

Molekularstruktur und Fluoreszenz aus $\pi\pi^*$ -angeregten Zuständen 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).

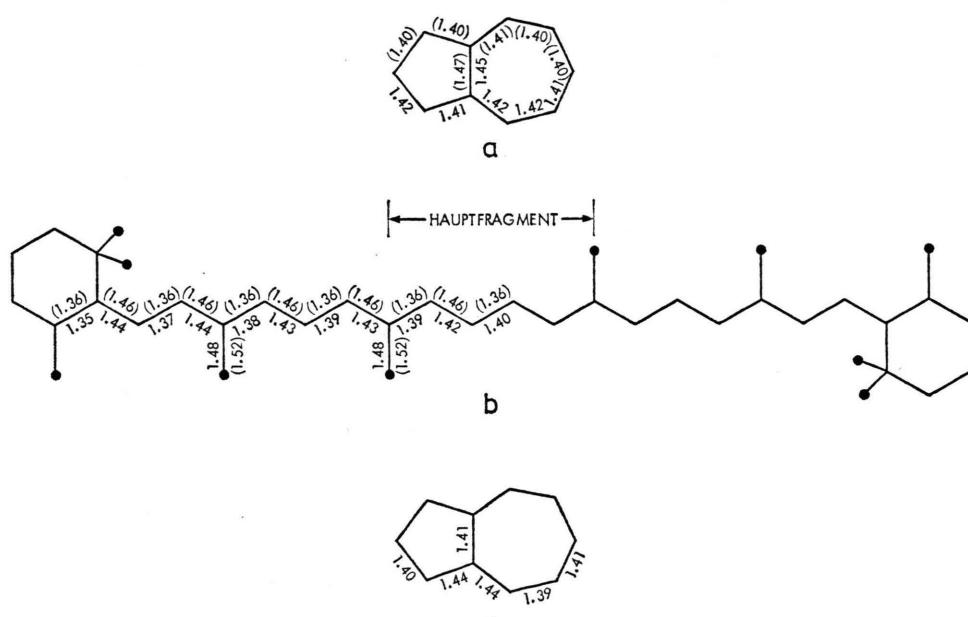


Abb. 1. Typische Vertreter der Gruppe 1 (a), 2 (b) und 3 (c). Bindungslängen im S_2^- (a) bzw. S_1 -Zustand (b und c) sowie im S_0 -Grundzustand in Å.

* 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.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

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 Zusammenhänge^{3–6} 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-Polyxylidene, mancher Cyanin- und Merocyaninfarbstoffe und die zweiten Singlettzustände von Azulen (s. Abb. 1 a), Benzazulenen, 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 konjuguierten Systems die Fluoreszenzintensität zunimmt. So haben z. B. Diphenyl und Phenanthren im S₁-Zustand eine relativ lange (1.44 Å) zentrale Bindung, die die Konjugation etwas stört und die Fluoreszenzausbeute⁷ 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 S₁-Zustand dieser Verbindungen zur *Gruppe 1* gehört. Die Verstärkung der Konjugation bei der Anregung führt – falls der S₀-Zustand nicht planar ist – zu einer Planarisierung oder zumindest partiellen Planarisierung des Moleküls, die weiter zur Fluoreszenzfähigkeit beiträgt. Z. B. ist im S₁-Zustand von Diphenyl die zentrale Bindung wesentlich kürzer (1.44 Å) als im Grundzustand (1.48 Å) und eine partielle Planarisierung des angeregten Moleküles^{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 NH₂- bzw. OH-Gruppen im S₁-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 S₁-Zustand und die Fluoreszenzausbeute 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 S₁-Zustand als auch im S₀-Zustand zurückzuführen ist. Die beobachtete Fluoreszenz stammt offensichtlich aus dem Hauptfragment Arylamin.

Die S₁-Zustände von längeren Polyenen, Polyen-aldehyden 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 (~0,01); die Fluoreszenz des β-Karotins^{14, 15} ist umstritten. Die Anwesenheit eines relativ gut konjugierten Bruchstückes im S₁-Zustand von β-Karotin (s. Abb. 1 b) und anderer Moleküle führt uns zu dem Gedanken, daß eine kurzwellige anomale Fluoreszenz von dem Hauptfragment in solchen Fällen nicht ausgeschlossen ist. Eine ähnliche Auffas-

sung wurde vor einigen Jahren von Müller¹⁶ ver- treten.

Die berechnete Elektronenstruktur für den ersten angeregten Zustand von Azulen als Vertreter der *Gruppe 3* zeigt im Gegensatz zum Grundzustand kei- nen Bindungsausgleich (Abb. 1 c) an der Molekülperipherie. Nach der Anregung entstehen zwei kurze konjugierte Fragmente vom fünf- und sieben-gliedri- gen 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 S₁-Zustand so schwach gekoppelt, daß starke intramolekulare Bewegungen im kurzen Frequenzbe- reich (Librationen und Vibrationen) zu erwarten sind. Tatsächlich ist eine breite Vibration¹⁷ in der Schwingungsfrequenz beobachtet worden. Diese Be- wegungen und besonders die Librationen bewirken eine Abweichung von der Planarität im S₁-Zustand; damit tragen sie zu weiterer Unterbrechung der Kon- jugation bei und beeinträchtigen das Fluoreszenz- vermögen.

Aus Abb. 1 c ist auch ersichtlich, daß sich die zentrale Bindung in Azulen sehr stark nach der An- regung ändert, von 1.47 Å im S₀- zu 1.41 Å im S₁- Zustand. Es ist allgemein bekannt^{18, 19}, daß bei einer starken Änderung der Geometrie sich die Po- tentialhyperflächen der S₀- und S₁-Zustände in der Nähe vom Gleichgewichtspunkt des S₁-Zustandes schneiden. Dies führt zu direkter strahlungsloser Relaxation (das Energiedatum 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 aro- matische Struktur hat. Nach unseren Rechnungen²¹ werden die beiden zentralen Bindungen im S₁-Zu- stand (1,42 Å) wesentlich kürzer als im Grundzu- stand (1,46 Å), was auch die beobachtete²⁰ breite Vibrationsprogression in UV-Spektrum von Di- phenylen erklärt.

Ähnliche Eigenschaften in der berechneten Elek- tronenstruktur des ersten Singletzustands zeigen Methylazulen, Benzazulen, Cyclopent [c, d] azulen, Cyclopenta [e, f] heptalen, Bicyclo [7.5.0] tetra- decaheptalene, Natrium-Indenid, α -Cyanostilben und andere Verbindungen, und deshalb können diese an- geregten Zustände der oben genannten Gruppe 3 zu- geordnet werden. Zu dieser Gruppe gehören ebenso die S₁- und S₂-Zustände von Butadien, Hexatrien, Oktatetraen, Acrolein, Pentadienal, Trimethinocyanin,

Trimethinmerocyanin und die S₂-Zustände von Pery- len, Phenanthren, Diphenyl, Stilben, Retinal, Vit- amin A, β -Karotin u. a. Verbindungen mit S₁-Zu- ständen der *Gruppe 3* zeigen keine normale S₁- Fluoreszenz in Lösung. Die von Laser-Bestrahlung bewirkte S₁-Fluoreszenz von z. B. Azulen²², liegt im Picosekundenbereich, in dem sich das Molekül noch nicht im Gleichgewichtszustand befindet; außerdem ist die Besetzungsichte sehr hoch.

3. Fluoreszenz des S₂-Zustandes und Dualfluoreszenz

Der Zusammenhang zwischen der mit Hilfe der Quantenchemie berechneten Elektronenstruktur der angeregten Zustände und deren Fluoreszenzfähigkeit erlaubt uns, Regeln für die S₂- und die Dualfluores- zenz vorzuschlagen.

3.1. S₂-Fluoreszenz

S₂-Emission ist von denjenigen organischen Molekülen zu erwarten, bei denen folgende Bedingungen erfüllt sind:

- Starke Konjugation über das ganze Molekül im S₂-Zustand,
- zwei oder mehr schwach konjugierte Fragmente im S₁-Zustand und starke Änderung einiger Bin- dungen bei der S₀ → S₁-Anregung.

Wie schon oben gezeigt wurde, sind diese Bedingun- gen bei Azulen, Azulenderivaten, Hafner-Kohlenwas- serstoffen und anderen Verbindungen erfüllt. Diese Moleküle zeigen echte S₂-Fluoreszenz^{23, 24}. So gehört z. B. der S₁-Zustand von Azulen zu den angeregten Strukturen von *Gruppe 3* mit starker Geometrie- änderung nach der Anregung, während im S₂-Zu- stand eine starke Konjugation an der Molekülperi- pherie dominiert. Die mit der S₂-Gleichgewichtsgeo- metrie berechnete Oszillatortröße²¹ ($f_{s_2 \rightarrow s_0} = 0,121$) ist außerdem wesentlich größer als dieselbe für den S₁ → S₀-Emissionsübergang (0,013), während der Übergang S₂ → S₁ verboten ist.

3.2. Dualfluoreszenz

Eine gleichzeitige Fluoreszenz von den S₁- und S₂- Niveaus^{25–29} ist in den letzten Jahren sehr oft be- obachtet worden: z. B. bei 1,2-Benzanthracen, 3,4- Benzpyren, 1,12-Benzperlylen u. a. Unsere Rechnun- gen² zeigen, daß sowohl im S₁- als auch im S₂-

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

Verbindung	Übergang	$E_{ber.}$	$E_{exp.}$
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-Benzperlylen	$S_1 \leftarrow S_0$	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 Oszillatormitstärke für den $S_2 \rightarrow S_0$ -Übergang und kleine Oszillatormitstärke 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. Nurmuhamedov, 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. Nurmuhametov, 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. Rentzpis, 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. Rentzpis, 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].