

POLARISATION DER ABSORPTIONS- UND LUMINESZENZÜBERGÄNGE
IN AROMATISCHEN KETONEN II. TEIL

Von Jürgen Dehler und Friedrich Dörr
Physikalisch-Chemisches Institut der
Technischen Hochschule München

(Received 3 May 1965)

In einer vorhergehenden Arbeit (1) wurde der Polarisationsgrad der $T_1 \rightarrow S_0$ -Emission in aromatischen Ketonen mit langwelliger $n \rightarrow \pi^*$ -Bande relativ zu den Absorptionsbanden im nahen UV mitgeteilt. In der vorliegenden Arbeit werden die vollständigen Absorptionpolarisationsspektren von Benzophenon, Acetophenon, Diacetylbenzol und Fluorenon wiedergegeben und die Polarisationsrichtungen der verschiedenen Übergänge bestimmt. Während der Fertigstellung des Manuskripts erhielten wir den Vorabdruck einer Arbeit von R. Shimida und L. Goodman¹, deren Ergebnisse sich teilweise mit unseren decken. Wir beschränken deshalb unsere Ausführungen im wesentlichen auf die Punkte, in denen unsere Deutung von der der amerikanischen Autoren abweicht.

Einleitung

Die Absorptions- und Lumineszenzspektren der hier untersuchten Verbindungen sind in (2) wiedergegeben. Im Gebiet 380 - 230 nm werden folgende Absorptionsübergänge gefunden (Ausnahme: Fluorenon):

- a) $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang (verboten durch lokale Symmetrie C_{2v} :
 ${}^1A_1 \rightarrow {}^1A_2$ -Übergang) bei ungefähr 350 nm ($\log \epsilon = 1...2$)

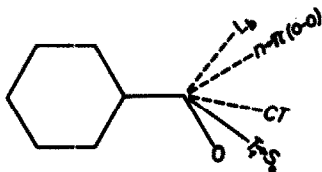
¹ Erscheint in J. Chem. Phys.; wir danken Herrn Goodman für die Zusendung der Kopie.

- b) erster $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang = langwellig verschobene L_b -Bande des Benzols bei ungefähr 300 nm ($\log \epsilon \approx 3$)
- c) zweiter $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang = innermolekularer Charge-Transfer-Übergang (CT) (3) bei ungefähr 260 nm ($\log \epsilon > 4$), durch den Ladung auf die CO-Gruppe geschoben wird.

Das im folgenden verwendete Koordinatensystem ist so orientiert: z parallel C-O, y dazu senkrecht in der Molekelebene.

Polarisation des $T_1 \rightarrow S_0$ -Übergangs

Nach der Theorie der Spin-Bahn-Kopplung in der CO-Gruppe ist $T_1 \rightarrow S_0$ (${}^3A_2 \rightarrow {}^3A_1$) in C-O-Richtung (z) polarisiert (4,5). Für die Ketone, bei denen die C-O-Achse eine zweizählige Symmetrieachse ist (Anthon: C_{2v} , Benzophenon: C_2), bleibt diese Aussage gültig (5). Bei den unsymmetrischen Ketonen muß jedoch, abweichend von (5), folgende Ergänzung gemacht werden, wie am Beispiel des Benzaldehyds gezeigt werden soll:

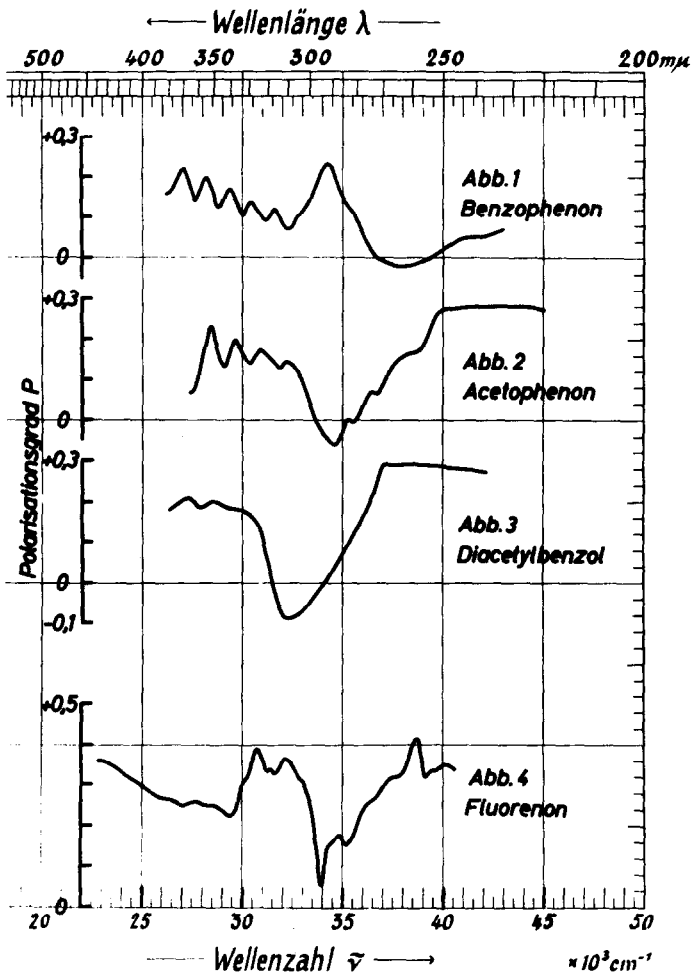


Von Labhart und Wagnière (6) wurde die Richtung von L_b und CT im Benzaldehyd experimentell und theoretisch bestimmt (s. Skizze). Aus dem in der CT-Bande gemessenen Polarisa-

tionsgrad $P=+0,39$ (1) errechnet sich der Winkel zwischen CT und $T_1 \rightarrow S_0$ zu 24° . Der negative Polarisationsgrad $P=-0,07$ (1) in der L_b -Bande läßt nur die eingezeichnete Richtung von $T_1 \rightarrow S_0$ zu. Nach der Skizze beträgt dann der Winkel zwischen L_b und $T_1 \rightarrow S_0$ etwa 90° . Man erwartet demnach im O-O-Übergang von L_b den Wert $P=-0,3$. Eine Schwingungswechselwirkung mit dem folgenden, stark positiv polarisierten CT-Übergang, die sich in einem stetigen Anstieg des Polarisationsgrades ab 295 nm bemerkbar macht (vgl. Abb.2 in (1)), verschiebt den Polarisationsgrad durch Überlagerung zu weniger negativen Werten. Ähnliche Verhältnisse liegen bei Acetophenon (Abb.2) und Diacetylbenzol (Abb.3) vor, da die

ABB. 1 - 4

Absorptionspolarisationsspektren von Benzophenon, Acetophenon, Diacetylbenzol und Fluorenon



in den $\pi \rightarrow \pi^*$ -Banden gemessenen Polarisationsgrade nur wenig von den Werten beim Benzaldehyd abweichen. Der $T_1 \rightarrow S_0$ -Übergang ist also bei diesen Molekeln in Richtung auf den CT-Übergang gedreht, 'stiehlt' also wahrscheinlich den größten Teil seiner Intensität von diesem.

Diacetylbenzol

Diacetylbenzol unterscheidet sich spektroskopisch nicht wesentlich von Acetophenon (vgl. die Absorptionsspektren in (2), sowie Abb. 2 und 3). Die Wechselwirkung der Acetylgruppen ist also gering: beide CO-Gruppen haben gleiche Absorptionswahrscheinlichkeit. Entsprechend ist die Extinktion der $n \rightarrow \pi^*$ -Bande verdoppelt.

Polarisation des $n \rightarrow \pi^*$ -Übergangs

Der in der O-O-Bande bei Anthron und Benzaldehyd gemessene negative Polarisationsgrad (1) macht eine Polarisationsrichtung senkrecht zu z wahrscheinlich. Beim Benzaldehyd errechnet sich aus dem Wert $P = -0,17$ der Winkel zum $T_1 \rightarrow S_0$ -Übergang zu 67° , was mit einer Orientierung parallel y verträglich ist (s. Skizze). Wie beim Formaldehyd wird also die $n \rightarrow \pi^*$ -Bande bei diesen Molekeln durch die Kipp-schwingung des Ketosauerstoffs senkrecht zur Molekelebene (b_1 -Symmetrie in C_{2v}) erlaubt (7), die mit y-polarisierten ${}^1A_1 \rightarrow {}^1B_2$ -Übergängen koppelt und von diesen Intensität stiehlt. Dasselbe Ergebnis wurde schon für Fluorenon gefunden (1).

Die im Bereich der $n \rightarrow \pi^*$ -Bande beobachteten Maxima des Polarisationsgrades (s. Abb. 1 und 2 in (1), sowie Abb. 1, 2 und 3) sind auf eine zweite koppelnde Schwingungsreihe (a_2 -Symmetrie in C_{2v}) zurückzuführen, die das lokale ${}^1A_1 \rightarrow {}^1A_2$ -Übergangsverbot durch Kopplung mit positiv polarisierten ${}^1A_1 \rightarrow {}^1A_1$ -Übergängen lockert. Dieser z-polarisierte Anteil in der $n \rightarrow \pi^*$ -Bande ist bei Acetophenon und Diacetylbenzol gegenüber Benzaldehyd durch den Einfluß der Methylgruppe intensiviert, so daß hier kein negativer Polarisationsgrad mehr erreicht wird. Während das Absorptions-

spektrum des Acetophenons wegen der Rotation der Methylgruppe verwischt ist (2), ist die CO-Valenzschwingung im $S(n\pi^*)$ -Zustand im Polarisationsgradspektrum unter gleichen Bedingungen deutlich ausgeprägt (etwa 1300 cm^{-1}). Hierin machen sich die Auswahlregeln für die Kopplung bemerkbar.

Beim Benzophenon kann die im Vergleich zu Anthron ebenfalls sehr starke z-Komponente auf die Erniedrigung der Symmetrie von C_{2v} auf C_2 (Verdrehung der Phenylringe durch sterische Hinderung) zurückgeführt werden, durch die der $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang (${}^1A_1 \rightarrow {}^1A_2$) teilweise den Charakter eines ${}^1A \rightarrow {}^1A$ -Übergangs erhält, der in C_2 in z-Richtung erlaubt und somit positiv polarisiert ist (s. Abb.1). Shimida und Goodman (8) führen diesen Effekt auf die Torsionsschwingung der Phenylringe (Symmetrie a_2 in C_{2v}) zurück.

Im langwelligen Anstieg der $n \rightarrow \pi^*$ -Bande wird jedoch bei allen Ketonen mit $T_1 \rightarrow S_0$ -Emission ein Minimum des Polarisationsgrades beobachtet (y-polarisiert durch b_1 -Schwingung). Der bei Aceton gemessene Wert $P = -0,15$ (statt $-0,33$ für senkrechte Übergänge) (1) deutet ebenfalls auf Überlagerung durch eine z-Komponente hin.

Polarisation der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge

Bei Anthron (1) und Benzophenon (Abb.1) ist L_b positiv (z; ${}^1A_1 \rightarrow {}^1A_1$), CT dagegen negativ polarisiert (y; ${}^1A_1 \rightarrow {}^1B_2$). Die vergleichsweise niedrigen Polarisationsgradwerte bei Benzophenon sind auf die nichtebene Form der Molekel zurückzuführen. Der im kurzwelligen Bereich von CT beobachtete Anstieg des Polarisationsgrades zu positiven Werten deutet auf einen weiteren, z-polarisierten Übergang (${}^1A_1 \rightarrow {}^1A_1$) hin. Eine Deutungsmöglichkeit ist die Aufspaltung des CT-Übergangs in den Ketonen mit zwei Phenylringen, wobei der ${}^1A_1 \rightarrow {}^1B_2$ -Übergang dann der längerwellige wäre.

Die Richtung der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge (L_b und CT) beim Benzaldehyd ist nach den Rechnungen von Labhart und Wagnière (nach Pariser-Parr-Pople) (6) in der Skizze wiedergegeben. Hohlneicher kommt mit dem 'molecules-in-molecule'-Verfahren zu praktisch gleichen Ergebnissen (9). CT ist er-

wartungsgemäß in Richtung der Ladungsverschiebung Phenylring \rightarrow CO-Gruppe, L_b etwa senkrecht dazu polarisiert. Bei Acetophenon und Diacetylbenzol sind die gleichen Polarisationsrichtungen zu erwarten.

Fluorenon

Nach Kuboyama (10) ist der $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergang ein $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang. Die Emission erfolgt also nicht - wie in (1) behauptet - als $\pi^* \rightarrow n$ -, sondern als $\pi^* \rightarrow \pi$ -Fluoreszenz. Die $n \rightarrow \pi^*$ -Bande, die dem $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergang ab 380 nm unterlagert ist, ist deutlich positiv polarisiert (Abb.4), so daß die Aussagen über die Polarisationsrichtungen bestehen bleiben: $S_0 \rightarrow S_1$ (y); $n \rightarrow \pi^*$ (y); L_b (y); L_a (z); B_b (y) (nach steigender Frequenz geordnet). Die y-polarisierten Übergänge sind ${}^1A_1 \rightarrow {}^1B_2$ -Übergänge, der z-polarisierte L_a -Übergang ist ein ${}^1A_1 \rightarrow {}^1A_1$ -Übergang. Dieses Ergebnis stimmt mit Ausnahme der B_b -Bande bei 260 nm mit den Rechnungen von Kuboyama (10) überein. Für die Bande bei 260 nm sind die nach der einfachen MO-Methode (ohne Konfigurationswechselwirkung) durchgeführten Rechnungen jedoch nicht mehr als ausreichende Näherung anzusehen.

Wir danken Herrn Professor Dr. Dr.h.c. G. Scheibe für die Unterstützung und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für eine Sachbeihilfe.

Literatur

- (1) F. Dörr, J. Dehler, Tetrahedron Letters **3**, 189 (1965)
- (2) F. Dörr, Z. Elektrochem. **61**, 950 (1957)
- (3) S. Nagakura, J. Tanaka, J. Chem. Phys. **22**, 236 (1954)
S. Nagakura, J. Chem. Phys. **23**, 1441 (1955)
- (4) J. W. Sidman, J. Chem. Phys. **29**, 644 (1958)
- (5) V. G. Krishna, J. Mol. Spectr. **13**, 296 (1964)
- (6) H. Labhart, G. Wagnière, Helv. Chim. Acta **46**, 1314 (1963)
- (7) J.A. Pople, J.W. Sidman, J. Chem. Phys. **27**, 1270 (1957)
- (8) R. Shimida, L. Goodman, J. Chem. Phys. **42**, 790 (1965)
- (9) G. Hohlneicher, unveröffentlicht
- (10) A. Kuboyama, Bull. Chem. Soc. Jap. **37**, 1540 (1964)