

Höhere Triplettanregungszustände von Fluoren, Carbazol und Benzologen: CNDO-CI-Berechnungen und Triplett-Triplett-Absorptionsmessungen

F. Fratev *, H. Hermann, G. Olbrich, O. E. Polansky

Institut für Strahlenchemie im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim a. d. Ruhr

und

M. Zander

Laboratorium der Rütgerswerke AG, Castrop-Rauxel

(Z. Naturforsch. 31 a, 84–86 [1976]; eingegangen am 2. Dezember 1975)

Higher Excited Triplet States of Fluorene, Carbazole and Benzologues: CNDO-CI Calculations and Triplet-Triplet Absorption Measurements

CNDO-CI calculations of triplet-triplet excitation energies on fluorene, carbazole and their monobenzologues are in good agreement with the results from triplet-triplet absorption measurements. An assignment of the observed triplet data is given. It is shown that the quantum-chemical treatment should be useful in cases where the experimental data are difficult to obtain.

In einer früheren Arbeit¹ waren die niedrigen Triplettanregungszustände von Fluoren (I), Carbazol (V) und N-Acetylcarbazol mit der CNDO-CI-Näherung berechnet worden, wobei der Vergleich der berechneten mit experimentellen Daten sich auf die T_1 - S_0 -Übergänge beschränkte. Die sehr gute Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen T_1 - S_0 -Übergängen veranlaßte uns jetzt, die Rechnungen sowohl auf die Benzologen II–IV des Fluorens und VI–VIII des Carbazols (s. Abb. 1) als auch auf die höheren Triplettzustände auszudehnen. Von diesen Verbindungen finden sich zwar in der Literatur² experimentelle T_1 -Daten, doch waren die Energien höherer Triplettzustände bisher nicht bekannt. Wir haben daher die Triplett-Triplett-Absorptionsspektren dieser Verbindungen und die von Fluoren und Carbazol zwischen 350 und 700 nm in flüdrer Lösung bei Raumtemperatur gemessen. Von den untersuchten Verbindungen finden sich Angaben in der Literatur über höhere Triplettzustände nur für Fluoren³ und für Carbazol⁴. Unsere Messungen stimmen mit den Literaturangaben gut überein.

* Ständige Anschrift: Institut für Organische Chemie, Bulgarische Akademie der Wissenschaften, Sofia 13, Bulgarien.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. O. E. Polansky, Institut für Strahlenchemie im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr, Stiftstraße 34–36.

Die Triplett-Triplett-Absorptionsspektren der untersuchten acht Verbindungen sind in Abb. 1 wiedergegeben. Die berechneten Übergangsenergien sind in Abb. 1 durch Striche markiert; die dem jeweiligen T_1 - T_n -Übergang entsprechende Markierung ist mit n bezeichnet. Tabelle 1 führt diese Energien auf; sie sind für die vertikalen T_1 - T_n -Übergänge in der Geometrie der S_0 -Grundzustände mittels des CNDO/S-Verfahrens von Del Bene und Jaffé⁵ in der l. c.¹ beschriebenen Weise berechnet worden.

Die Zuordnung der berechneten T_1 - T_n -Übergänge ist eindeutig in den Fällen (III, VII), in denen die gemessenen Spektren gut strukturiert sind. Die Abweichungen betragen 0,15 eV und weniger. Abgesehen von IV lassen sich in allen übrigen Fällen innerhalb dieser Abweichung experimentelle und berechnete Daten korrelieren. Daß einige der berechneten T_1 - T_n -Übergänge im Experiment nicht beobachtet werden, führen wir auf deren zu geringe Übergangswahrscheinlichkeiten zurück. Erwartungsgemäß ergeben die Rechnungen, daß alle T_1 - T_n -Übergänge in der Molekülebene polarisiert sind.

Für die T_1 - S_0 -Übergänge der Benzologen von Fluoren und Carbazol beobachtet man befriedigende Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentellen² Daten (Tabelle 2). Die berechneten T_1 - S_0 -Übergänge fallen um 0,4 eV zu klein aus. Wir führen dies darauf zurück, daß bei Übertragung der an Singlett-Singlett-Übergängen justierten Para-



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 digitalized 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.

n	I		II		III		IV	
	ber.	exp.	ber.	exp.	ber.	exp.	ber.	exp.
2	0.418		0.769		0.812		0.820	
3	0.954		1.140		1.189		1.210	
4	1.074		1.233		1.312		1.309	
5	1.171		1.630		1.584		1.621	
6	1.224		1.647		1.731		1.731	
7	1.615		1.712		1.767		1.772	
8	1.767		1.877	1.85–1.97	1.866	1.85–2.18	1.920	
9	2.817		2.071	2.07–2.25	2.157		2.108	
10	2.892	2.94	2.233		2.421		2.259	2.34–2.88
11	3.240	3.31	3.105	2.76–3.54	2.940	2.81, 2.96	3.168	
12	3.432		3.268		3.248	3.16, 3.29	3.340	
13	3.521		3.464		3.497	3.40	3.438	
14	3.599		3.495		3.572		3.459	3.44–3.65
15	3.687		3.675		3.742		3.594	

n	V		VI		VII		VIII	
	ber.	exp.	ber.	exp.	ber.	exp.	ber.	exp.
2	0.326		0.733		0.846		0.777	
3	0.716		1.078		1.174		1.142	
4	0.780		1.095		1.286		1.154	
5	1.135		1.420		1.463		1.411	
6	1.141		1.615		1.664		1.578	
7	1.466		1.666		1.760		1.699	
8	1.774	1.94	1.804	1.77–1.85	1.952	1.91–2.30	1.837	
9	2.544	~2.58	2.000		2.214		2.068	~2.07
10	2.786		2.140	2.18	2.438	2.48	2.232	2.35
11	2.922	2.70–3.44	2.873	2.83	3.026	2.95	3.019	
12	3.246		3.089	3.18	3.309		3.041	
13	3.386		3.323	3.40	3.388		3.331	3.26
14	3.437		3.426		3.546	3.59	3.381	
15	3.564		3.456		3.684		3.560	3.52

Tab. 1. Berechnete und experimentelle T_1 – T_n -Übergänge (eV).Tab. 2. Berechnete und experimentelle $S_0 \rightarrow S_n$ -Übergänge und Phosphoreszenzübergänge (eV).

	II		III		IV		VI		VII		VIII	
	ber.	exp.	ber.	exp.	ber.	exp.	ber.	exp.	ber.	exp.	ber.	exp.
S_1	3.74	3.60–3.73	3.72	3.65–3.75	3.66	3.70	3.66	3.45–3.62	3.60	3.10–3.62	3.62	3.39–3.64
S_2	3.78	3.79	3.78	3.83	3.79	3.78	3.72	3.68	3.68	3.73	3.71	3.80
S_3	4.32	3.88–4.59	4.33	3.87–4.43	4.31	3.87–4.43	4.22	4.14	4.22	4.24	4.23	4.32
S_4	4.48		4.52	4.43–5.17	4.48		4.46	4.44	4.47	4.40	4.44	
S_5	5.01	4.59–5.17	5.03		5.05	4.78–5.64	4.87	4.90	4.88	4.68–4.88	4.89	4.60–5.06
S_6	5.54	~5.44	5.83	5.77	5.50							
T_1	2.15	2.04–2.49	2.14	1.98–2.53	2.10	2.02–2.39	2.16	2.04–2.58	2.03	1.83–2.33	2.15	2.04–2.58

metrisierung auf Triplett-Zustände eine bei allen Zuständen etwa gleich große Überbetonung der Korrelationsenergie auftritt.

Unsere Untersuchungen zeigen, daß CNDO-CI-Berechnungen einen guten theoretischen Zugang zu Triplett-daten von aromatischen π -Elektronensystemen ermöglichen. Die gute Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentellen Werten läßt den Schluß zu, daß auch langwellige Triplettüber-

gänge, die experimentell schwer bestimmbar sind, durch die Rechnung richtig wiedergegeben werden. Niedrig liegende Triplettzustände sind aber von besonderem photophysikalischem Interesse (siehe z. B. I. c. ⁶). Insofern können die mit der CNDO-CI-Methode berechneten Daten auch im Rahmen experimenteller Untersuchungen in der Photophysik von aromatischen π -Elektronensystemen von Bedeutung sein.

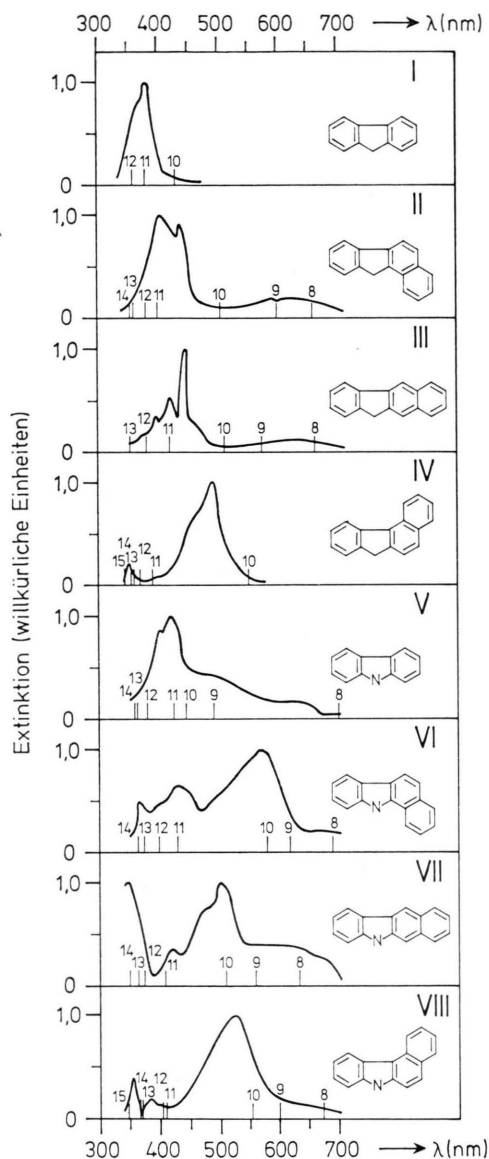


Abb. 1. Triplet-Triplet-Absorptionsspektren von Fluoren und Carbazol und deren Benzologen.

Experimentelles

Substanzen: Alle untersuchten Substanzen stammen aus der Sammlung des spektroskopischen Labors der Rütgerswerke AG, Castrop-Rauxel, und waren bis zur Konstanz der Ultraviolett- und Phosphoreszenzspektren (EPA, 77 K) gereinigt.

Messungen: Die Triplet-Triplet-Absorptionsspektren wurden blitzspektroskopisch bestimmt. Die benutzte Apparatur ist an anderer Stelle⁷ beschrieben, jedoch fand als Meßlichtquelle keine Blitzlampe, sondern eine Xenonhochdrucklampe Osram XBO 150 W-4 Verwendung, die zur Messung für 1 ms auf etwa den 80fachen Wert der Normalintensität gepulst wurde. Infolge des resultierenden guten Meßlicht/Streulichungsverhältnisses spielen Streulichteinflüsse keine Rolle.

Als Lösungsmittel dienen für die Fluorene n-Heptan (über Natrium destilliert) und für die Carbazole Äthanol (Merck z. A.). Die Probenkonzentration betrug stets 10^{-4} Mol/l.

Sauerstoff wurde durch Spülen mit Reinstargon (Messer Griesheim 99,997%) entfernt (l. c.⁷).

Zur Auswertung wurde der sich ca. 6 μ s nach Beginn des Anregungsblitzes einstellende Maximalwert der Tripletabsorption als Funktion der Meßlichtwellenlänge aufgetragen.

Der Eine von uns (F.F.) dankt der A. v. Humboldt-Stiftung für finanzielle Unterstützung.

¹ M. Zander, F. Fratev, G. Olbrich u. O. E. Polansky, Z. Naturforsch. **30 a**, 1700 [1975].

² M. Zander, Phosphorimetry, Academic Press, New York, London 1968, Seite 68–100.

³ D. P. Craig u. I. G. Ross, J. Chem. Soc. 1589 [1954].

⁴ B. R. Henry u. M. Kasha, J. Chem. Phys. **47**, 3319 [1967].

⁵ J. Del Bene u. H. H. Jaffé, J. Chem. Phys. **48**, 1807 [1968]; ebenda **49**, 1221 [1968].

⁶ H. Dreeskamp, E. Koch u. M. Zander, Ber. Bunsenges. **78**, 1328 [1974].

⁷ H. Hermann, G. Koltzenburg u. D. Schulte-Frohlinde, Ber. Bunsenges. **77**, 677 [1973].