

DIE POLARISATION DER  $\pi^* \leftarrow \pi$  - ÜBERGÄNGE IN VERBINDUNGEN VOM FLUORENON-TYP

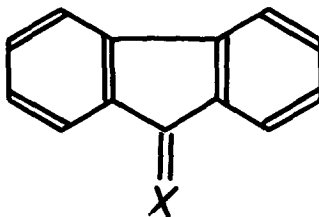
Jürgen Dehler und Klaus Fritz

Arbeitsgemeinschaft für Strukturchemie der Technischen Hochschule München

(Received in Germany 28 March 1969; received in UK for publication 28 April 1969)

Einleitung

Die UV-Absorptionsspektren von Fluorenon(IV) und verwandten Verbindungen



mit  $X=CH_2$  bzw.  $C(CH_3)_2$  (I),  $NOH$  (II),  $NH$  (III),  $O$  (IV),  $S$  (V) weisen im Bereich  $\bar{\nu} < 45$  kK als gemeinsames Merkmal eine langwellige schwache Absorptionsbande bei 22-30 kK, die aufgrund der Untersuchungen von Kuboyama (1) an IV und Yoshihara und Kearns (2) an I, II und IV einem  $\pi^* \leftarrow \pi$  ( ${}^1B_2 \leftarrow {}^1A_1$ )-Übergang zuzuordnen ist, und eine sehr intensive Bande bei 37-39 kK auf. Die übrigen Absorptionsbanden lassen demgegenüber keine ins Auge springenden Analogien erkennen.

Nach SCF-CI-Rechnungen von Kuroda und Kunii (3) (PPP-Verfahren) wird im Bereich  $\bar{\nu} < 45$  kK eine größere Zahl von  $\pi^* \leftarrow \pi$ -Übergängen erwartet, als in den Absorptionsspektren direkt nachzuweisen ist. Wegen der Überlagerung dieser z.T. sehr dicht aufeinanderfolgenden Übergänge war bisher nur eine ungefähre Zuordnung der berechneten zu den gemessenen Absorptionsübergängen und somit auch nur eine qualitative Überprüfung der theoretischen Ergebnisse möglich.

Zum systematischen Studium der  $\pi^* \leftarrow \pi$ -Übergänge soll daher in der vorliegenden Arbeit die Messung der Polarisationsrichtung mit herangezogen werden.

Experimentelles

Von den Verbindungen I-V wurden neben den UV-Absorptionsspektren A die Absorptionpolarisationsspektren AP(F) bei 80°K in Äthanol bzw. 2-Methyl-Tetrahydrofuran aufgenommen (Abb.1-5). Diese AP(F)-Spektren geben die Abhängigkeit des Polarisationsgrades der Fluoreszenzemission F (I-IV) bzw. einer am langwelligen Ende des experimentell zugänglichen Spektralbereichs gerade noch meßbaren Lumineszenzemission L (V) von der Wellenzahl des linear polarisierten Erregerlichts wieder. Einzelheiten über Definition und Deutung solcher Spektren sind in (4), über die verwendete Meßapparatur in (5) nachzulesen. Da bei I-IV die Emission als Fluoreszenz F aus dem niedrigsten  ${}^1B_2$ -Zustand erfolgt ( ${}^1B_2 \rightarrow {}^1A_1$ -

	I	II	III	IV	V
	X: C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	X: NOH	X: NH	X: O	X: S
I	~29 Sch. B <sub>2</sub>	28,4 (430) B <sub>2</sub> '	27,5 (340) B <sub>2</sub>	26,I (320) B <sub>2</sub>	22,2 (250) B <sub>2</sub>
2	31,0(12500) A <sub>1</sub>	31,5(6500) A <sub>1</sub> '	~33 Sch* B <sub>2</sub>	30,5 (2200) B <sub>2</sub>	26,6 (9600) A <sub>1</sub>
3	~34 * B <sub>2</sub>	~35 * B <sub>2</sub> '	34,0 (5800) A <sub>1</sub>	33,5 (4700) A <sub>1</sub>	~27 * B <sub>2</sub>
4	35,2(14000) A <sub>1</sub>	35,8(11000) A <sub>1</sub> '	~38 * A <sub>1</sub>	38,3(120000)B <sub>2</sub>	33,0 (6000) A <sub>1</sub>
5	38,5(38000) B <sub>2</sub>	38,8(56000) B <sub>2</sub> '	38.6(94000) B <sub>2</sub>	~39 * A <sub>1</sub>	36,7(70000) B <sub>2</sub>
6	41,5 Sch.* A <sub>1</sub>	~42 * A <sub>1</sub> '			
7	42,7(42000) B <sub>2</sub>				

\* = nur im AP(F)-Spektrum identifizierbar

Sch = Schulter im Absorptionsspektrum

Die Zahlenwerte geben die Energien der Übergänge (wenn sichtbar der O-O-Übergänge) in Kilokaiser, die Werte in Klammern dahinter die zugehörigen Extinktionskoeffizienten in Liter·Mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup> an.

Tab. 1 Korrelation der langwelligen  $\pi^* \leftarrow \pi$ -Übergänge

Übergang), weisen in Abb. 1-4 Maxima im APF-Spektrum  ${}^1B_2 \leftarrow {}^1A_1$ -, Minima  ${}^1A_1 \leftarrow {}^1A_1$ -Übergänge aus. Bei V hingegen ist die Emission L wie ein  ${}^1A_1 \leftrightarrow {}^1A_1$ -Übergang polarisiert (negativer AP-Wert im intensiven  ${}^1B_2 \leftarrow {}^1A_1$ -Übergang bei 37 kK). Somit entsprechen in Abb.5 Maxima im AP-Spektrum  ${}^1A_1 \leftarrow {}^1A_1$ -, Minima  ${}^1B_2 \leftarrow {}^1A_1$ -Übergängen.

#### Ergebnisse und Diskussionen

Die aus den UV-Absorptions- und den AP(F)-Spektren gewonnenen Informationen über Energie und Intensität der  $\pi^* \leftarrow \pi$ -Übergänge, sowie über die Symmetrie der angeregten Zustände sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Eine große Zahl intensitäts-schwacher Übergänge kann nur mit Hilfe der AP(F)-Spektren eindeutig identifiziert werden (in Tab. 1 durch\*markiert). Aus Tab. 1 ist deutlich erkennbar, daß Energie und Intensität von (aufgrund ihrer Polarisationsrichtung) vergleichbaren Übergängen in sehr unterschiedlicher Weise von den UV-spektroskopisch bedeutungsvollen Eigenschaften der Atomgruppierung X, nämlich von ihrer Elektronegativität und der  $\pi(C=X)$ -Überlappung abhängen:

Während in der Reihe I, II, III, IV, in der X fortlaufend elektronegativer wird, die Energie- und Intensitätsänderungen meist monoton verlaufen, macht die Einordnung von V Schwierigkeiten:

Der längstwellige schwache  ${}^1B_2 \leftarrow {}^1A_1$ -Übergang z.B. verschiebt sich in der angegebenen Reihenfolge unter Intensitätsabnahme nach langen Wellen und weist bei V die niedrigste Energie und Intensität auf, obwohl V hinsichtlich der Elektronegativität von X eher mit II oder III vergleichbar sein sollte. Hier muß also

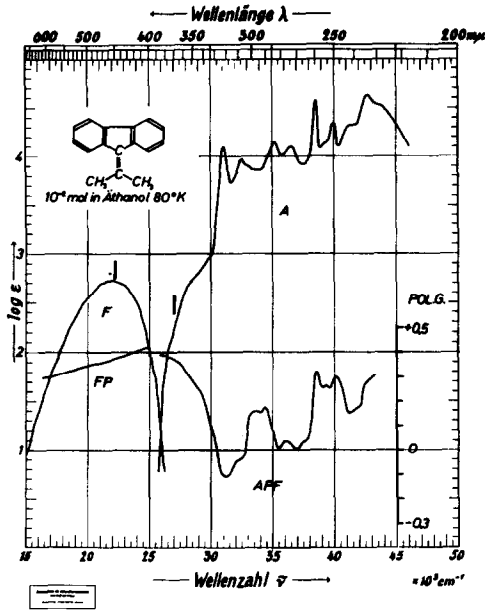


Abb.1 9-Isopropylidenfluoren (I)

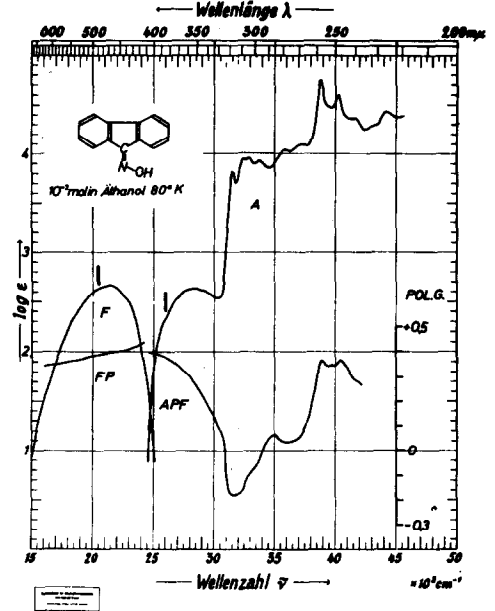


Abb.2 Fluorenon-oxim (II)

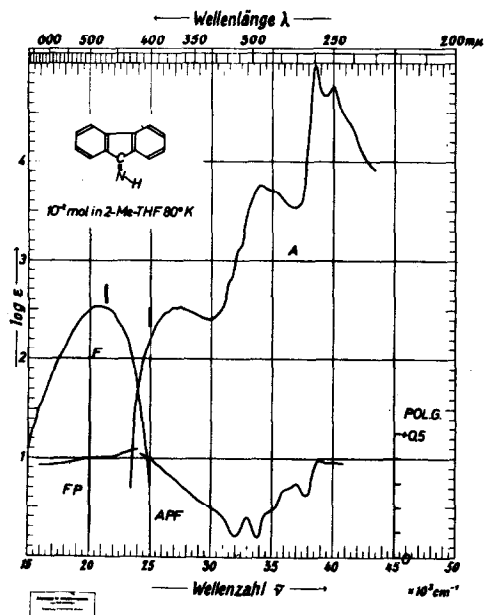


Abb.3 Fluorenon-ketimin (III)

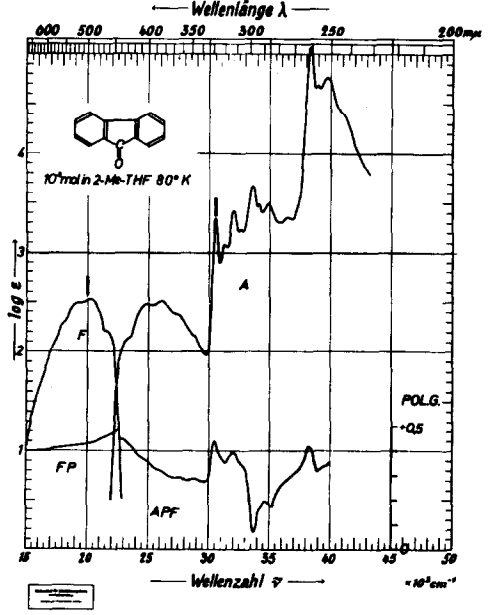


Abb.4 Fluorenon (IV)

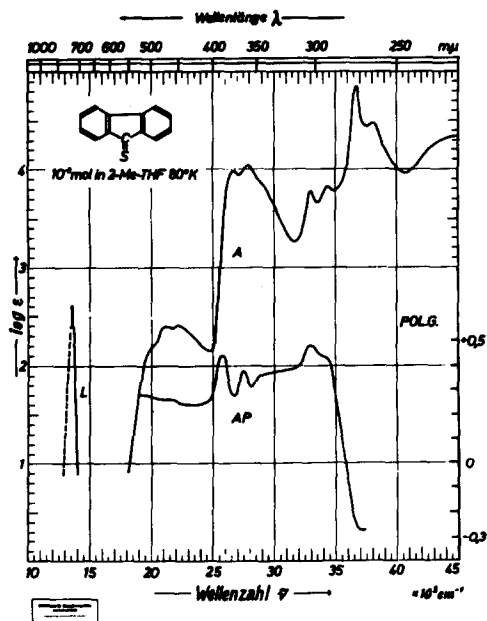


Abb.5 Thiourenon (V)

auch die wegen der großen C-S-Bindungs-  
länge geringere  $\pi(\text{C}=\text{S})$ -Überlappung mit-  
bestimmend sein. Der sehr intensive  
 ${}^1\text{B}_2 \leftarrow {}^1\text{A}_1$ -Übergang bei 37-39 kK wird da-  
gegen in seiner Energie von X nur sehr  
wenig beeinflusst, seine Intensität je-  
doch nimmt in der Reihenfolge I, II, V,  
III, IV monoton mit der Elektronegati-  
vität von X zu. Hier spielt also die  
kleinere  $\pi(\text{C}=\text{S})$ -Überlappung keine große  
Rolle. Zwischen II und III vertauschen  
der 2. und 3., zwischen III und IV der  
4. und 5.  $\pi^* \leftarrow \pi$ -Übergang ihre Reihen-  
folge, während bei V die ursprünglich  
bei I bzw. II gefundene Reihenfolge der  
langwelligen fünf  $\pi^* \leftarrow \pi$ -Übergänge wieder  
hergestellt ist. Daß die ersten drei Über-  
gänge gegenüber I bzw. II erheblich länger-  
wellig liegen, muß in erster Linie wieder  
auf die verminderte  $\pi(\text{C}=\text{S})$ -Überlappung zu-  
rückzuführen sein.

Diese experimentellen Ergebnisse sollen als Ausgangspunkt für eine einheitliche  
theoretische Beschreibung der langwelligen  $\pi^* \leftarrow \pi$ -Übergänge und damit der  
 $\pi$ -Elektronenstruktur von Fluorenon und verwandten Verbindungen dienen (6).

#### Literatur

- (1) A. Kuboyama, Bull. Chem. Soc. Jap. **37**, 1540 (1964)
- (2) K. Yoshihara, D.R. Kearns, J. chem. Physics **45**, 1991 (1966)
- (3) H. Kuroda, T.L. Kumii, Theoret. chim. Acta **2**, 51 (1967)
- (4) F. Dörr, Angew. Chem. **78**, 457 (1966); Intern. Ed. **5**, 478 (1966)
- (5) J. Dehler, F. Dörr, Z. angew. Physik **14**, 147 (1965)
- (6) G. Hohlneicher, Veröffentlichung in Vorbereitung