

Versuche zur Berechnung der Fluoreszenzspektren organischer Farbstoffe

Walter Fabian

Institut für Organische Chemie der Universität Graz,
Abteilung für Spektroskopie und Theoretische Chemie, Graz, Österreich

Z. Naturforsch. **35a**, 428–430 (1980); eingegangen am 13. Februar 1980

Attempts to Calculate the Fluorescence Spectra of Organic dyes

Within the scope of the PPP-approximation a β -variation procedure is used to calculate the fluorescence spectra of some organic dyes and to estimate geometry changes upon excitation into the fluorescent state.

Einleitung

Pyronokondensierte Derivate des Pyridon-2 und Chinolon-2, wie zum Beispiel 2,5-Dioxo-5,6-dihydro-2H-pyran-3-carbonsäureethylester (**1**) und 2,5-Dioxo-5,6-dihydro-2H-pyran-3-carbonsäureethylester (**2**) sowie benzo- und pyronokondensierte Derivate des Cumamins, wie zum Beispiel 8-Hydroxy-2H-naphtho[1,2-b]pyran-2-on (**3**), 9-Hydroxy-3H-naphtho[2,1-b]pyran-3-on (**4**), 8-Hydroxy-2H,5H-pyran-3,2-c] [1]-benzopyran-2,5-dion (**5**) und 2,5-Dioxo-8-hydroxy-2H,5H-pyran-3,2-c] [1]-benzopyran-3-carbonsäureethylester (**6**), zeichnen sich durch ihre ausgeprägte Fluoreszenzfähigkeit aus [1, 2], die die angeführten Verbindungen als potentielle optische Aufheller [1] oder Laserfarbstoffe [2] interessant erscheinen lässt.

Im folgenden soll versucht werden, die Fluoreszenzspektren der erwähnten Verbindungen mit Hilfe quantenmechanischer Verfahren vorausberechnen.

Rechenverfahren

Die Berechnung der $S_1 \rightarrow S_0$ -Übergangsenergien erfolgte unter Verwendung des Pariser-Parr-Pople-Verfahrens [3–5] nach der von F. Fratev entwickelten Methode [6–8].

Bei diesem Verfahren erfolgt eine Abschätzung der Geometrie des angeregten Zustandes mit Hilfe einer Bindungsordnung-Bindungslänge-Beziehung der Form [9]

$$R_{ij}^* = a - b \cdot P_{ij}^*. \quad (1)$$

Die Abstandsabhängigkeit des Resonanzintegrals

Sonderdruckanforderungen an Dr. Walter Fabian, Institut für Organische Chemie, Universität Graz, Heinrichstr. 28, A-8010 Graz, Österreich.

β_{ij} ist durch

$$\beta_{ij}(R) = -k_1 \cdot \exp\{-k_2 \cdot R_{ij}\} \quad (2)$$

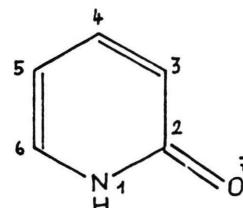
gegeben [10]. Dieser damit erhaltene β_{ij} -Wert dient als Eingabeparameter für den nächsten Iterationsschritt, wobei als Konvergenzkriterium die Anregungsenergie herangezogen wurde [11]. Die für die einzelnen Bindungstypen verwendeten Konstanten k_1 , k_2 , a und b sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Tab. 1. Für die einzelnen Bindungstypen verwendete Konstanten.

Bindungs- typ	k_1	k_2	a [11]	b [11]
C–C	1157,0	4,431	1,517	0,18
C–N	466,728	3,98	1,451	0,18
C–O	21,149	1,747	1,410	0,18

Tab. 2. Experimentelle [12] und berechnete Bindungslängen (in pm) von Pyridon-2 (bzgl. der Numerierung vgl. untenstehendes Formelbild).

Bindung	exp.	MINDO/3	PPP
1–2	140,0	139,9	134,6
1–6	133,5	136,4	137,9
2–3	144,0	146,6	146,3
2–7	128,0	122,0	128,5
3–4	133,0	137,5	135,5
4–5	142,0	143,8	144,9
5–6	137,0	137,7	136,4



0340-4811 / 80 / 0400-0428 \$ 01.00/0. — Please order a reprint rather than making your own copy.



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.

Zur Überprüfung der Aussagekraft des verwendeten Verfahrens wurde am Beispiel des Pyridon-2 eine β -Variation für den Grundzustand durchgeführt und die mit Hilfe der Beziehung (1) berechneten Bindungslängen mit den experimentellen Werten [12] wie auch mit MINDO/3-Daten verglichen (siehe Tabelle 2).

Die gute Übereinstimmung der nach (1) berechneten Geometrie sowohl mit den experimentellen Daten wie auch mit den nach der MINDO/3-Methode erhaltenen Ergebnissen lässt das erwähnte Verfahren als durchaus geeignet hinsichtlich der gestellten Zielsetzung erscheinen.

Rechenergebnisse und Diskussion

In Tab. 3 sind die nach dem beschriebenen Verfahren berechneten Fluoreszenzspektren wie auch langwelligsten Absorptionsbanden den entsprechenden experimentellen Werten der untersuchten Verbindungen gegenübergestellt. Als Vergleich sind auch die Daten von 7-Hydroxycumarin (7) angeführt.

Wie aus dieser Zusammenstellung ersichtlich, gestattet es dieses relativ einfache Verfahren, die Fluoreszenzspektren auch kompliziert gebauter organischer Verbindungen in den meisten Fällen mit zufriedenstellender Genauigkeit vorausberechnen. Des Weiteren ermöglicht die Beziehung (1) eine Abschätzung der mit der Anregung in den S_1 -Zustand verbundenen Geometrieveränderung. Als Beispiel sind in Abb. 1 die damit berechneten Bindungslängen der Verbindungen **1** und **3** in Grund- und erstem angeregten Zustand dargestellt.

Charakteristisch für alle pyronokondensierte Derivate (**1**, **2**, **5**, **6**) ist die deutliche Abnahme des Doppelbindungscharakters der zentralen Bindung

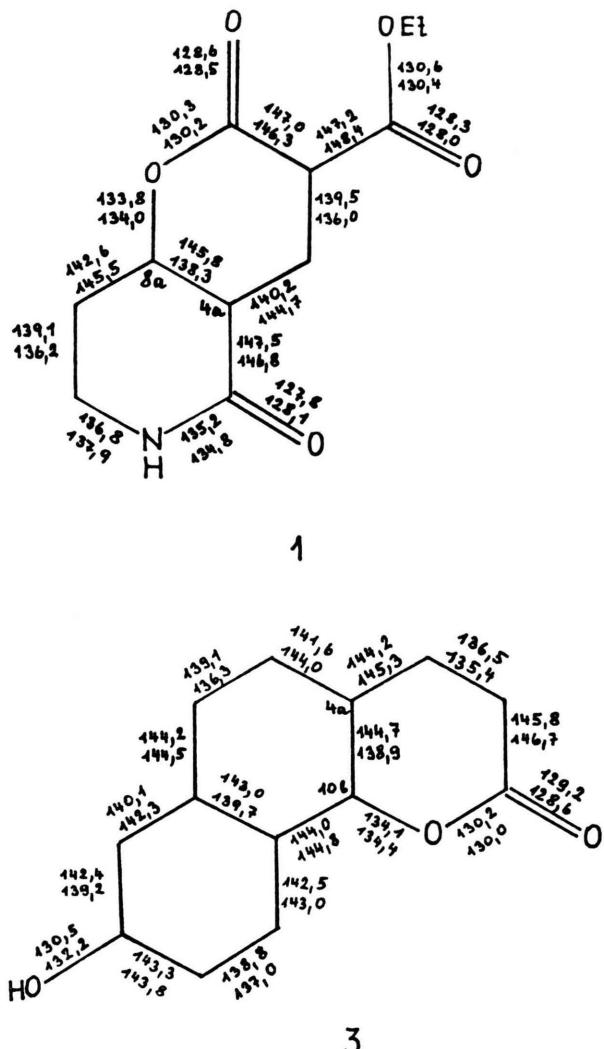


Abb. 1. Berechnete Bindungslängen der Verbindungen **1** und **3** in Grund- (untere Zahlen) und erstem angeregten Zustand (obere Zahlen) in pm.

Tab. 3. Berechnete und experimentelle^a Absorptions- und Fluoreszenzbanden (in cm^{-1}).

Verbin-	$\tilde{\nu}_{\text{Abs}}^{\text{ber}}$	$\tilde{\nu}_{\text{Abs}}^{\text{gef}}$	$\tilde{\nu}_{\text{Fl}}^{\text{ber}}$	$\tilde{\nu}_{\text{Fl}}^{\text{gef}}$
1	25,4	26,2	23,2	23,0
2	26,6	26,0	23,8	22,5
3	28,3	28,0	25,7	23,1
4	27,9	27,0	25,7	22,8
5	26,9	29,4	23,8	23,8
6	26,0	25,4	23,2	22,5
7	29,9	30,9 [13]	25,4	25,5 (14)

^a Die experimentellen Daten der Verbindungen **1** und **2** sind [1], die der Verbindung **3**–**6** [2] entnommen.

(4 a – 8 a bei Verbindung **1**), während bei den Verbindungen **3** und **4** diese Bindung weitgehend unbeeinflusst bleibt. Im Gegensatz dazu erfährt im Falle dieser beiden Verbindungen die 4 a – 10 b-Bindung von **3** bzw. die analoge Bindung von **4** im S_1 -Zustand eine starke Aufweitung, die hier als die charakteristische Geometrieveränderung anzusehen ist.

Experimentelles

Die Durchführung der Berechnungen erfolgte im Rechenzentrum Graz auf einer UNIVAC 1100/81.

- [1] H. W. Schmidt u. H. Junek, *Mh. Chem.* **109**, 1075 (1978).
- [2] O. S. Wolfbeis, *Mh. Chem.* **109**, 1413 (1978).
- [3] R. Pariser u. R. G. Parr, *J. Chem. Phys.* **21**, 466 (1953).
- [4] J. A. Pople, *Trans. Faraday Soc.* **49**, 1375 (1953).
- [5] E. Weltin, J.-P. Weber u. E. Heilbronner, *Theor. Chim. Acta* **2**, 114 (1964).
- [6] F. Fratev, *J. Mol. Struct.* **30**, 217 (1976).
- [7] F. Fratev, G. Hiebaum u. A. Gochev, *J. Mol. Struct.* **23**, 437 (1974).
- [8] F. Fratev, *Z. Naturforsch.* **30a**, 1691 (1975).
- [9] H. C. Longuet-Higgins u. L. Salem, *Proc. Roy. Soc. A* **251**, 172 (1959).
- [10] R. Pariser u. R. G. Parr, *J. Chem. Phys.* **21**, 767 (1953).
- [11] A. Mehlhorn, B. Schwenzer u. K. Schwetlick, *Tetrahedron* **33**, 1483 (1977).
- [12] Interatomic Distances, Special Publications **11**, Chemical Society, London 1958.
- [13] D. G. Crosby u. R. V. Berthold, *Anal. Biochem.* **4**, 349 (1962).
- [14] O. S. Wolfbeis u. G. Uray, *Mh. Chem.* **109**, 123 (1978).