

Über die Fluoreszenzfähigkeit von Triphenylcarboniumderivaten

G. Hoffmann *, A. Schönbucher und H. Steidl

Institut für Physikalische Chemie der Universität Stuttgart

(Z. Naturforsch. **28 a**, 1136–1139 [1973]; eingegangen am 16. Mai 1973)

Fluorescence Yields of Triphenylcarbonium Derivatives

The absolute fluorescence yields of triphenylcarbonium derivatives are correlated with the change of bond order between central-C-atom and phenyl group during the electronic transition. The fluorescence yield is reduced by a rotation of the phenyl group only if the π -electron system of the phenyl group is sufficiently strong coupled to the other part of the molecule. The change of bond order can be assumed as a measure for the coupling.

Einleitung

Die Abhängigkeit der Fluoreszenzquantenausbeuten der Farbstoffe vom Triphenylcarbonium-Typ von der Lösungsmittelviskosität wird durch eine Rotationsbewegung der Phenylgruppen erklärt, die unter der Wirkung eines Direktionsmomentes während der Lebensdauer des ersten angeregten Singlettzustandes abläuft¹. Farbstoffe vom Triphenylcarbonium-Typ weisen unterschiedliche Größenordnungen ihrer minimalen Fluoreszenzquantenausbeuten auf, die sie auch in Lösungsmitteln geringster Viskosität nicht unterschreiten¹. In einer vorausgehenden Arbeit² konnte gezeigt werden, daß das Fluoreszenzvermögen durch den Grad der Beteiligung des drehbaren Phenylringes am Elektronenübergang bestimmt wird und die Drehung bzw. Fixierung des Phenylringes allein keinen hinreichenden Einfluß auf die Größenordnung der Fluoreszenzquantenausbeute hat.

In der vorliegenden Arbeit soll dieser Zusammenhang quantitativ weiter verfolgt werden. Die Fluoreszenzquantenausbeute mehrerer Triphenylcarboniumderivate werden gemessen und die Beteiligung des π -Elektronensystems des drehbaren Phenylringes am längstwelligen π -Elektronenübergang durch MO-SCF-CI-Berechnungen untersucht.

Experimentelles

Mehrere Derivate des Grundtyps Triphenylcarbonium I (Abb. 1) wurden hergestellt. Ihre Darstellung ist in ^{2–5} beschrieben. Alle Verbindungen I–X wurden durch mehrfache Umkristallisation und an-

schließende Säulenchromatographie hochgereinigt. Ihre Fluoreszenzquantenausbeuten wurden nach den üblichen Methoden⁶ gemessen. Je nach Größenordnung des Betrages der Fluoreszenzquantenausbeute sind sie mit 5–10% Fehler behaftet. Es wurde jeweils in die kurzwellige Flanke der längstwelligen Absorptionsbande eingestrahlt, um von der Anregung ungestörte Fluoreszenzspektren zu erhalten und um photochemische Reaktionen⁷ in höheren Elektronenzuständen zu vermeiden.

Unter diesen Bedingungen sind z. B. im Falle des Kristallviolett VI die von uns gemessenen photochemischen Quantenausbeuten kleiner als 10^{-6} .

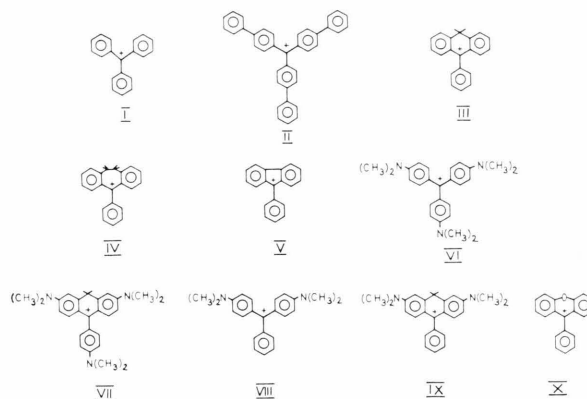


Abb. 1. Strukturformeln der untersuchten Derivate des Grundtyps Triphenylcarbonium I.

Die Rechnungen wurden nach einem MO-SCF-CI-Programm **, ⁸ ausgeführt. Wir gingen von Molekülkonfigurationen aus, wie sie aus Abschätzungen an Kugelkalottenmodellen erhalten wurden. Im einzelnen wurden in den Rechnungen folgende Parameter verwendet:

* Jetzige Anschrift: BASF, D-6700 Ludwigshafen (Rhein).
 ** Herrn Dr. U. Sommer danken wir für die Überlassung des Rechenprogramms.

Sonderdruckanforderungen an Dr. H. Steidl, Institut für Physikalische Chemie der Universität Stuttgart, D-7000 Stuttgart 80 (Vaihingen), Pfaffenwaldring 55.



Bindungsabstände R :

	C—C im Ring	C—C ₊	C—N	C—O
R	1,40 Å	1,47 Å	1,40 Å	1,36 Å

Ionisierungspotential I_μ , Elektronenwechselwirkungsintegral $\gamma_{\mu\mu}$, Ladungszahl Z :

	I_μ [eV]	$\gamma_{\mu\mu}$ [eV]	Z
C	−11,16	11,13	1
N	−28,72	16,76	2
O	−17,70	15,22	1

Zweizentrenintegrale $\gamma_{\mu\nu}$ und Resonanzintegrale $\beta_{\mu\nu}$ gemäß ⁸. Für die Bindungen zum Zentral-C-Atom (C_+) ist

$$\beta_{\mu\nu}^{z_{i_0}} = \beta_{\mu\nu} \cos \alpha_{i_0}.$$

Die Rechnungen wurden für die in Tab. 2 und Tab. 3 angegebenen Verdrillungswinkel α_{i_0} durchgeführt. Für die Konfigurationswechselwirkung wurden die 36 niedrigsten einfach angeregten Elektronenkonfigurationen berücksichtigt. Ein Test mit 49 Elektronenkonfigurationen erbrachte z. B. beim Triphenylcarbonium I keine wesentliche Änderung der Ergebnisse.

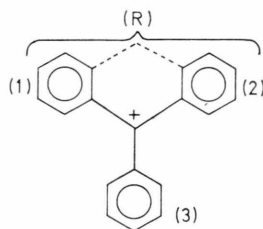


Abb. 2. In den Rechnungen und der Diskussion benutzte Aufteilung der Moleküle in Phenylgruppe (3) und Restmolekül (R) mit Zentral-C-Atom (+) am Beispiel des Triphenylcarbonium I.

Ergebnisse

In Tab. 1 sind die gemessenen absoluten Fluoreszenzquantenausbeuten Φ_F der Farbstoffe I—X in ihrem Lösungsmittel angegeben. Diesen Quantenausbeuten sind in Tab. 2 die berechneten Ladungsüberführungen $\Delta Q_{01}^{(3)}$ vom in Abb. 2 bezeichneten Phenylring (3) zum Restmolekül (R) und die berechnete Änderung der Bindungsordnung $\Delta p_{01}^{(3)}$ der Bindung zwischen Phenylring (3) und Restmolekül (R) während des Elektronenübergangs gegenübergestellt, wobei $\Delta p_{01}^{(3)} = p_0^{(3)}(a_{30}) - p_1^{(3)}(a_{31})$,

$p_0^{(3)}$ bzw. $p_1^{(3)}$ Bindungsordnung der Bindung zwischen Phenylring (3) und Zentral-C-Atom im Grund- bzw. ersten angeregten Zustand des Moleküls, α_{i_0} bzw. α_{i1} Verdrillungswinkel des Phenylringes (i) im Grund- bzw. ersten angeregten Zustand gegen die Ebene, die von den drei Bindungen zwischen Zentral-C-Atom und Phenylringe aufgespannt wird.

Tab. 1. Absolute Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F der Verbindungen I—X.

Verbindung	Lösungsmittel	Φ_F *
I Triphenylcarbonium	H ₂ SO ₄ **	0,00082
II Trisbiphenylcarbonium	H ₂ SO ₄	0,00140
III 10,10-Dimethyl-9,10-dihydro-9-phenylanthracenyl-[9]-Kation	H ₂ SO ₄	0,00071
IV 1-Phenyl-2,3,6,7-dibenzocycloheptadien[2,6]yl[1]-Kation	H ₂ SO ₄	0,00035
V 9-Phenylfluorenyl-Kation	H ₂ SO ₄	0,00320
VI Kristallviolett	Methanol	0,00009
VII 4,4',4''-Tris-(dimethylamino)-2,2'-dimethylmethano-triphenylcarbonium	Methanol	0,00010
VIII Malachitgrün	Methanol	0,00013
IX 4,4'-Bis-(dimethylamino)-2,2'-dimethylmethano-triphenylcarbonium	Methanol	0,045
X 9-Phenylxanthenyl[9]-Kation	H ₂ SO ₄ **	0,71

* Gemessen bei Raumtemperatur, ** ultrarein.

Tab. 2. Absolute Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F , Änderung der Bindungsordnung $\Delta p_{01}^{(3)}$, Ladungsüberführung $\Delta Q_{01}^{(3)}$ und die in den Rechnungen benutzten Verdrillungswinkel α_{i_0} (s. Text) der Verbindungen I—X.

Verbindung	Φ_F	$\Delta p_{01}^{(3)}$	$\Delta Q_{01}^{(3)}$	α_{10}	α_{20}	α_{30}
I	0,00082	0,02169	+0,15585	32	32	32
II	0,00140	0,02082	−0,00685	32	32	32
III	0,00071	0,02173	+0,68539	−20	20	48
IV	0,00035	0,02123	−0,25105	55	55	0
V	0,00320	0,02891	−0,15123	0	0	0
VI	0,00009	0,02857	+0,45683	32	32	32
VII	0,00010	0,03998	+0,44979	−20	20	48
VIII	0,00013	0,00166	+0,13799	32	32	32
IX	0,045	0,00451	+0,02093	−20	20	48
X	0,71	0,00189	−0,25297	0	0	48

Dem Franck-Condon-Prinzip entsprechend wurde bei den Rechnungen die Erhaltung der Grundzustandsgeometrie während der Anregung angenommen, was zusätzlich die Rechnungen vereinfacht: $\alpha_{i1} = \alpha_{i0}$.

$\Delta p_{01}^{(3)}$ hängt von den α_i der Molekülkonfiguration ab. Am Beispiel der Verbindung I haben wir den

Einfluß zunehmender Verdrillung der Phenylringe auf den Wert von $\Delta p_{01}^{(3)}$ untersucht. In Tab. 3 sind für gleiche Verdrillungswinkel $\alpha_{10} = \alpha_{20} = \alpha_{30} = \alpha$ die $\Delta p_{01}^{(3)}$ Werte aufgeführt.

Tab. 3. Änderung der Bindungsordnung $\Delta p_{01}^{(3)}$ für zunehmende Verdrillungswinkel $\alpha_{10} = \alpha$ (s. Text) beim Triphenylcarbonium I.

α	0°	15°	30°	45°	60°	75°
$\Delta p_{01}^{(3)}$	0,01499	0,01636	0,02082	0,02930	0,04119	0,04618

Innerhalb des hier verwendeten Rechenprogramms behält $\Delta p_{01}^{(3)}$ auch für die höheren Übergänge nahezu den gleichen Wert, wie Tab. 4 zeigt; außerdem bleiben die bei größeren Verdrillungswinkeln ($> 50^\circ$) in den Rechnungen gefundenen Zustandsüberschneidungen auf $\Delta p_{01}^{(3)}$ ohne zu berücksichtigenden Einfluß ($\Delta p_{0i} \approx \Delta p_{01}$).

Tab. 4. Elektronische Übergänge und Änderung der Bindungsordnung $\Delta p_{01}^{(3)}$ beim Triphenylcarbonium I.

Übergang	$S_0 \rightarrow S_1$	$S_0 \rightarrow S_1, S_3$	$S_0 \rightarrow S_4$
$\Delta p_{01}^{(3)}$	0,01499	0,01559	0,01571

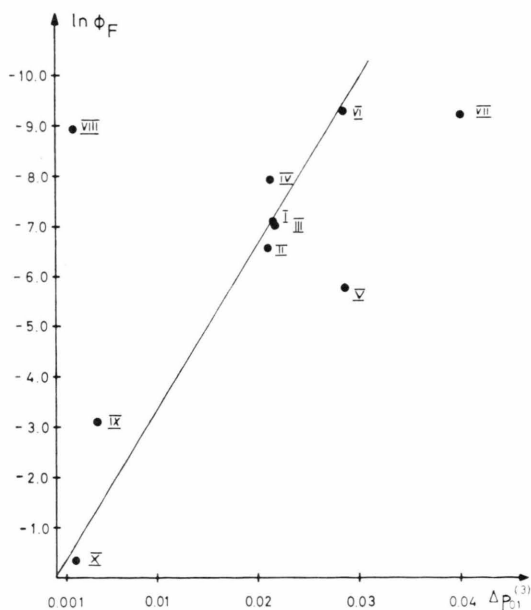


Abb. 3. Korrelation des natürlichen Logarithmus der Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F mit der Änderung der Bindungsordnung $\Delta p_{01}^{(3)}$ der Bindung zwischen Phenylring (3) und Zentral-C-Atom. Die Regressionsgerade ist eingezeichnet.

Wie Tab. 2 zeigt, weist die während der Anregung vom Phenylring (3) zum Restsystem (R) überführte Ladung ΔQ keinen Zusammenhang mit der Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F auf. Hingegen läßt der Vergleich von Φ_F mit der Änderung der Bindungsordnung $\Delta p_{01}^{(3)}$ einen Gang erkennen. Es liegt nahe, diese Änderung der Bindungsordnung $\Delta p_{01}^{(3)}$ der Bindung zwischen Phenylring (3) und dem Zentral-C-Atom des Restmoleküls, als ein Maß für die Beteiligung des π -Elektronensystems des Phenylringes (3) an dem die Fluoreszenz bestimmenden Elektronenübergang zu diskutieren. In Abb. 3 ist $\ln \Phi_F$ gegen $\Delta p_{01}^{(3)}$ der einzelnen Verbindungen aufgetragen; die Regressionsgerade der Korrelation ist eingezeichnet.

Diskussion

Wir betrachten in Tab. 2 zunächst die Verbindungen IX und X, denen innerhalb der Vergleichsreihe minimalen Werten von Δp maximale Werte von Φ_F gegenüberstehen. Wäre für die strahlungslose Desaktivierung in Triphenylmethanfarbstoffen allein die Rotation der frei beweglichen Phenylringe während der Lebenszeit des angeregten Elektronenzustandes von Bedeutung, so könnte man, da das Xanthenylkation



fluoreszenzfähig ist, annehmen, daß das 9-Phenylxanthenylkation X eine geringere Fluoreszenzfähigkeit aufweist, was sich jedoch nicht bestätigt. Die für X gemessene hohe Quantenausbeute $\Phi_F = 0,71$ unterstützt daher die Auffassung, daß die Bewegung des freien Phenylringes allein keinen hinreichenden Einfluß auf die Löschung der Fluoreszenz hat. Erklärlich wird dies, wenn man die geringe Änderung der Bindungsordnung $\Delta p_{01}^{(3)}$ berücksichtigt und diese als den Ausdruck einer geringen Beteiligung des π -Elektronensystems des drehbaren Phenylringes (3) am Fluoreszenzübergang bzw. einer Abkopplung des π -Elektronensystems des Phenylringes (3) vom π -Elektronensystem des Restmoleküls auffaßt und annimmt, daß bei vorhandener Abkopplung die Auswirkung einer Rotation der drehbaren Phenylgruppe während der Lebensdauer des ersten angeregten Singlettzustandes auf das fluoreszenzfähige starre Xanthenyl-Restsystem klein bleibt und es nicht beeinflußt.

Obwohl bei VIII einem kleinen $\Delta p_{01}^{(3)}$ ein kleines Φ_F gegenübersteht, erweist sich auch hier, in diesem

scheinbar widersprüchlichen Fall, die bisherige Überlegung als gültig: Wegen des kleinen Wertes von $\Delta p_{01}^{(3)}$ haben wir auch hier während der Anregung zwei wenig gekoppelte Elektronenteilsysteme vorliegen — worauf von Murrell⁹ schon bei der Untersuchung von Substituenteneffekten hingewiesen wurde —, so daß die Phenylgruppe (3) an dem für die Fluoreszenz verantwortlichen Elektronenübergang nur wenig beteiligt sein kann. Das Restsystem (R) von VIII, das für den $S_1 \rightarrow S_0$ -Übergang verantwortlich wäre, besteht aber selbst aus zwei stark gekoppelten Untersystemen, so daß durch deren Rotation infolge fehlender o,o'-Brückenbindung Löschung erfolgt und somit die geringe Quantenausbeute verursacht.

Im Falle der Verbindung VI (Kristallviolett) wird der Phenylring (3) durch den mesomeren Effekt an das Restsystem (R) „angekoppelt“, was eine starke Beteiligung des Phenylringes (3) an den Elektronenübergängen bewirkt und sich in einem hohen Wert von $\Delta p_{01}^{(3)}$ äußert. Die Torsionsbewegung von (3) während der Lebensdauer des angeregten Zustandes kann sich daher auf den Elektronenübergang auswirken und führt zu einer strahlungslosen Desaktivierung der Anregungsenergie, die sich in dem niedrigen Wert $\Phi_F = 0,00009$ von VI zeigt. Die Ankopplung von Phenylring (3) an das Restsystem (R) wird auch nicht durch eine o,o'-Brückenbindung ohne freie Elektronenpaare aufgehoben, wie der Wert $\Delta p = 0,03998$ der Verbindung VII beweist. Wegen dieser Ankopplung kann auch hier die Torsionsbewegung des Phenylringes (3) sich zu Gunsten einer strahlungslosen Desaktivierung auswirken und den geringen Wert $\Phi_F = 0,00010$ erklären.

Gleiche Betrachtungen gelten für die Verbindungen I bis V: Die Einführung von o,o'-Brückenbindungen verhindert zwar die Torsionsbewegung der Phenylringe (1) und (2) des Restsystems (R), ändert aber das Elektronensystem nicht wesentlich. Der nahezu gleichbleibende hohe Wert von $\Delta p_{01}^{(3)}$ zeigt, daß eine starke Beteiligung des Phenylringes (3) am Elektronenübergang für die Verbindungen I–V erfolgt. Die Rotation der frei drehbaren, aber „angekoppelten“ Phenylringe bewirkt die strahlungslose Desaktivierung, was sich ja in der starken Viskositätsabhängigkeit der Quantenausbeuten Φ_F der Verbindungen I–V äußert.

Diese Überlegungen, die die Meßergebnisse offenbar richtig deuten, lassen es begründet erscheinen, die Änderung der Bindungsordnung $\Delta p_{01}^{(3)}$ als ein Maß für die Ankopplung bzw. die Beteiligung des Phenylringes (3) am Fluoreszenzübergang anzunehmen, wobei großen Werten von $\Delta p_{01}^{(3)}$ eine starke, kleinen Werten von $\Delta p_{01}^{(3)}$ eine schwache Ankopplung entspricht.

Bei schwacher Ankopplung wird das Fluoreszenzverhalten des Gesamtmoleküls allein vom Restsystem (R) des Moleküls maßgeblich bestimmt sein, unabhängig davon, ob der drehbare Phenylring rotiert oder nicht. Erst bei stärkerer Ankopplung (Δp groß) kann die Rotation für die strahlungslose Desaktivierung zur Wirkung kommen und verantwortlich für die Löschung sein, wie der Vergleich von VII und X zeigt.

Wir danken Herrn Prof. Dr. Th. Förster für Diskussionen und die Ermöglichung dieser Arbeit.

¹ Th. Förster u. G. Hoffmann, Z. Phys. Chem. N.F. **75**, 63 [1971].

² G. Hoffmann, Z. Phys. Chem. **71**, 126 [1970].

³ G. Hoffmann, Doktorarbeit, Universität Stuttgart 1969.

⁴ C. Aaron u. C. C. Barker, J. Chem. Soc. **1963**, 2655.

⁵ J. Bielecki u. A. Koleniew, Anzeiger Akad. Wiss. Krakau **1908**, 296.

⁶ C. A. Parker, Photoluminescence in Solutions, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, London, New York 1968.

⁷ H. G. Lewis u. E. D. Owen, Ber. Bunsenges. Physik. Chem. **72**, 277 [1968].

⁸ U. Sommer u. H. E. A. Kramer, Photochem. Photobiol. **13**, 387 [1971].

⁹ J. N. Murrell, Elektronenspektren organischer Moleküle, Bibliographisches Institut, Mannheim 1967, S. 237.