

organischer Moleküle

Filip Fratev *

Institut für Organische Chemie, Bulgarische Akademie der Wissenschaften, Sofia 13, Bulgarien

(Z. Naturforsch. **30 a**, 1691–1695 [1975]; eingegangen am 29. August 1975)

Molecular Structure and Fluorescence from $\pi\pi^*$ Excited States of Organic Molecules

The classification of the types of excited molecular structures suggested in a preceding paper¹, can be used for interpretation and prediction of fluorescence ability of large classes of conjugated organic molecules. Possible electronic conditions for S_2 - and dual fluorescence are discussed. An extension of Kasha's rule is suggested.

1. Einleitung

Im vorangegangenen Beitrag^{1,2} wurden die mit Hilfe der SCF-CI-SC-Methode berechneten Gleichgewichtsgeometrien (Bindungslängen) von mehreren angeregten organischen Molekülen im S_1 - und S_2 -Zustand vorgelegt. Es wurde dabei gezeigt, daß alle angeregten Zustände nach ihren Konjugationsverhältnissen in drei Gruppen von Strukturen eingeteilt

werden können: 1-Strukturen mit starker Konjugation (Bindungsausgleich) über das ganze Molekül oder über seine Peripherie (Abb. 1 a); 2-Strukturen mit einem langen konjugierten System (Hauptfragment), welches mäßige oder schwache Bindungen zu kleineren konjugierten Systemen besitzt (Abb. 1 b); 3-Strukturen, die aus zwei oder mehreren schwach miteinander konjugierten Teilen bestehen (Abbildung 1 c).

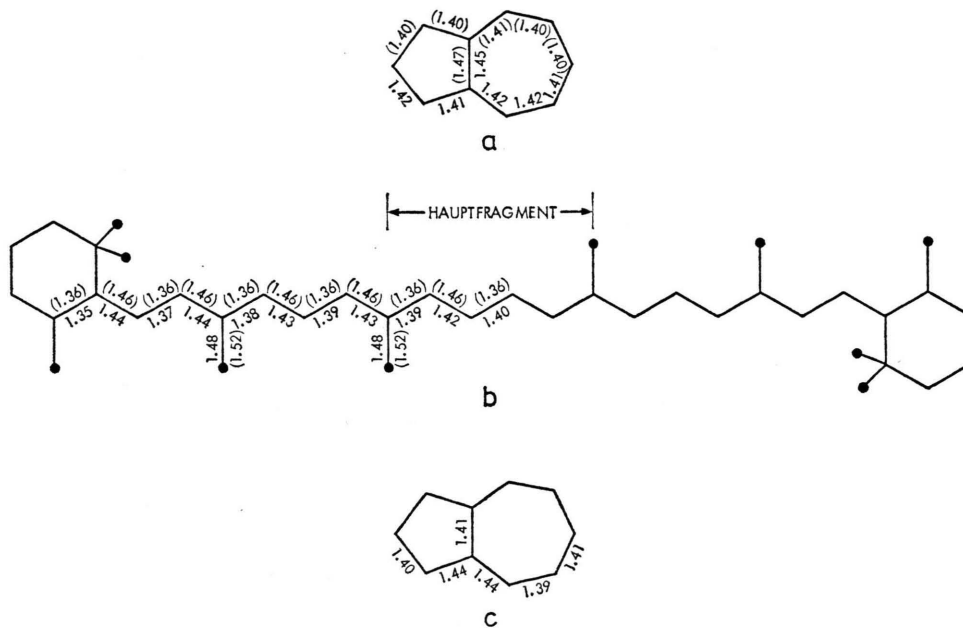


Abb. 1. Typische Vertreter der Gruppe 1 (a), 2 (b) und 3 (c). Bindungslängen im S_2 - (a) bzw. S_1 -Zustand (b und c) sowie im S_0 -Grundzustand in Å.

* **Jetzige Anschrift:** Institut für Strahlenchemie im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim a. d. Ruhr.

Sonderdruckanforderungen an Dr. F. Fratev, Institut für Organische Chemie, Bulgarische Akademie der Wissenschaften, *Sofia 13*, Bulgarien.

Es war nun für uns von Interesse zu prüfen, ob zwischen dieser Klassifikation der angeregten Zustände und deren Fluoreszenzfähigkeit ein Zusammenhang besteht. Es sollte nützlich sein, die mit Hilfe quantenchemischer Methoden berechnete Elektronenstruktur der angeregten Zustände für eine qualitative Interpretation und Voraussage des Fluoreszenzvermögens organischer Verbindungen in Lösung zu verwenden und damit die bereits in der Literatur bekannten Zusammenhänge³⁻⁶ zu ergänzen.

2. Elektronenstruktur und Fluoreszenz

Die in der Literatur vorhandenen Daten zeigen für alle zur *Gruppe 1* gehörigen angeregten Zustände, daß diese intensiv fluoreszieren. Zu dieser Gruppe von Strukturen gehören die ersten Singlettzustände aller kondensierten Aromaten, Diphenylpolyene, Polyphenyle, p-Polyxylydene, mancher Cyanin- und Merocyaninfarbstoffe und die zweiten Singlettzustände von Azulen (s. Abb. 1 a), Benzazulen, sog. Hafner-Kohlenwasserstoffen (z. B. Cyclopent [c, d] azulen und Cyclopenta [e, f] heptalen) u. a. Dabei kann festgestellt werden, daß mit der Erweiterung des angeregten konjugierten Systems die Fluoreszenzintensität zunimmt. So haben z. B. Diphenyl und Phenanthren im S_1 -Zustand eine relativ lange (1.44 Å) zentrale Bindung, die die Konjugation etwas stört und die Fluoreszenzquantenausbeute⁷ bei diesen Verbindungen ist kleiner als bei Fluoren und Anthracen.

Es ist schon lange bekannt, daß die aromatische Struktur die Fluoreszenz begünstigt, aber es ist schwierig zu verstehen, warum Verbindungen mit ausgesprochener Bindungsalternierung (1.36 bis 1.46 Å: Diphenylpolyene, u. a.) und Nichtplanarität im Grundzustand (Polyphenyle) genauso gut fluoreszieren wie die polykondensierten Aromaten. Unsere Rechnungen zeigen jedoch, daß der S_1 -Zustand dieser Verbindungen zur *Gruppe 1* gehört. Die Verstärkung der Konjugation bei der Anregung führt – falls der S_0 -Zustand nicht planar ist – zu einer Planarisierung oder zumindest partiellen Planarisierung des Moleküls, die weiter zur Fluoreszenzfähigkeit beiträgt. Z. B. ist im S_1 -Zustand von Diphenyl die zentrale Bindung wesentlich kürzer (1.44 Å) als im Grundzustand (1.48 Å) und eine partielle Planarisierung des angeregten Moleküls^{8,9} ist tatsächlich beobachtet worden.

Bei den angeregten Zuständen der *Gruppe 2* wird die Fluoreszenzfähigkeit hauptsächlich durch das

Hauptfragment bestimmt. Wenn die kürzeren konjugierten Bruchstücke mit dem Hauptfragment relativ stark konjugiert sind, wird das Fluoreszenzvermögen des Hauptfragments erhöht. Die Rechenergebnisse zeigen z. B. eine Verstärkung der Bindung zwischen dem Naphthylrest und den NH_2 - bzw. OH-Gruppen im S_1 -Zustand von 1-Naphthylamin und 2-Naphthol, die die Konjugation in diesem Zustand erweitert. Die Quantenausbeute bei diesen Verbindungen⁷ ist wesentlich größer als bei Naphthalin selbst. Dagegen zeigen die berechneten C–C-, C–O- und C–N-Bindungsordnungen in Anilin, Phenol, Styrol, Benzonitril, Toluol, 1- und 2-Methylnaphthalin keine merkliche Vergrößerung im S_1 -Zustand und die Fluoreszenzquantenausbeute dieser Moleküle ist mit der des Hauptfragments vergleichbar. Ganz ähnliches Verhalten zeigt eine Reihe von symmetrischen und asymmetrischen Diarylaminen (Phenyl-, Naphthyl-, Anthryl-), die kürzlich von Zander¹⁰ untersucht wurden. Alle Verbindungen dieser Reihe zeigen praktisch keine langwellige Verschiebung in den UV- und Fluoreszenzspektren mit zunehmender Molekülgröße, die auf die gebrochene Konjugation sowohl im S_1 -Zustand als auch im S_0 -Zustand zurückzuführen ist. Die beobachtete Fluoreszenz stammt offensichtlich aus dem Hauptfragment Arylamin.

Die S_1 -Zustände von längeren Polyenen, Polyenaldehyden und Polyensäuren könnten als weitere Beispiele der oben genannten *Gruppe 2* betrachtet werden. Sie haben ein relativ gut konjugiertes Hauptfragment in der Mitte des Moleküls (s. Abb. 1 b) und starke Bindungsalternierung an seinem Ende, die zu einer schlechten Kopplung mit den anderen Endfragmenten (-Cyclohexyl, -CHO, -COOR, -CH₂OH) führt. Solche Elektronenstruktur ermöglicht starke intramolekulare Bewegungen mit großen Amplituden (Torsionen oder Schwingungen zwischen zwei schweren Fragmenten), die nach der von Lewis und Calvin¹¹ vertretenen Auffassung die Anregungsenergie in großen Maßen strahlungslos vernichten sollen.

Vitamin A, Retinal, Retinalsäure¹² und Isomethylbixin¹³ zeigen nur eine schwache Fluoreszenz-Quantenausbeute ($\sim 0,01$); die Fluoreszenz des β -Karatins^{14,15} ist umstritten. Die Anwesenheit eines relativ gut konjugierten Bruchstückes im S_1 -Zustand von β -Karin (s. Abb. 1 b) und anderer Moleküle führt uns zu dem Gedanken, daß eine kurzweilige anomale Fluoreszenz von dem Hauptfragment in solchen Fällen nicht ausgeschlossen ist. Eine ähnliche Auffas-

sung wurde vor einigen Jahren von Müller¹⁶ vertreten.

Die berechnete Elektronenstruktur für den ersten angeregten Zustand von Azulen als Vertreter der *Gruppe 3* zeigt im Gegensatz zum Grundzustand keinen Bindungsausgleich (Abb. 1 c) an der Molekülperipherie. Nach der Anregung entstehen zwei kurze konjugierte Fragmente vom fünf- und sieben-gliedrigen Ring, die sehr schwach miteinander konjugiert sind, da die Verbindung durch die vier sehr lang gewordenen Bindungen (1,44 Å) geht. Die beiden Fragmente sind kaum fluoreszenzfähig und sie sind im S_1 -Zustand so schwach gekoppelt, daß starke intramolekulare Bewegungen im kurzen Frequenzbereich (Librationen und Vibrationen) zu erwarten sind. Tatsächlich ist eine breite Vibration¹⁷ in der Schwingungsfrequenz beobachtet worden. Diese Bewegungen und besonders die Librationen bewirken eine Abweichung von der Planarität im S_1 -Zustand; damit tragen sie zu weiterer Unterbrechung der Konjugation bei und beeinträchtigen das Fluoreszenzvermögen.

Aus Abb. 1 c ist auch ersichtlich, daß sich die zentrale Bindung in Azulen sehr stark nach der Anregung ändert, von 1,47 Å im S_0 - zu 1,41 Å im S_1 -Zustand. Es ist allgemein bekannt^{18, 19}, daß bei einer starken Änderung der Geometrie sich die Potentialhyperflächen der S_0 - und S_1 -Zustände in der Nähe vom Gleichgewichtspunkt des S_1 -Zustandes schneiden. Dies führt zu direkter strahlungsloser Relaxation (das Energiegap bei Azulen ist nur 1,8 eV) in den Grundzustand, die die Fluoreszenz löscht. Wahrscheinlich zeigt aus denselben Gründen Diphenylen keine Fluoreszenz²⁰, obwohl es eine aromatische Struktur hat. Nach unseren Rechnungen²¹ werden die beiden zentralen Bindungen im S_1 -Zustand (1,42 Å) wesentlich kürzer als im Grundzustand (1,46 Å), was auch die beobachtete²⁰ breite Vibrationsprogression in UV-Spektrum von Diphenylen erklärt.

Ähnliche Eigenschaften in der berechneten Elektronenstruktur des ersten Singlettzustands zeigen Methylazulen, Benzazulen, Cyclopent [c, d] azulen, Cyclopenta [e, f] heptalen, Bicyclo [7.5.0] tetradecaheptalene, Natrium-Indenid, α -Cyanostilben und andere Verbindungen, und deshalb können diese angeregten Zustände der oben genannten Gruppe 3 zugeordnet werden. Zu dieser Gruppe gehören ebenso die S_1 - und S_2 -Zustände von Butadien, Hexatrien, Oktatetraen, Acrolein, Pentadienal, Trimethincyanin,

Trimethinmerocyanin und die S_2 -Zustände von Perylen, Phenanthren, Diphenyl, Stilben, Retinal, Vitamin A, β -Karotin u. a. Verbindungen mit S_1 -Zuständen der *Gruppe 3* zeigen keine normale S_1 -Fluoreszenz in Lösung. Die von Laser-Bestrahlung bewirkte S_1 -Fluoreszenz von z. B. Azulen²², liegt im Picosekundenbereich, in dem sich das Molekül noch nicht im Gleichgewichtszustand befindet; außerdem ist die Besetzungsdichte sehr hoch.

3. Fluoreszenz des S_2 -Zustandes und Dualfluoreszenz

Der Zusammenhang zwischen der mit Hilfe der Quantenchemie berechneten Elektronenstruktur der angeregten Zustände und deren Fluoreszenzfähigkeit erlaubt uns, Regeln für die S_2 - und die Dualfluoreszenz vorzuschlagen.

3.1. S_2 -Fluoreszenz

S_2 -Emission ist von denjenigen organischen Molekülen zu erwarten, bei denen folgende Bedingungen erfüllt sind:

- a) Starke Konjugation über das ganze Molekül im S_2 -Zustand,
- b) zwei oder mehr schwach konjugierte Fragmente im S_1 -Zustand und starke Änderung einiger Bindungen bei der $S_0 \rightarrow S_1$ -Anregung.

Wie schon oben gezeigt wurde, sind diese Bedingungen bei Azulen, Azulenderivaten, Hafner-Kohlenwasserstoffen und anderen Verbindungen erfüllt. Diese Moleküle zeigen echte S_2 -Fluoreszenz^{23, 24}. So gehört z. B. der S_1 -Zustand von Azulen zu den angeregten Strukturen von *Gruppe 3* mit starker Geometrieänderung nach der Anregung, während im S_2 -Zustand eine starke Konjugation an der Molekülperipherie dominiert. Die mit der S_2 -Gleichgewichtsgeometrie berechnete Oszillatorstärke²¹ ($f_{S_2 \rightarrow S_0} = 0,121$) ist außerdem wesentlich größer als dieselbe für den $S_1 \rightarrow S_0$ -Emissionsübergang (0,013), während der Übergang $S_2 \rightarrow S_1$ verboten ist.

3.2. Dualfluoreszenz

Eine gleichzeitige Fluoreszenz von den S_1 - und S_2 -Niveaus²⁵⁻²⁹ ist in den letzten Jahren sehr oft beobachtet worden: z. B. bei 1,2-Benzanthracen, 3,4-Benzpyren, 1,12-Benzperylen u. a. Unsere Rechnungen² zeigen, daß sowohl im S_1 - als auch im S_2 -

Tab. 1. Energien (eV) der (O—O)-Absorptions- und Emissions-(Franck-Condon) Übergänge.

Verbindung	Übergang	$E_{\text{ber.}}$	$E_{\text{exp.}}$
Azulen	$S_1 \leftarrow S_0$	1,82	1,78 ^a
	$S_1 \rightarrow S_0$	1,44	1,44—1,65 ^b
	$S_2 \leftarrow S_0$	3,47	3,50 ^c
	$S_2 \rightarrow S_0$	3,31	3,32 ^c
	$T_1 \leftarrow S_0$	1,41	1,32 ^d
	$T_1 \rightarrow S_0$	1,31	
1,2-Benzanthracen	$S_1 \leftarrow S_0$	3,29	3,22 ^e
	$S_1 \rightarrow S_0$	3,17	3,05 ^e
	$S_2 \leftarrow S_0$	3,58	3,46 ^e
	$S_2 \rightarrow S_0$	3,50	3,36 ^e
	$T_1 \leftarrow S_0$	2,00	2,08 ^f
	$T_1 \rightarrow S_0$	1,91	2,05 ^g
3,4-Benzpyren	$S_1 \leftarrow S_0$	3,10	3,08 ^e
	$S_1 \rightarrow S_0$	3,03	3,05 ^e
	$S_2 \leftarrow S_0$	3,33	3,33 ^e
	$S_2 \rightarrow S_0$	3,23	3,15 ^e
	$T_1 \leftarrow S_0$	1,64	1,80 ^h
	$T_1 \rightarrow S_0$	1,57	1,72 ^h
1,12-Benzperylene	$S_1 \leftarrow S_0$	3,14	3,05 ⁱ
	$S_1 \rightarrow S_0$	3,01	2,95 ⁱ
	$S_2 \leftarrow S_0$	3,38	3,22 ⁱ
	$S_2 \rightarrow S_0$	3,26	3,16 ⁱ
	$T_1 \leftarrow S_0$	2,12	2,10 ^f
	$T_1 \rightarrow S_0$	2,00	2,01 ^f

a Lit. ³³; b Lit. ²²; c Lit. ⁷; d Lit. ³⁴; e Lit. ²⁹; f Lit. ⁶; g Lit. ³⁵; h Lit. ³⁶; i Lit. ²⁶.

Zustand dieser Verbindungen eine starke Konjugation über das ganze Molekül vorhanden ist, was die beiden Zustände fluoreszenzfähig machen kann. Mit der von uns bestimmten S_1 - und S_2 -Gleichgewichtsgeometrie wurden die Franck-Condon-Emissionsübergänge dieser Zustände berechnet und die Ergebnisse sind in Tab. 1 angegeben. Die gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten (Abweichung unter 0,2 eV) zeigt, daß die berechnete Gleichgewichtsgeometrie wahrscheinlich richtig ist.

Nach unserer Auffassung sind für das Erscheinen der Dualfluoreszenz in organischen Molekülen folgende Bedingungen notwendig:

- Starke Konjugation über das ganze Molekül sowohl im S_1 - als auch im S_2 -Zustand.
- Große Oszillatorstärke für den $S_2 \rightarrow S_0$ -Übergang und kleine Oszillatorstärke für den $S_1 \rightarrow S_0$ -Übergang.

Die oben gestellte Bedingung a) erweitert die Regel b) von Nakajima ³⁰.

3.3. Erweiterung der Kasha-Regel

Die in den letzten Jahren beobachtete S_2 - und Dualfluoreszenz zeigt, daß die berühmte Regel von Kasha für die Lumineszenz der organischen Verbindungen in Lösung eine gewisse Ergänzung braucht (siehe auch Lit. ^{31, 32}). Auf Grund aller in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Betrachtungen erscheint es möglich, die Kasha-Regel folgenderweise zu ergänzen: Die Lumineszenz der organischen Verbindungen in Lösung geht von denjenigen energiearmen Zuständen mit gegebener Multiplizität aus, die ein großes konjugiertes System besitzen, das sich über den größten Teil des Moleküls erstreckt.

4. Zusammenfassung

An zahlreichen Beispielen wurde gezeigt, daß zwischen der mit Hilfe der Quantenchemie berechneten Elektronenstruktur der angeregten Zustände und deren Fluoreszenzfähigkeit ein enger Zusammenhang existiert.

Von der berechneten Gleichgewichtsgeometrie können sowohl die Konjugation und die Planarität als auch die Emissionswahrscheinlichkeit und die möglichen intramolekularen Bewegungen eines bestimmten angeregten Zustandes abgeschätzt werden, alles Größen, die zu dem Fluoreszenzvermögen dieses Zustandes wesentlich beitragen.

Es werden Regeln für die S_2 - und Dualfluoreszenz, sowie eine Ergänzung zur Regel von Kasha vorgeschlagen.

Der Autor dankt Herrn Prof. M. Zander, Rütgerswerke AG, Herrn Prof. O. E. Polansky, Institut für Strahlenchemie im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Herrn Prof. N. Getoff, Institut für Theoretische und Strahlenchemie der Universität Wien, Herrn Doz. B. Jordanov, Bulgarische Akademie der Wissenschaften, Herrn Dr. J. Fabian, Technische Universität Dresden und Herrn Prof. H. Dreeskamp, Universität Braunschweig für die wertvolle Diskussion und Hilfe bei der Vorbereitung dieser Arbeit.

¹ F. Fratev, J. Mol. Structure, im Druck.

² Fr. Fratev, Supl. Publ. Nr. 26021, British Library Lending Division, Boston Spa., im Druck.

³ R. S. Becker, Theory and Interpretation of Fluorescence and Phosphorescence, Wiley Interscience, New York 1969.

⁴ R. N. Nurmhametov, D. N. Shigorin u. V. G. Plotnikov, Proceed. of International Conference on Luminescence 1966, Budapest 1968, p. 352.

⁵ C. A. Parker, Photoluminescence of Solutions, Elsevier Publ. Co., Amsterdam 1968.

- ⁶ R. N. Nurmhametov, Absorption and Luminescence of Aromatic Compounds (rus), Edt. Chemistry, Moscow 1971.
- ⁷ I. B. Berlman, Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules, Academic Press, New York 1971.
- ⁸ E. C. Lim u. Y. H. Li, J. Chem. Phys. **52**, 6416 [1970].
- ⁹ I. B. Berlman, J. Chem. Phys. **52**, 5616 [1970].
- ¹⁰ M. Zander, F. Fratev u. O. E. Polansky, in Vorbereitung.
- ¹¹ G. N. Lewis u. M. Calvin, Chem. Rev. **25**, 273 [1939].
- ¹² J. P. Dalle u. B. Rosenberg, Photochem. Photobiol. **12**, 151 [1970].
- ¹³ K. W. Hauser, R. Kuhn u. E. Kuhn, Z. Phys. Chem. **B 29**, 417 [1935].
- ¹⁴ R. J. Cherry, D. Chapman u. J. Langelaar, Trans. Faraday Soc. **64**, 2304 [1968].
- ¹⁵ C. Tric u. V. Lejeune, Photochem. Photobiol. **12**, 339 [1970].
- ¹⁶ A. Müller, International Conference Photochemistry, Bordeaux 1971.
- ¹⁷ G. R. Hunt u. I. G. Ross, J. Mol. Spectrosc. **9**, 50 [1962].
- ¹⁸ S. P. McGlynn, T. Azumi u. M. Kinoshita, Molecular Spectroscopy of the Triplet State, Prentice-Hall, New Jersey 1969.
- ¹⁹ Y. Fujimura, H. Yamaguchi u. T. Nakajima, Bull. Chem. Soc. Japan **45**, 384 [1972].
- ²⁰ R. M. Hochstrasser u. R. D. McAlpine, J. Chem. Phys. **44**, 3325 [1966].
- ²¹ F. Fratev, G. Hiebaum u. A. Gochev, J. Mol. Structure **23**, 437 [1974].
- ²² D. Huppert, J. Jortner u. P. Rentzepis, J. Chem. Phys. **56**, 4826 [1972].
- ²³ G. Viswanath u. M. Kasha, J. Chem. Phys. **24**, 574 [1956].
- ²⁴ R. Dhingra u. M. Poole, J. Chem. Phys. **48**, 4829 [1968].
- ²⁵ A. Nakajima, Chem. Phys. Lett. **21**, 200 [1973].
- ²⁶ W. R. Dawson u. J. L. Kropp, J. Phys. Chem. **73**, 1752 [1969].
- ²⁷ P. A. Geldof, R. P. H. Rettschnik u. G. J. Hoytink, Chem. Phys. Lett. **4**, 59 [1969].
- ²⁸ A. Nakajima u. H. Baba, Bull. Chem. Soc. Japan **43**, 967 [1970].
- ²⁹ G. E. Easterly, L. G. Christophorou, R. P. Blaunstein u. J. G. Carter, Chem. Phys. Lett. **6**, 579 [1970].
- ³⁰ A. Nakajima, Bull. Chem. Soc. Japan **45**, 1687 [1972].
- ³¹ J. B. Birks, Phys. Letters **19**, 25 [1965].
- ³² J. B. Birks, in International Luminescence Symposium, Thiemig, Munich, W. Germany, 1966, Ed. by N. Riehl and K. Kallmann, p. 120.
- ³³ A. Olszowski u. Z. Ruziewicz, Chem. Phys. Lett. **18**, 604 [1973].
- ³⁴ P. M. Rentzepis, Chem. Phys. Lett. **3**, 717 [1969].
- ³⁵ Y. Czekalla, G. Briegleb, W. Herre u. H. J. Vahlensieck, Z. Elektrochem. **63**, 715 [1959].
- ³⁶ B. Muel u. M. Hubert-Habart, J. Chim. Phys. phys. Chim. Biol. **55**, 377 [1958].