                | $\nu_{CO}, \delta_{OBO}, \delta_{COB}, \delta_{CCO}$                          |
| 35                              | 851                            | 1       | 0.6                                 | $\nu_{BO}, \delta_{OBO}, \tau_{CCOB}, \delta_{COB}, \tau_{COBO}, \tau_{OCC}$  |
| 23                              | 597                            | 1       | 0.24                                | $\tau(Me), \tau(Ph)$  |
| 20                              | 510                            | 1       | 1.3                                 | $\nu_{CO}, \delta_{COB}, \delta_{CCO}, \tau_{COBO}$                           |
| Akzeptormoden $\tilde{\nu}_i$ : |                                |         |                                     |   |
| $i$                             | $\tilde{\nu}_i/\text{cm}^{-1}$ | $\nu_i$ | $ \langle 0_i^1   \nu_i^0 \rangle $ | Charakteristische Schwingungen  |
| 68                              | 1 585                          | 1       | 0.61                                | $\nu_{CC}, \delta_{CC}, \delta_{CCH}$   |
|                                 |                                | 2       | 0.12                                |   |
|                                 |                                | 16      | $1.2 \cdot 10^{-6}$                 |   |
| 67                              | 1 576                          | 1       | 0.21                                | $\nu_{CC}, \delta_{CC}, \delta_{CCH}$   |
|                                 |                                | 2       | 0.09                                |   |
|                                 |                                | 16      | $3.1 \cdot 10^{-7}$                 |   |
| 58                              | 1 407                          | 1       | 0.23                                | $\delta_{CCC}, \delta_{CCH}$  |
| 53                              | 1 182                          | 1       | 0.37                                | $\delta_{CCH}^{Ph}$   |
| 47                              | 1 057                          | 1       | 0.25                                | $\delta_{CCH}^{Me}, \tau(Me)$   |
| 41                              | 977                            | 1       | 0.21                                | $\delta_{CCH}^{Me}, \nu_{CO}, \tau(Me)$                                       |
| 36                              | 882                            | 1       | 0.57                                | $\nu_{BO}, \nu_{BO}, \delta_{OBO}, \delta_{CCH}^{Me}, \nu_{CO}, \delta_{CCH}$ |
| 33                              | 828                            | 1       | 0.39                                | $\nu_{BO}, \delta_{CCC}$  |
| 28                              | 669                            | 1       | 0.34                                | $\delta_{OBO}, \delta_{COB}, \tau_{BOC}$                                      |
| 26                              | 644                            | 1       | 0.34                                | $\nu_{CO}, \delta_{OBO}, \tau_{BOC}$  |
| 24                              | 604                            | 1       | 0.24                                | $\delta_{OBO}, \delta_{CCO}, \tau_{BOC}$                                      |

Für die Analyse der inneren  $S_1 \rightarrow S_0$ -Konversion der untersuchten Borkomplexe unterschiedlichen Strukturtyps ist allerdings im einzelnen von Interesse, welche Schwingungsmoden für das Promotor- und Akzeptorverhalten verantwortlich sind. Dabei wird für das Promotorvermögen der Mode  $\tilde{\nu}_i$  folgender Ausdruck

$$I_i^P = \left[ \langle \varphi_i^0 | A'_i | \varphi_s^0 \rangle / \Delta E_{si}^0 + \sum_{u,k} \langle \varphi_i^0 | A'_k | \varphi_u^0 \rangle / \Delta E_{ui}^0 \cdot \langle \varphi_u^0 | A'_i | \varphi_s^0 \rangle / \Delta E_{su}^0 \right] \cdot \langle \nu_i^1 | \partial / \partial Q_i | 0_i^0 \rangle$$

verwendet, während das Akzeptorvermögen durch den entsprechenden Franck-Condon-Faktor  $\langle 0_i^1 | \nu_i^0 \rangle$  beschrieben sein soll.

Tabelle 2 zeigt, daß das Promotorverhalten im Benzoylacetono-boroxalat im wesentlichen durch die Mode  $\tilde{\nu}_{66} = 1\,552\text{ cm}^{-1}$  bestimmt wird, die gleichfalls beim  $S_1 \rightarrow S_0$ -Fluoreszenzübergang in Erscheinung tritt [6]. Die anderen aktiven Promotormoden spielen demgegenüber eine untergeordnete Rolle. Das stärkste Akzeptorverhalten kommt durch Modenkombinationen zustande, an denen vor allem

**Tabelle 3.** Signifikante Promotor- und Akzeptormoden der inneren  $S_1 \rightarrow S_0$ -Konversion des Dibenzoylmethido-boroxalats

| <i>Promotormoden <math>\tilde{\nu}_i</math>:</i> |                                |         |                                     |   |
|--|--------------------------------|---------|-------------------------------------|---|
| <i>i</i>   | $\tilde{\nu}_i/\text{cm}^{-1}$ | $\nu_i$ | $I_i^P$                             | Charakteristische Schwingungen  |
| 83   | 1 548                          | 1       | 4.1                                 | $\nu_{\text{C}=\text{O}}, \delta_{\text{CQB}}, \delta_{\text{OCCO}}, \delta_{\text{CCO}}$                         |
| 25   | 510                            | 1       | 0.8                                 | $\nu_{\text{C}=\text{O}}, \delta_{\text{CQB}}, \delta_{\text{CCO}}$   |
| <i>Akzeptormoden <math>\tilde{\nu}_i</math>:</i> |                                |         |                                     |   |
| <i>i</i>   | $\tilde{\nu}_i/\text{cm}^{-1}$ | $\nu_i$ | $ \langle 0_i^1   \nu_i^0 \rangle $ | Charakteristische Schwingungen  |
| 99   | 3 100                          | 8       | $2 \cdot 10^{-19}$                  | $\nu_{\text{CH}}$   |
| 97   | 3 092                          | 8       | $2 \cdot 10^{-18}$                  | $\nu_{\text{CH}}$   |
| 95   | 3 090                          | 8       | $3 \cdot 10^{-17}$                  | $\nu_{\text{CH}}$   |
| 94   | 3 089                          | 8       | $2 \cdot 10^{-17}$                  | $\nu_{\text{CH}}$   |
| 99   | 3 096 <sup>a</sup>             | 8       | $1 \cdot 10^{-11}$                  | $\nu_{\text{CH}}$   |
| 97   | 3 088 <sup>a</sup>             | 8       | $3 \cdot 10^{-12}$                  | $\nu_{\text{CH}}$   |
| 95   | 3 085 <sup>a</sup>             | 8       | $7 \cdot 10^{-12}$                  | $\nu_{\text{CH}}$   |
| 94   | 3 084 <sup>a</sup>             | 8       | $7 \cdot 10^{-13}$                  | $\nu_{\text{CH}}$   |
| 87   | 1 587                          | 15      | $4 \cdot 10^{-16}$                  | $\delta_{\text{CCH}}^{\text{Ph}}, \nu_{\text{CC}}^{\text{Ph}}$  |
|  |                                | 16      | $2 \cdot 10^{-15}$                  |   |
| 85   | 1 576                          | 14      | $8 \cdot 10^{-12}$                  | $\delta_{\text{CCC}}, \delta_{\text{CCH}}^{\text{Ph}}, \nu_{\text{CC}}^{\text{Ph}}$                               |
|  |                                | 15      | $1 \cdot 10^{-14}$                  |   |
|  |                                | 16      | $2 \cdot 10^{-13}$                  |   |
| 53   | 1 016                          | 1       | 0.37                                | $\nu_{\text{CO}}, \nu_{\text{BO}}, \nu_{\text{BQ}}, \nu_{\text{OBO}}, \delta_{\text{OBQ}}, \tau_{\text{OBOQ}}$    |
| 46   | 885                            | 1       | 0.49                                | $\nu_{\text{CO}}, \nu_{\text{BO}}, \nu_{\text{BQ}}, \delta_{\text{OBO}}, \delta_{\text{OBQ}}, \tau_{\text{COBQ}}$ |
| 41   | 825                            | 1       | 0.42                                | $\nu_{\text{BO}}$   |
|  |                                | 2       | 0.12                                |   |
| 38   | 714                            | 1       | 0.27                                | $\delta_{\text{CCC}}^{\text{Ph}}$   |
| 30   | 641                            | 1       | 0.29                                | $\nu_{\text{CO}}$   |
| 13   | 278                            | 1       | 0.36                                | $\delta_{\text{CCC}}^{\text{Ph}}$   |
| 12   | 246                            | 1       | 0.29                                | $\delta_{\text{OBQ}}$   |

<sup>a</sup> Berücksichtigung von anharmonischen Potentialen

die Moden  $\tilde{\nu}_{67} = 1\,576\text{ cm}^{-1}$  sowie  $\tilde{\nu}_{68} = 1\,585\text{ cm}^{-1}$  beteiligt sind, für die hochangeregte Oberschwingungen darüber hinaus in die nicht-radiative Desaktivierung einbezogen werden. Es fällt auf, daß die für den Fluoreszenzübergang relevanten Moden, an denen Heteroatome einbezogen sind, nunmehr lediglich in Modenkombinationen aktiv sind. Die Berücksichtigung von anharmonischen C–H-Streckschwingungen bewirkt zwar eine Vergrößerung der jeweiligen Franck-Condon-Faktoren um Größenordnungen, ist aber im wesentlichen bedeutungslos für die Konversionsrate, weil die Dominanz der beiden Akzeptormoden dadurch unbeeinflusst bleibt. Im Unterschied dazu werden im Dibenzoylmethido-boroxalat bei

**Tabelle 4.** Signifikante Promotor- und Akzeptormoden der inneren  $S_1 \rightsquigarrow S_0$ -Konversion des Dibenzoilmethido-borfluorids

| Promotormoden $\tilde{\nu}_i$ : |                                |         |                                     |  |
|---------------------------------|--------------------------------|---------|-------------------------------------|--|
| $i$                             | $\tilde{\nu}_i/\text{cm}^{-1}$ | $\nu_i$ | $I_i^P$                             | Charakteristische Schwingungen   |
| 75                              | 1 588                          | 1       | 3.9                                 | $\delta_{\text{CCH}}, \delta_{\text{CCC}}, \nu_{\text{CC}}$  |
| 72                              | 1 532                          | 1       | 2.0                                 | $\delta_{\text{CCH}}$  |
| 58                              | 1 180                          | 1       | 1.4                                 | $\delta_{\text{CCH}}$  |
| Akzeptormoden $\tilde{\nu}_i$ : |                                |         |                                     |  |
| $i$                             | $\tilde{\nu}_i/\text{cm}^{-1}$ | $\nu_i$ | $ \langle 0_i^1   \nu_i^0 \rangle $ | Charakteristische Schwingungen   |
| 76                              | 1 591                          | 1       | 0.24                                | $\delta_{\text{CCH}}, \delta_{\text{CCC}}, \nu_{\text{CC}}$  |
| 74                              | 1 583                          | 14      | $3 \cdot 10^{-12}$                  | $\delta_{\text{CCH}}, \delta_{\text{CCC}}, \nu_{\text{CC}}$  |
|                                 |                                | 15      | $1 \cdot 10^{-12}$                  |  |
|                                 |                                | 16      | $1 \cdot 10^{-13}$                  |  |
| 73                              | 1 576                          | 14      | $2 \cdot 10^{-11}$                  | $\delta_{\text{CCH}}, \delta_{\text{CCC}}, \nu_{\text{CC}}$  |
|                                 |                                | 15      | $2 \cdot 10^{-14}$                  |  |
|                                 |                                | 16      | $5 \cdot 10^{-13}$                  |  |
| 41                              | 933                            | 1       | 0.43                                | $\delta_{\text{OBO}}, \delta_{\text{FBF}}, \nu_{\text{CO}}, \nu_{\text{BO}}, \nu_{\text{BF}}, \tau_{\text{COBF}}, \delta_{\text{COB}}$ |
|                                 |                                | 2       | 0.13                                |  |
| 35                              | 831                            | 1       | 0.46                                | $\nu_{\text{CO}}, \nu_{\text{BO}}, \delta_{\text{CCO}}, \delta_{\text{FBF}}, \tau_{\text{COBF}}$                                       |
|                                 |                                | 2       | 0.15                                |  |
| 33                              | 792                            | 1       | 0.44                                | $\nu_{\text{BF}}, \nu_{\text{BO}}, \nu_{\text{CO}}, \tau_{\text{COBF}}, \delta_{\text{CCC}}, \delta_{\text{COB}}, \delta_{\text{OBO}}$ |
|                                 |                                | 2       | 0.13                                |  |
| 21                              | 523                            | 1       | 0.26                                | $\nu_{\text{BF}}, \delta_{\text{OBO}}, \delta_{\text{FBF}}, \tau_{\text{COBF}}$  |
| 12                              | 296                            | 1       | 0.47                                | $\delta_{\text{FBF}}$  |
|                                 |                                | 2       | 0.16                                |  |

Verwendung von anharmonischen Oszillatorpotentialen die C–H-Streckschwingungen die dominanten Akzeptormoden (Tabelle 3), die die eigentliche Ursache für den starken H/D-Isotopie-Effekt der inneren  $S_1 \rightsquigarrow S_0$ -Konversion darstellen. Abgesehen von diesen Moden sind nunmehr auch niederfrequente Akzeptormoden ( $\tilde{\nu}_{13}$  und  $\tilde{\nu}_{12}$ ) aktiv. In Analogie zum Benzoylacetato-boroxalat sind die Promotormoden im Fall des Dibenzoilmethido-boroxalat, das dem gleichen Strukturtyp angehört [5], vorwiegend im Oxalatliganden lokalisiert. Infolge der Symmetrie-Erhöhung beim diphenyl-substituierten Borkomplex nimmt das Promotorvermögen deutlich ab.

Tabelle 4 ist zu entnehmen, daß auch im Dibenzoilmethido-borfluorid (Strukturtyp 2) das Akzeptorverhalten entscheidend durch Modenkombinationen insbesondere mit den Moden  $\tilde{\nu}_{74}$  und  $\tilde{\nu}_{73}$  geprägt wird, für die hohe Oberschwingungen und die Abwesenheit von Heteroatomen charakteristisch sind. Wie erwartet, spielen die C–H-Streckschwingungen offensichtlich keine wesentliche Rolle bei der inneren  $S_1 \rightsquigarrow S_0$ -Konversion dieses Borkomplexes, obgleich sie energetisch günstig wären. Die Akzeptormoden im Bereich  $\tilde{\nu} < 1\,000\text{ cm}^{-1}$  mit signifikanten Franck-Condon-Faktoren, die wiederum Heteroatome enthalten, werden lediglich in ausgespro-

chenen Mehrfach-Kombinationen wirksam. Im Unterschied zu den Borkomplexen des Strukturtyps **1** sind die Promotormoden des Dibenzoylmethido-borfluorids ausschließlich im Diketonat-Liganden lokalisiert. Es ist interessant, daß die dominanten Promotormoden mit den induzierenden Moden des radiativen  $S_1 \rightarrow S_0$ -Übergangs identisch sind.

Zusammenfassend ist festzustellen:

1. Die nicht-radiative  $S_1 \rightarrow S_0$ -Desaktivierung der substituierten 1,3-Diketonatoborkomplexe weist in Abhängigkeit von der Konstitution und vom Strukturtyp z. T. beträchtliche Unterschiede auf, die zum Verständnis der Fluoreszenzeffizienz beiträgt.

2. Das Akzeptor- und Promotorvermögen sowie die C-H-Anharmonizität beeinflussen die inneren Konversionsraten in unterschiedlichem Ausmaß. Die „individuelle“ Rolle der Promotormoden und der vibronischen Kopplung (Nicht-Condon-Beitrag) ist offensichtlich geworden. Eine vereinfachende, konstante Parametrisierung erscheint fragwürdig.

3. Die Komplexfixierung durch Bor ist wahrscheinlich, zumindest für die symmetrisch-substituierten Borkomplexe dieser Verbindungsklasse, für die Relation  $k_{IC}/k_F < 1$  in bezug auf die  $S_1$ -Desaktivierung von entscheidender Bedeutung. Ungeklärt bleiben das Ausmaß der  $S_1 \rightarrow T_1$ -Interkombination, die Rolle von Elektronenzuständen mit  $\sigma \pi^*$ - bzw.  $\pi \sigma^*$ -Konfigurationen sowie der Einfluß des Lösungsmittels bei der inneren  $S_1 \rightarrow S_0$ -Konversion.

## Literatur

- [1] Ilge H.-D., Birckner E., Faßler D., Kozmenko M. V., Kuzmin M. G., Hartmann H. (1986) J. Photochem. **32**: 177
- [2] Ilge H.-D., Faßler D., Hartmann H. (1984) Z. Chem. **24**: 177
- [3] Hartmann H., Hultsch R., Ilge H.-D., Friedrich B., Hebenstreit J., Faßler D., Meinel U. Patentschrift DD 225884 A3
- [4] Ilge H.-D. (1987) Promotion B. Friedrich-Schiller-Universität Jena
- [5] Gustav K., Storch M., Schreiber H. (1989) Monatsh. Chem. **120**: 473
- [6] Gustav K., Storch M. (1990) Monatsh. Chem. **121**: 437
- [7] Gustav K., Storch M. (1988) Z. Chem. **28**: 406
- [8] Gustav K., Colditz R. (1988) Z. Chem. **28**: 309
- [9] Avouris P., Gelbart W. M., El-Sayed M. A. (1977) Chem. Rev. **77**: 793
- [10] Jung Ch. (1979) FRACON-Programmdokumentation Quantenchemie. Akademie der Wissenschaften der DDR, Berlin; Storch M. (1988) FCHT-Programmdokumentation Photophysikalische Chemie. Friedrich-Schiller-Universität Jena
- [11] Warshel A., Karplus M. (1972) J. Am. Chem. Soc. **94**: 5612
- [12] Gustav K., Storch M., Schreiber H. (1987) Wiss. Z. Friedrich-Schiller-Univ. Jena **36**: 569
- [13] Gustav K., Storch M., Jung Ch. (1989) Acta Phys. Polon. A **76**: 883
- [14] Mataga N., Kubota T. (1970) Molecular Interactions and Electronic Spectra. Marcel Dekker, New York
- [15] Storch M., Gustav K. (1989) Z. Physik. Chem. **270**: 1041

Eingegangen 11. Mai 1989. Angenommen 8. Oktober 1989