

# Elektronendelokalisierung im Grundzustand und in angeregten Zuständen

F. Fratev \*, W. Monev \*, O. E. Polansky, S. Stojanov \*\* und N. Tyutyulkov \*

Institut für Strahlenchemie im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung,  
Stiftstraße 34–36, 4330 Mülheim a. d. Ruhr, W.-Germany

(Z. Naturforsch. **32a**, 178–181 [1977]; eingegangen am 22. Dezember 1976)

## *Electron Delocalization in the Ground State and in Excited States*

The dependence of the fluorescence ability on the delocalization of electrons in excited singlet states is discussed. It is shown that mainly those states fluoresce in which the electrons are most delocalized. The delocalization can be described by Julg's Parameter  $A$ .

### 1. Einleitung

Das Problem der Elektronendelokalisierung spielt in der gegenwärtigen chemischen Forschung eine wichtige Rolle; die Elektronendelokalisierung im Grundzustand ist sowohl theoretisch als auch experimentell ausführlich untersucht. Für die angeregten Zustände liegen aber keine experimentellen Informationen vor. Baird et al. <sup>1, 2</sup> haben kürzlich die Elektronendelokalisierung des tiefsten angeregten Triplett-Zustandes untersucht und die Delokalisierungsenergien für einige Moleküle angegeben. Die Delokalisierung hat aber neben energetischen Änderungen auch solche der Elektronenstruktur zur Folge und kann daher auch von diesem Standpunkt aus diskutiert werden (siehe z. B. Lit. <sup>3–6</sup>). Bisher wurden derartige Überlegungen jedoch nur für den Grundzustand und hauptsächlich als Beitrag zur Frage der Aromatizität angestellt. Die Kenntnis der Elektronendelokalisierung in tief-liegenden angeregten Singulett-Zuständen ist von großer Bedeutung für die Photophysik, die Photochemie und die Fluoreszenzfähigkeit konjugierter organischer Verbindungen <sup>7</sup>. Ziel unseres Beitrages ist, folgende Probleme zu untersuchen:

- a) die Änderung der Elektronendelokalisierung durch Anregung,
- b) die Klassifikation der angeregten Zustände nach dem Delokalisierungsgrad,

- c) der Zusammenhang zwischen der Delokalisierung und der Fluoreszenzfähigkeit von angeregten Zuständen.

### 2. Rechenverfahren

Für den Grundzustand ( $S_0$ ) und die beiden tiefsten angeregten Singulettzustände ( $S_1$  und  $S_2$ ) wurden die Bindungslängen und die Ladungsdichten in PPP-CI-Näherung berechnet, wobei eine iterative Prozedur <sup>8</sup> für die „self-consistency“ der geometrischen Parameter sorgt. Die hierbei verwendeten Parameter <sup>9</sup> berücksichtigen die Korrelationseffekte besonders gut <sup>10</sup>. Bei Verbindungen, bei welchen Änderungen in der Reihenfolge der Zustände zu erwarten waren, wurden auch die zweifach angeregten Konfigurationen zur CI-Entwicklung benutzt.

Die Elektronendelokalisierung  $A$  ( $0 \leq A \leq 1$ ) wurde nach den von Julg <sup>6</sup> angegebenen Formeln

$$A = A_1 \cdot A_2$$

$$A_1 = 1 - (225/n) \sum_{(rs)} (1 - d_{rs}/\bar{d})^2$$

$$A_2 = \prod_{(ij)} [1 - (g_{ij}/d_{ij})^2]$$

ausgewertet, wobei  $A_1$  den Bindungsausgleich und  $A_2$  den Ladungsausgleich beschreiben. Wir verwenden in der Folge diesen Aromatizitätsindex auch für acyclische Systeme.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

Die Rechnungen wurden für die 30 in Tab. 1 angeführten alternierenden und nichtalternierenden Kohlenwasserstoffe (1 bis 30), welche verschiedenen Klassen angehören, und für die sechs in Abb. 1 angegebenen Heteroverbindungen (31 bis 36) ausge-

\* Institut für Organische Chemie, Bulgarische Akademie der Wissenschaften, BG 1113 Sofia, Bulgarien.

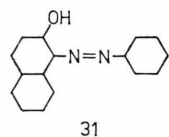
\*\* Chemische Fakultät, Universität Sofia, BG 1024 Sofia, Bulgarien.

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

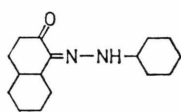


Tab. 1. Untersuchte Kohlenwasserstoffe

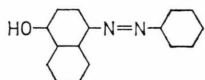
1 Azulen	15 Fluoren
2 5:6-Benzazulen	16 Tetracen
3 Cyclopenta-[c,d]-azulen	17 Anthracen
4 Cyclopenta-[e,f]-heptalen	18 Phenanthren
5 Bicyclo-[7.5,0]-tetra-decaheptaen	19 Naphthalin
6 Natrium Indenid	20 Bis(styryl)-Benzol
7 Azuleno-[5,6,7-cd]-phenalen	21 Stilben
8 Coronen	22 Diphenyl
9 1:2-Benzanthracen	23 Styrol
10 Pyren	24 $\beta$ -Karotin
11 1:12-Benzperylen	25 1:3:5:7:9-Decapentaen
12 3:4-Benzpyren	26 Heptalen
13 Diphenylen	27 1:3:5:7-Octatetraen
14 Perylen	28 1:3:5-Hexatrien
	29 1:3-Butadien
	30 Benzol



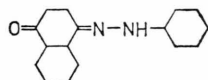
31



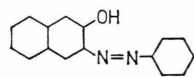
32



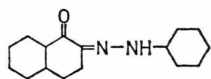
33



34



35



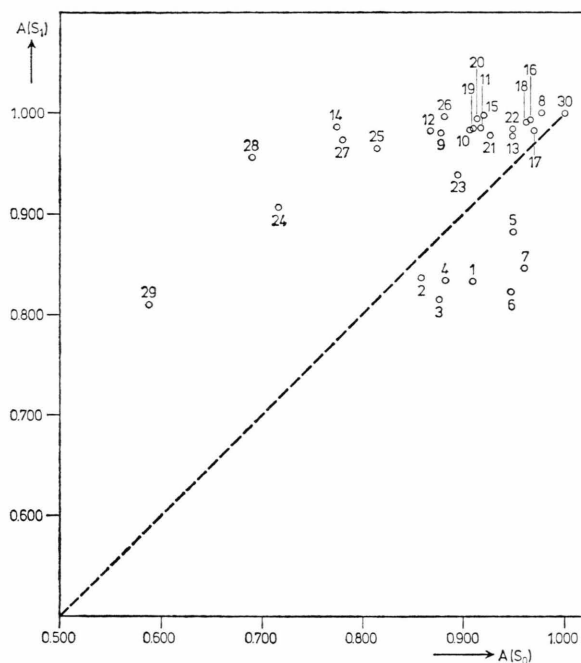
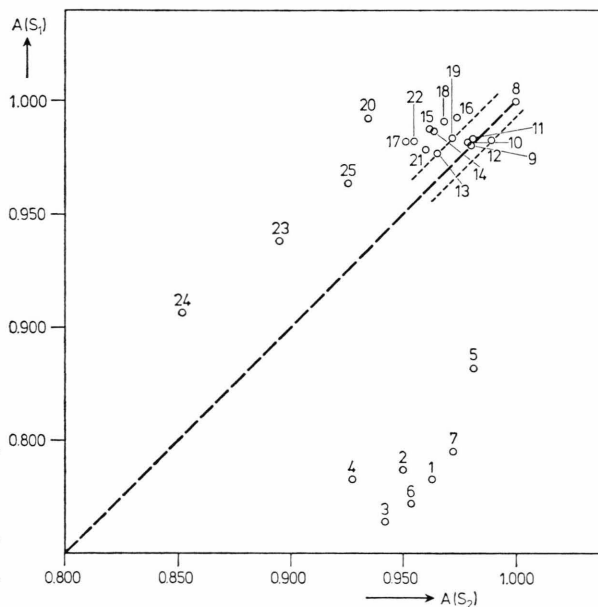
36

Abb. 1. Untersuchte Azoverbindungen (Erläuterungen siehe im Text).

führt. In Abb. 2 sind die Julg-Indices für den  $S_0$ - und den  $S_1$ -Zustand der Verbindungen **1** bis **30** gegeneinander aufgetragen, während Abb. 3 die analoge Auftragung für  $S_1$ - und  $S_2$ -Zustände wiedergibt.

Die Elektronendelokalisierung ändert sich sehr stark mit der Anregung auch in Molekülen, die im Grundzustand als aromatisch gelten (z. B. **7**, **14** u. a.).

Aus Abb. 2 ist ersichtlich, daß ein Übergang vom  $S_0$ - zum  $S_1$ -Zustand bei den alternierenden Verbindungen (Polyene, Aromaten und Diarylpolyene) immer mit einer Zunahme der Elektronendelokalisierung verbunden ist. Dagegen nimmt in nichtalternierenden Molekülen die Delokalisierung mit dem

Abb. 2. Julg-Indices für den  $S_0$ - und den  $S_1$ -Zustand.Abb. 3. Julg-Indices für den  $S_1$ - und den  $S_2$ -Zustand.

$S_0 - S_1$ -Übergang stark ab. Bei den  $S_0 - S_2$ -Übergängen nimmt in allen untersuchten nichtalternierenden Systemen die Delokalisierung stark zu, während sich die alternierenden Systeme regellos verhalten.

Die angeregten Zustände lassen sich in zwei Gruppen einteilen: Angeregte Zustände mit starker und solche mit schwacher Elektronendelokalisierung. Es ist natürlich sehr schwierig, eine exakte Grenze zwischen diesen beiden Gruppen zu ziehen, aber wir würden annehmen, daß sie in etwa bei  $A \approx 0.9$  liegt. Ein Vergleich unserer Ergebnisse mit den in der Literatur vorhandenen Fluoreszenzmessungen zeigt, daß in der Regel Zustände mit einem hohen Delokalisierungsgrad fluoreszieren. Wir glauben, daß auch umgekehrt von der Tatsache der beobachteten Fluoreszenz auf einen hohen Delokalisierungsgrad des fluoreszierenden Zustandes geschlossen werden darf; die in der Arbeit <sup>7</sup> angeführten, hier nicht näher untersuchten Beispiele, stützen zumindest qualitativ diese Annahme. Es scheint also ein hoher Delokalisierungsgrad eine notwendige Voraussetzung für die Fluoreszenzfähigkeit eines angeregten Zustandes zu sein. Da die Quantenausbeuten der Fluoreszenz auch von anderen Faktoren (z. B. Geometrieänderungen, Energiegaps, Franck-Condon-Faktoren u. a. m.) abhängen, kann ein hoher Delokalisierungsgrad keine hinreichende Voraussetzung für die Fluoreszenz sein. So sind z. B. die  $S_1$ -Zustände von Diphenylen (**13**) und Oktatetraen (**27**) durch einen hohen Delokalisierungsgrad ( $A = 0,95$ ) charakterisiert; das Ausbleiben der Fluoreszenz führen wir auf die starke Geometrieänderung, welche strahlungslose Desaktivierungsprozesse begünstigt, zurück.

Die Gegenüberstellung der Delokalisierungsparameter  $A$  der  $S_1$ - und  $S_2$ -Zustände (Abb. 3) ermöglicht eine Einteilung der untersuchten Kohlenwasserstoffe in drei Gruppen

Gruppe I:  $A(S_1) < A(S_2)$ . Zu dieser Gruppe gehören alle nichtalternierenden Verbindungen **1** bis **7**.

Gruppe II:  $A(S_1) \approx A(S_2)$ . Hierzu gehören: **8** bis **13** und **19**.

Gruppe III:  $A(S_1) > A(S_2)$ . Hierzu gehören **14** bis **18** und **20** bis **25**.

Geht man von dem oben diskutierten Zusammenhang zwischen Delokalisierungsgrad und Fluoreszenzfähigkeit eines angeregten Zustandes aus, sollte man erwarten, daß derjenige Zustand, welcher einen höheren Delokalisierungsgrad besitzt, eher fluoresziert als einer von niedrigerem Delokalisierungsgrad. Es ist also zu erwarten, daß die Verbindungen der Gruppe I bevorzugt oder ausschließlich  $S_2$ -Fluoreszenz, die der Gruppe III bevorzugt oder aus-

schließlich  $S_1$ -Fluoreszenz und die der Gruppe II Dualfluoreszenz zeigen. Abgesehen von **5** und **6**, für welche keine Fluoreszenzdaten verfügbar sind, fluoreszieren in der Tat alle Verbindungen der Gruppe I aus dem  $S_2$ -Zustand <sup>11-13</sup>, während alle Verbindungen der Gruppe II (ausgenommen **13**) Dualfluoreszenz <sup>14-16</sup> zeigen. Damit werden die bereits früher <sup>7</sup> aus den Änderungen der Elektronenstruktur bezüglich der  $S_1$ -,  $S_2$ - und Dualfluoreszenz gezogenen Schlüsse bestätigt und objektiviert.

Um zu prüfen, ob die oben diskutierten Ergebnisse auf Heteromoleküle übertragbar seien, wurden die gleichen Rechnungen für die in Abb. 1 angegebenen 6 isomeren Verbindungen **31** bis **36** (drei Tautomeren-Paare) ausgeführt. Es ist bekannt, daß Azofarbstoffe im allgemeinen fluoreszenzunfähig sind, ihre o- und p-Hydroxyderivate aber gut fluoreszieren. Die Fluoreszenz ist aber nicht der Azoform, sondern den entsprechenden tautomeren Chinonhydrazonformen zugeschrieben <sup>17</sup>.

In Tab. 2 sind die Delokalisierungsgrade  $A$  für den  $S_0$ - und  $S_1$ -Zustand dieser Verbindungen angegeben.

Tab. 2. Julg-Indices für die untersuchten Azoverbindungen.

Verbindung	Julg Index — A	
	$S_0$ -Zustand	$S_1$ -Zustand
31	0.436	0.378
32	0.439	0.664
33	0.447	0.397
34	0.406	0.563
35	0.432	0.352
36	0.441	0.600

Die Anregung bewirkt bei den Azo-Formen (**31**, **33** und **35**) eine Abnahme und bei den Chinonhydrazonformen (**32**, **34** und **36**) eine Zunahme des Delokalisierungsgrades. Man sieht, daß  $A(S_1)$  bei den Chinonhydrazonen etwa doppelt so groß wie bei den entsprechenden tautomeren Azoverbindungen ist. Die Fluoreszenz der Chinonhydrazonform steht in Übereinstimmung mit den entwickelten Vorstellungen.

### Zusammenfassung

Das Fluoreszenzverhalten läßt sich mit der Elektronendelokalisierung charakterisieren, und zwar besitzt derjenige angeregte Singulett-Zustand größere

Fluoreszenzfähigkeit, in dem die Delokalisierung der Elektronen größer ist. Der Julg'sche Aromatizitätsparameter ist für die Beschreibung der Delokali-

sierung in diesem Zusammenhang geeignet; er kann auch bei nichtaromatischen Systemen angewandt werden.

- <sup>1</sup> N. C. Baird u. R. West, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 4427 [1971].
- <sup>2</sup> N. C. Baird, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 4941 [1972].
- <sup>3</sup> A. Julg u. P. François, Theor. Chim. Acta (Berlin) **7**, 249 [1967].
- <sup>4</sup> C. Trindle, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 219 [1969].
- <sup>5</sup> J. Krusowski u. T. M. Krygowski, Tetrahedron Lett. **4**, 319 [1970].
- <sup>6</sup> A. Julg, The Jerusalem Symposia on Quantum Chemistry and Biochemistry, Vol. III, Edt. by E. Bergmann and B. Pullman, The Israel Academy of Sciences and Humanities, Jerusalem 1971, p. 383.
- <sup>7</sup> F. Fratev, Z. Naturforsch. **30 a**, 1691 [1975].
- <sup>8</sup> F. Fratev, G. Hiebaum u. A. Gochev, J. Mol. Structure **23**, 437 [1974].
- <sup>9</sup> F. Fratev, G. Hiebaum u. A. Gochev, Izv. Otd. Khim. Nauki, Bulg. Akad. Nauk **6**, 769 [1973].
- <sup>10</sup> G. Olbrich u. F. Fratev, in Vorbereitung.
- <sup>11</sup> G. Viswanath u. M. Kasha, J. Chem. Phys. **24**, 574 [1956].
- <sup>12</sup> R. Dhirga u. M. Poole, J. Chem. Phys. **48**, 4829 [1968].
- <sup>13</sup> A. R. Holzwarth, K. R. Naqvi u. U. P. Wild, Kurzreferate, Tagung der Fachgruppe Photochemie, GDCh, Göttingen, 18./19. November 1976.
- <sup>14</sup> A. Nakajima, Chem. Phys. Lett. **21**, 200 [1973].
- <sup>15</sup> G. E. Easterly, L. G. Christophorou, R. P. Blaunstein u. J. G. Carter, Chem. Phys. Lett. **6**, 579 [1970].
- <sup>16</sup> W. R. Dawson u. J. L. Kropp, J. Phys. Chem. **73**, 1752 [1969].
- <sup>17</sup> R. N. Nurmhametov, Absorption und Linienessenz aromatischer Verbindungen, Verlag „Chemie“, Moskau 1971, S. 194 (russ.).