

Zur Korrelation von 0-0-Übergängen, Absorptions- und Fluoreszenzmaxima mit σ -Hammett-Konstanten

O. E. Polansky

Institut für Strahlenchemie im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung

und

F. Fratev und P. Nikolov

Bulgarische Akademie der Wissenschaften, Institut für Organische Chemie, Sofia 1113, Bulgarien

Z. Naturforsch. **36a**, 197–202 (1981); received December 15, 1980

The correlation of the 0-0-transitions and the maxima of absorption and fluorescence with the σ -Hammett constants.

The correlation of the 0-0-transitions and the maxima of absorption and fluorescence with the σ -Hammett constants lead to conclusions concerning the changes in the gap of the state involved and their curvatures due to substitution. The formalism can be applied also using other LFER parameters than σ -Hammett constants.

1. Einleitung

Das Studium der intramolekularen Wechselwirkungen zwischen Substituenten X und dem Molekülrest M des Stammkörpers HM hat eine gewisse Prägung durch die Einführung der σ -Hammettgleichung [1] erfahren, welche erlaubt, den Einfluß der Substituenten auf die Lagen von Gleichgewichten quantitativ zu beschreiben.

$$\lg [K(X)/K(H)] = \rho \sigma_x;$$

darin sind $K(X)$ und $K(H)$ die Gleichgewichtskonstanten von XM bzw. HM, σ_x die für den Substituenten X charakteristische Größe und ρ eine für die betrachtete Reaktion typische Konstante. In der Folge wurden derartige lineare Freie-Energie-Beziehungen (LFER = Linear Free Energy Relationships) bei fast allen Meßgrößen aufgefunden; eine Übersicht hierüber geben [2] bis [5].

Die Situation bei den elektronenspektroskopischen Daten weicht auffällig von der allgemeinen ab. So schreibt einerseits Wells diesbezüglich „no real success has been obtained in attempts to correlate this type of spectroscopic data“ [6], während andererseits die Ausnutzung der linearen Korrelation der spektralen Substituentenshifts mit den σ -Hammett-Konstanten zur gezielten Konstruktion von Farbstoffen mit bestimmten spektralen Eigenschaften berichtet wird [7]. Einige Gründe für

dieses unübersichtliche Verhalten werden in [8] diskutiert; in der Literatur der darauffolgenden Jahre finden sich keine darüber hinaus gehenden Ansätze. Wir wollen hier nicht auf die damit im Zusammenhang stehenden Fragen eingehen. Im Gegenteil, wir setzen voraus, daß die von uns betrachteten Elektronenzustände einer LFER unterliegen und wollen zeigen, welche Rückschlüsse aus der Korrelation der Absorptions- und Fluoreszenzmaxima sowie der 0-0-Übergänge mit den σ -Hammett-Konstanten gezogen werden können. Die ausschließliche Benutzung von σ -Hammett-Konstanten ist keine echte Einschränkung: der Formalismus ist auf andere Substituentenkonstanten der LFER direkt übertragbar und kann auch ohne Schwierigkeit für die „dual substituent parameter equation“ [9] adaptiert werden.

2. Verfahren

Zur formalen Beschreibung von Substituenteneinflüssen in LFER steht eine Methode [10] zu Verfügung, die charakterisiert ist durch:

1. Die Einflüsse der Substituenten X, Y, ... auf die Meßgröße wird durch kontinuierlich gedachte Variable X, Y, ... beschrieben, welche für bestimmte Substituenten charakteristische Werte, z. B. die σ -Hammett-Konstanten σ_x , σ_y , ... annehmen.
2. Die Meßgröße selbst wird als Taylor-Reihe in diesen Variablen am Ort der unsubstituierten

Reprint requests to Prof. Dr. O. E. Polansky, Institut für Strahlenchemie im Max-Planck-Institut f. Kohlenforschung, Stiftstraße 34–36, 4330 Mülheim a. d. Ruhr.

0340-4811 / 81 / 0200-0197 \$ 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 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.

Verbindung (HM; d.h.: $X=Y=\dots=H$) entwickelt; in der Regel wird sie nach dem Glied erster Ordnung abgebrochen.

Ohne Verlust auf Allgemeinheit beschränken wir uns einfachheitshalber in der Folge auf die Betrachtung monosubstituierter Verbindungen (XM).

3. 0-0-Übergänge

Wendet man dieses Verfahren auf das Null-Schwingungsniveau E_n^0 des n -ten Elektronenzustandes an, so erhält man

$$E_n^0(X) = E_n^0(H) + \left(\frac{\partial E_n^0}{\partial X} \right)_H X, \quad (1)$$

worin sich $E_n^0(X)$ auf XM, $E_n^0(H)$ und der Differentialquotient auf HM beziehen. Für den 0-0-Übergang zwischen Grundzustand und ersten angeregten Zustand ergibt sich hieraus:

$$h\nu_X^{00} = h\nu_H^{00} + \left[\left(\frac{\partial E_1^0}{\partial X} \right)_H - \left(\frac{\partial E_0^0}{\partial X} \right)_H \right] X. \quad (2)$$

Definiert man die spektrale Substituentenshift durch

$$\Delta\nu_X^{00} = \nu_X^{00} - \nu_H^{00},$$

so erhält man hierfür

$$\Delta\nu_X^{00} = \frac{1}{h} \left[\left(\frac{\partial E_1^0}{\partial X} \right)_H - \left(\frac{\partial E_0^0}{\partial X} \right)_H \right] X.$$

Dieser Ausdruck entspricht der LFER

$$\Delta\nu_X^{00} = \varrho_{AE} \sigma_x. \quad (3)$$

Berücksichtigt man, daß σ_x den aktuellen Wert der Variablen X für einen bestimmten Substituenten X darstellt, so erklärt der Vergleich der beiden Gleichungen die Konstante ϱ_{AE} wie folgt:

$$\varrho_{AE} = \frac{1}{h} \left[\left(\frac{\partial E_1^0}{\partial X} \right)_H - \left(\frac{\partial E_0^0}{\partial X} \right)_H \right]. \quad (4)$$

Die partiellen Differentialquotienten in Gl. (4) sind ein Maß für die Empfindlichkeit der betrachteten Zustände gegenüber Substitution; ϱ_{AE} ist ihrer Differenz proportional.

Die Energie E_n^0 des Null-Schwingungsniveau des n -ten Zustandes setzt sich aus der Minimumsenergie E_n und der Null-Schwingungsenergie ε_n zusammen:

$$E_n^0 = E_n + \varepsilon_n,$$

woraus bezüglich des Einflusses des Substituenten X auf E_n^0 folgt:

$$\frac{\partial E_n^0}{\partial X} = \frac{\partial E_n}{\partial X} + \frac{\partial \varepsilon_n}{\partial X}.$$

Wie dieser Ausdruck zeigt, sind in ϱ_{AE} zwei Beiträge zusammengefaßt,

$$\varrho_{AE} = \varrho_{\min} + \varrho_{\text{vib}}, \quad (5)$$

von denen der eine, ϱ_{\min} , auf die durch die Substitution bewirkten Änderungen der Minima der betreffenden Energiehyperflächen $E_n(\mathbf{R})$, der andere, ϱ_{vib} , auf die Änderungen der Nullpunkt-Schwingungsenergien zurück geht. Es ist offensichtlich, daß ϱ_{\min} die Verschiebung der Energiehyperflächen entlang der Energieachse beschreibt

$$\varrho_{\min} = \frac{1}{h} \left[\left(\frac{\partial E_1}{\partial X} \right)_H - \left(\frac{\partial E_0}{\partial X} \right)_H \right], \quad (6)$$

während ϱ_{vib} die Auswirkung der Änderungen in der Steilheit der Potentialmulden auf die Nullpunktschwingungsenergien reflektiert.

4. Absorptions- und Fluoreszenzmaxima

Es ist zu erwarten, daß die auf die Substitution zurückgehenden Änderungen der Krümmung der Energiemulden die Lage der Absorptions- und Fluoreszenzmaxima stärker beeinflussen als die 0-0-Übergänge, wenn die ersteren nicht mit den letzteren zusammenfallen. Es ist daher notwendig, die Änderungen der Energiehyperfläche $E_n(\mathbf{R})$ mit der Substitution zu untersuchen. Falls die unsubstituierte Verbindung (HM) N -Atome und daher $(3N-6)$ innere Freiheitsgrade besitzt, stellt $E_n(\mathbf{R}')$ eine Funktion derjenigen $(3N-6)$ unabhängigen Vektoren dar, welche den inneren Freiheitsgraden entsprechen. \mathbf{R}' bezeichnet den von ihnen aufgebauten Radiusvektor, \mathbf{R}'_n den Radiusvektor des Minimums von $E_n(\mathbf{R}')$.

In den meisten Fällen spielt bei unseren Betrachtungen nur die nähere Umgebung des Energieminimums eine Rolle. In dieser Gegend dürfen wir aber erwarten, daß $E_n(\mathbf{R}')$ hinreichend gut durch eine harmonische Potentialfunktion angenähert werden kann. Eine solche Funktion könnte aus den (in der Punktgruppe des n -ten Zustandes entwickelten) Normalschwingungskordinaten oder aus der Differenz $(\mathbf{R}' - \mathbf{R}'_n)$ konstruiert werden. Der

einfacheren Form wegen bevorzugen wir die letztere Möglichkeit und setzen an:

$$E_n(\mathbf{R}') = E_n + \frac{1}{2} K_n'(\mathbf{R}' - \mathbf{R}_n')^2.$$

Bei der Substitution wird ein H-Atom der unsubstituierten Verbindung durch den Substituenten X ersetzt. Die mit den inneren Freiheitsgraden der beiden Verbindungen korrespondierenden Vektorräume haben einen $(3N-9)$ -dimensionalen Unterraum gemeinsam. Die bisherigen Erfahrungen mit LFER lehren, daß dieser Unterraum für die Beschreibung von LFER ausreicht. Aus diesem Grunde beziehen wir auch unsere Betrachtung auf ihn. Wenn \mathbf{R} und \mathbf{R}_n die Projektionen von \mathbf{R}' und \mathbf{R}_n' auf diesen Unterraum darstellen, erhält man in der verkürzten Basis für die Energiehyperfläche des n -ten Zustandes in der Umgebung des Minimums den folgenden Näherungsausdruck:

$$E_n(\mathbf{R}) = E_n + \frac{1}{2} K_n(\mathbf{R} - \mathbf{R}_n)^2. \quad (7)$$

Darin ist $K_n = \partial^2 E_n(\mathbf{R}) / \partial \mathbf{R}^2$ ein Maß für die Krümmung von $E_n(\mathbf{R})$ am Energieminimum.

Die Konstanten in Gl. (7) beziehen sich auf die unsubstituierte Verbindung (HM); bei Substitution unterliegen sie Änderungen und man erhält für die substituierte Verbindung (XM):

$$E_n(\mathbf{R}|\mathbf{X}) = E_n(\mathbf{X}) + \frac{1}{2} K_n(\mathbf{X})[\mathbf{R} - \mathbf{R}_n(\mathbf{X})]^2.$$

Die Entwicklung von $E_n(\mathbf{R}|\mathbf{X})$ in einer Taylor-Reihe an der Stelle von HM ergibt:

$$E_n(\mathbf{R}|\mathbf{X}) = E_n(\mathbf{R}|\mathbf{H}) + \left(\frac{\partial E_n(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{X}} \right)_{\mathbf{H}} \mathbf{X};$$

darin ist

$$\begin{aligned} \frac{\partial E_n(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{X}} &= \frac{\partial E_n}{\partial \mathbf{X}} + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial K_n}{\partial \mathbf{X}} \right)_{\mathbf{H}} [\mathbf{R} - \mathbf{R}_n(\mathbf{H})]^2 \\ &\quad - K_n[\mathbf{R} - \mathbf{R}_n(\mathbf{H})] \cdot \left(\frac{\partial \mathbf{R}_n}{\partial \mathbf{X}} \right)_{\mathbf{H}}. \end{aligned}$$

In Abb. 1 sind die durch Gl. (7) genäherten Potentialmulden von HM und XM schematisch dargestellt und die Absorptions- bzw. Fluoreszenzübergänge als vertikale Übergänge eingezeichnet. Dabei mußten die Änderungen von $E_0(\mathbf{R})$ und $E_1(\mathbf{R})$ mit der Substitution willkürlich gewählt werden; so wurde in Abb. 1 b der Fall dargestellt, in dem durch die Substitution $E_0(\mathbf{R})$ abgesenkt und flacher, $E_1(\mathbf{R})$ angehoben und steiler wird. Auf die weiteren Betrachtungen hat diese Willkür keinen Einfluß.

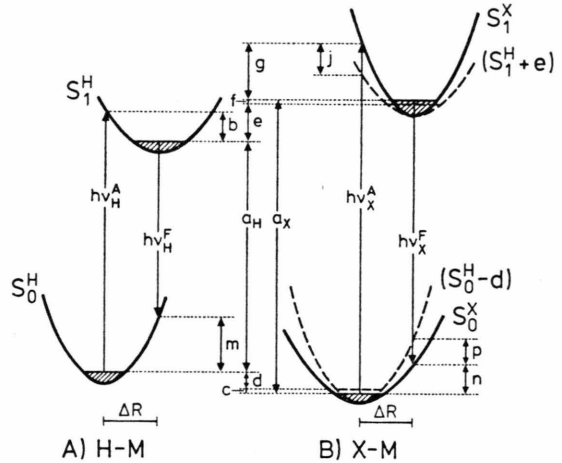


Abb. 1. Absorption und Fluoreszenz in HM und XM. $\nu_{\text{H}}^{\text{A}}$, $\nu_{\text{X}}^{\text{A}}$, $\nu_{\text{H}}^{\text{F}}$, $\nu_{\text{X}}^{\text{F}}$, ... Frequenz der Frank-Condon-Übergänge in Absorption (A) bzw. Fluoreszenz (F) von HM bzw. XM; a_{H} , a_{X} ... 0-0-Übergänge von HM bzw. XM; $b = h\nu_{\text{H}}^{\text{A}} - a_{\text{H}}$; $c = \epsilon_{\text{H}}^0 - \epsilon_{\text{X}}^0$; $d = E_0^0(\text{H}) - E_0^0(\text{X})$; $e = E_1^0(\text{X}) - E_1^0(\text{H})$; $f = \epsilon_{\text{H}}^1 - \epsilon_{\text{H}}^0$; $g = h\nu_{\text{X}}^{\text{A}} - a_{\text{X}}$; $j = (\partial K_1 / \partial X)_{\text{H}} (\Delta R^2 / 2) X$; $m = a_{\text{H}} - h\nu_{\text{H}}^{\text{F}}$; $n = a_{\text{X}} - h\nu_{\text{X}}^{\text{F}}$; $p = (\partial K_0 / \partial X)_{\text{H}} (\Delta R^2 / 2) X$; $\Delta R = |\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_0|$.

Der Absorptionsvorgang ist dadurch charakterisiert, daß er bei $\mathbf{R} = \mathbf{R}_0$ stattfindet. Für seine Energie erhalten wir im Falle von XM aus Gl. (7)

$$h\nu^{\text{A}}(\mathbf{X}) = \{E_1^{\text{X}} + \frac{1}{2} K_1^{\text{X}}(\mathbf{R}_0^{\text{X}} - \mathbf{R}_1^{\text{X}})^2\} - \{E_0^{\text{X}} + \epsilon_0^{\text{X}}\}.$$

Entwickelt man alle von X abhängigen Größen in entsprechenden Taylorreihen, setzt diese in den vorstehenden Ausdruck ein, ordnet dann die Terme nach Potenzen von X und bricht die so erhaltene Reihe nach dem linearen Glied ab, so erhält man

$$\begin{aligned} h\nu^{\text{A}}(\mathbf{X}) &= \{E_1 + \frac{1}{2} K_1(\mathbf{R}_0 - \mathbf{R}_1)^2\} - \{E_0 + \epsilon_0\} \\ &\quad + \left(\frac{\partial E_1}{\partial \mathbf{X}} \right)_{\text{H}} - \left(\frac{\partial E_0}{\partial \mathbf{X}} \right)_{\text{H}} - \left(\frac{\partial \epsilon_0}{\partial \mathbf{X}} \right)_{\text{H}} \\ &\quad + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial K_1}{\partial \mathbf{X}} \right)_{\text{H}} (\mathbf{R}_0 - \mathbf{R}_1)^2 \\ &\quad + K_1(\mathbf{R}_0 - \mathbf{R}_1) \left[\left(\frac{\partial \mathbf{R}_0}{\partial \mathbf{X}} \right)_{\text{H}} - \left(\frac{\partial \mathbf{R}_1}{\partial \mathbf{X}} \right)_{\text{H}} \right] \mathbf{X}. \end{aligned} \quad (8)$$

Darin stellt der zu X^0 gehörende Term $h\nu^{\text{A}}(\text{H})$ dar. Bildet man die Differenz $\Delta\nu^{\text{A}} = \nu^{\text{A}}(\mathbf{X}) - \nu^{\text{A}}(\text{H})$ so folgt unter Berücksichtigung von $E_n^0 = E_n + \epsilon_n$ aus den Gln. (3), (4) und (8)

$$\Delta\nu^{\text{A}} = (\rho_{\Delta E} + \kappa_1) \sigma_x, \quad (9)$$

worin κ_1 gegeben ist durch

$$\kappa_1 = \frac{1}{h} \frac{1}{2} \left(\frac{\partial K_1}{\partial X} \right)_H \cdot (\mathbf{R}_0 - \mathbf{R}_1)^2 - \left(\frac{\partial \varepsilon_1}{\partial X} \right)_H \quad (9a)$$

$$+ K_1 (\mathbf{R}_0 - \mathbf{R}_1) \left[\left(\frac{\partial \mathbf{R}_0}{\partial X} \right)_H - \left(\frac{\partial \mathbf{R}_1}{\partial X} \right)_H \right].$$

In ähnlicher Weise erhält man für den bei $\mathbf{R} = \mathbf{R}_1$ stattfindenden Fluoreszenzvorgang mit $\Delta \nu^F = \nu^F(X) - \nu^F(H)$ den analogen Ausdruck

$$\Delta \nu^F = (\varrho_{AE} - \kappa_0) \sigma_x, \quad (10)$$

worin

$$\kappa_0 = \frac{1}{h} \frac{1}{2} \left(\frac{\partial K_0}{\partial X} \right)_H \cdot (\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_0)^2 - \left(\frac{\partial \varepsilon_0}{\partial X} \right)_H \quad (10a)$$

$$+ K_0 (\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_0) \left[\left(\frac{\partial \mathbf{R}_1}{\partial X} \right)_H - \left(\frac{\partial \mathbf{R}_0}{\partial X} \right)_H \right].$$

In den Ausdrücken (9a) und (10a) für κ_1 bzw. κ_0 treten die Differenzen der Änderungen der Radiusvektoren der Energieminima infolge Substitution auf. In der Regel werden diese Beiträge klein und gleichgerichtet sein; man darf also erwarten, daß ihre Differenz vernachlässigbar ist.

Der zweite Term in den Gln. (9a) und (10a) ist $(\partial \varepsilon_n / \partial X)_H$. Da ε_n den tiefsten Schwingungszustand im harmonischen Potential $K_n(\mathbf{R} - \mathbf{R}_n)^2/2$ darstellt, gilt

$$\varepsilon_n = \frac{h}{4\pi} \sqrt{\frac{K_n}{\mu}};$$

μ steht darin für die reduzierte Masse des fiktiven Schwingers. Man darf annehmen, daß μ sich nur unbedeutend mit der Substitution ändert, d. h. daß praktisch $(\partial \mu / \partial x) = 0$ gilt; unter dieser Voraussetzung erhält man

$$\frac{\partial \varepsilon_n}{\partial X} = \frac{h}{4\pi} \frac{1}{2\sqrt{K_n\mu}} \frac{\partial K_n}{\partial X},$$

so daß man nach Vernachlässigung von $[(\partial \mathbf{R}_1 / \partial X)_H - (\partial \mathbf{R}_0 / \partial X)_H]$ die Gln. (9a) und (10a) auch wie folgt schreiben kann:

$$\kappa_1 = \frac{1}{2} \frac{1}{h} (\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_0)^2 - \frac{1}{4\pi\sqrt{K_1\mu}} \left(\frac{\partial K_1}{\partial X} \right)_H, \quad (9b)$$

$$\kappa_0 = \frac{1}{2} \frac{1}{h} (\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_0)^2 - \frac{1}{4\pi\sqrt{K_0\mu}} \left(\frac{\partial K_0}{\partial X} \right)_H. \quad (10b)$$

Darin sollte der erste Term in der Klammer dominant sein, sofern $|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_0|$ nicht allzu klein ist; letzteres widerspräche aber der zu Beginn dieses Abschnitts gemachten Voraussetzung, daß die Absorptions- bzw. Fluoreszenzmaxima nicht mit den 0-0-Übergängen zusammenfallen. Es darf daher für κ_0 und κ_1 in vergrößernder Weise gesetzt werden

$$\kappa_1 \doteq \frac{1}{2h} (\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_0)^2 \cdot \left(\frac{\partial K_1}{\partial X} \right)_H,$$

$$\kappa_0 \doteq \frac{1}{2h} (\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_0)^2 \cdot \left(\frac{\partial K_0}{\partial X} \right)_H. \quad (11)$$

Wie hieraus folgt, zeigt — falls $\sigma > 0$ — ein positiver Wert für κ_n die Zunahme der Steilheit des Potentials $E_n(\mathbf{R})$, ein negativer Wert dessen Verflachung an.

5. Anwendung auf Meßdaten

Für eine Reihe von Substitutionsderivaten seien die 0-0-Übergänge, Absorptions- und Fluoreszenzmaxima mit den σ -Hammett-Konstanten in befriedigender Weise linear korreliert gemäß:

$$\Delta \nu^{00} = \varrho_{00} \sigma_x, \quad \Delta \nu^A = \varrho_A \sigma_x, \quad \Delta \nu^F = \varrho_F \sigma_x.$$

Darin sind $\varrho_{00} = \varrho_{AE}$, $\varrho_A = \varrho_{AE} + \kappa_1$, $\varrho_F = \varrho_{AE} - \kappa_0$. Entsprechend den Gln. (9), (10), (11) und (4) zeigen an ($\sigma > 0$):

$$(\varrho_A - \varrho_{00}) \geq 0 \dots \frac{\text{Zunahme}}{\text{Abnahme}}$$

der Steilheit von $E_1(\mathbf{R})$,

$$(\varrho_{00} - \varrho_F) \geq 0 \dots \frac{\text{Zunahme}}{\text{Abnahme}}$$

der Steilheit von $E_0(\mathbf{R})$,

$$\varrho_{00} \geq 0 \dots \frac{\text{Vergrößerung}}{\text{Verkleinerung}}$$

des Gaps zwischen E_1^0 und E_0^0

infolge Substitution; im Bereich $\sigma < 0$ gilt das Umgekehrte.

In der vorangehenden Mitteilung [11] haben wir diesen Formalismus auf Farbstoffe der Phenylazopyrazolen-Reihe angewandt (siehe auch Nr. 4 in Tabelle 1). Der Literatur haben wir drei weitere Beispiele entnommen u. zw.:

1. Benzolderivate [12], Lösungsmittel: Cyclohexan; Tab. 1, Nr. 1; Abbildung 2.

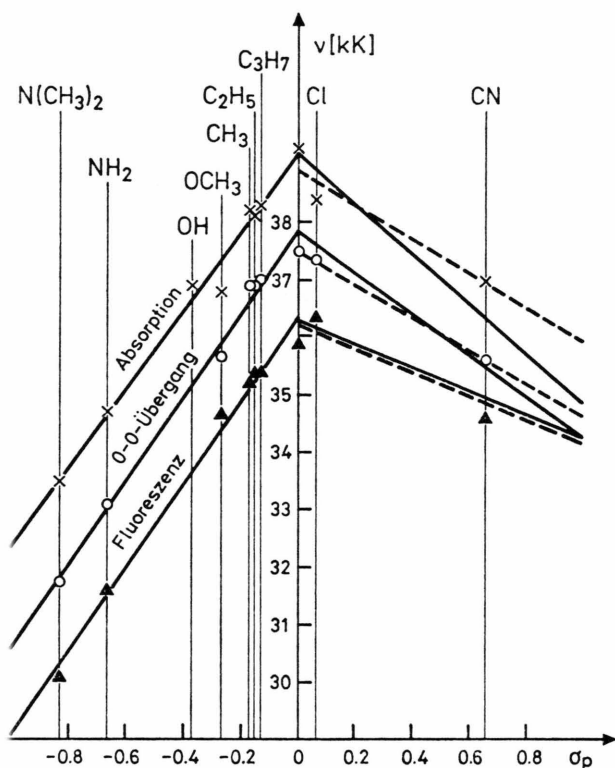


Abb. 2. Korrelation der 0-0-Übergänge, Absorptions- und Fluoreszenzmaxima von monosubstituierten Benzolen [12] mit σ -Hammett-Konstanten.

2. 2-Phenyl-5-(p-X-phenyl)-oxazole [13], Lösungsmittel: Toluol; Tab. 1, Nr. 2; Abbildung 3.
3. 2-(p-X-Phenyl)-5-phenyl-oxazole [13], Lösungsmittel: Toluol; Tab. 1, Nr. 3; Abbildung 4.

Alle vier Beispiele zeigen, daß die Korrelation in zwei Gerade, je eine für $\sigma_x < 0$ bzw. $\sigma_x > 0$, zerfällt; lediglich in dem von uns untersuchten Beispiel korrelieren die Fluoreszenzmaxima im ganzen Bereich der σ -Konstanten auf einer einzigen Geraden (siehe Abb. 3 in [11]). In Tab. 1 sind die den Korrelationen entnommenen Werte für ρ_{00} , κ_0 und κ_1 zusammengestellt. Das zur Verfügung stehende Material reicht nicht für allgemeine Aussagen; nichtsdestoweniger fällt auf, daß in allen vier Beispielen Substitution das Gap verringert. Ein derartiges Verhalten ist nach Heilbronner [14] für aromatische Kohlenwasserstoffe allgemein zu erwarten, wenn der M-Effekt den I-Effekt des Substituenten überwiegt.

In den Reihen der Oxazolderivate (Nr. 2 und 3 in Tab. 1) wurden für $\sigma > 0$ die Literaturdaten

Tab. 1. Korrelationskonstanten.

No	σ	ρ_{00}	κ_0	κ_1	Lit.
1	$\sigma < 0$	+ 7.23	- 0.04	- 0.38	[12]
	$\sigma > 0$	- 3.56	- 1.43	- 0.74	
2	$\sigma < 0$	+ 4.34	+ 0.39	- 1.06	[13]
	$\sigma > 0$	- 6.00	+ 2.18	+ 0.75	
3	$\sigma < 0$	+ 3.55	+ 0.33	+ 0.86	[13]
	$\sigma > 0$	- 4.5	- 0.05	- 1.35	
4	$\sigma < 0$	+ 1.95	+ 3.05	+ 2.95	[11]
	$\sigma > 0$	- 0.5	+ 0.6	+ 0.3	

einmal unabhängig korreliert (gestrichelte Linien in Abb. 3 und 4), ein zweites Mal mit der Nebenbedingung, daß sich die Korrelationsgerade (ausge-

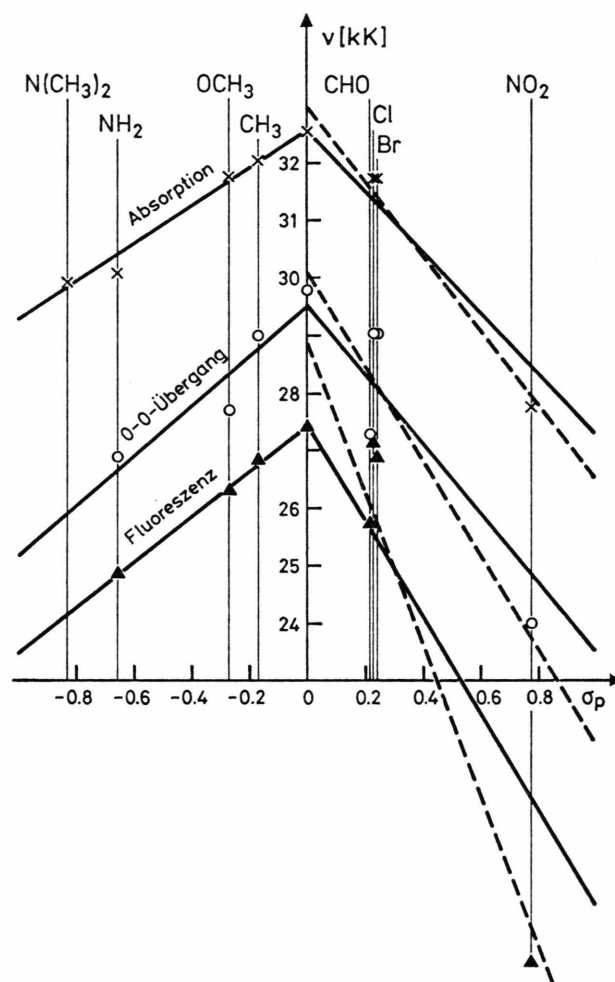


Abb. 3. Korrelation der 0-0-Übergänge, Absorptions- und Fluoreszenzmaxima von p'-substituierten 2,5-Diphenyloxazolen [13] mit σ -Hammett-Konstanten.

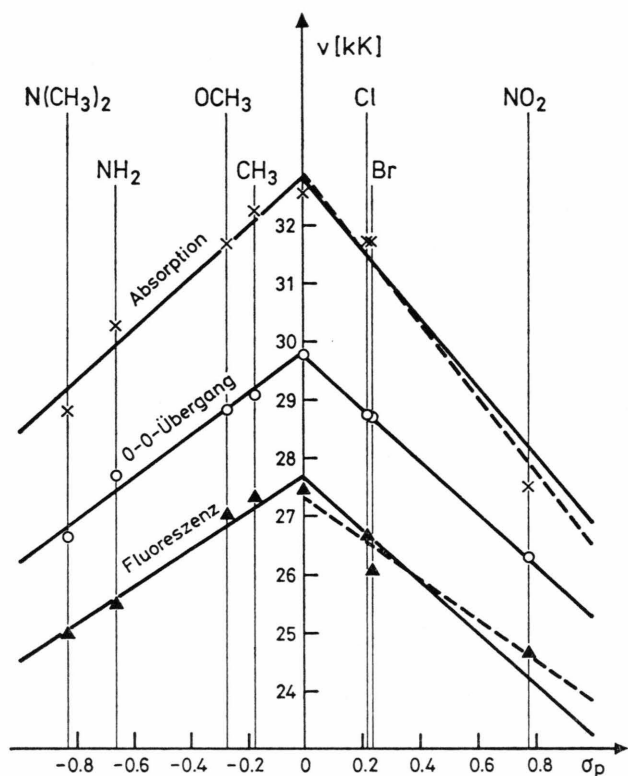


Abb. 4. Korrelation der 0-0-Übergänge, Absorptions- und Fluoreszenzmaxima von p-substituierten 2,5-Diphenyloxazolen [13] mit σ -Hammett-Konstanten.

zogene Linie in Abb. 3 und 4) mit der für $\sigma < 0$ erhaltenen bei $\sigma = 0$ schneide. Die beiden Korrelationsgeraden weichen bei Nr. 2 (Abb. 3) stark voneinander ab, fallen bei Nr. 3 (Abb. 4) aber zusammen. Von den Grenzstrukturen der Verbindungen der beiden Reihen machen die beiden folgenden besonders deutlich, daß die Elektronenstruktur der Oxazole der Reihe Nr. 2 durch elektronenziehende Substituenten stärker gestört wird als die der

Oxazole der Reihe Nr. 3.



Möglicherweise erklärt dies die starke Divergenz der beiden Geradenscharen in Abbildung 3.

6. Zusammenfassung — Diskussion

Es wurde gezeigt, die Korrelation von 0-0-Übergängen, Absorptions- und Fluoreszenzmaxima von Substitutionsderivaten eines Stammkörpers mit σ -Hammett-Konstanten erlaubt Rückschlüsse auf die durch die Substitution bewirkten Änderungen (1) des Energieabstandes zwischen den beiden Zuständen des Elektronenüberganges und (2) der Steilheit (Bindungsfestigkeit) ihrer Potentialmulden.

Auf die Änderungen in der Bindungsfestigkeit der Potentialmulden kann auch dann geschlossen werden, wenn die Spektren keine Feinstruktur zeigen. Stehen Feinstrukturdaten zur Verfügung, kann die Analyse verfeinert werden.

Unseres Wissens hat sich mit der Korrelation der durch Substitution bewirkten Änderungen der Potentialflächen mit den σ -Hammett-Konstanten bisher nur King [15] und zwar im Zusammenhang mit der strahlungslosen Desaktivierung des lumineszierenden Zustandes befaßt.

Die Zusammenarbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft, Bonn, und die Bulgarische Akademie der Wissenschaften, Sofia, ermöglicht; wir danken beiden Institutionen. Außerdem danken wir Herrn Dr. V. Bachler und Frl. B. Aldenhoff für deren Unterstützung bei der Durchsicht der umfangreichen Literatur und Herrn Dr. P. Potzinger für hilfreiche Diskussionen.

- [1] L. P. Hammett, *J. Amer. Chem. Soc.* **59**, 96 (1937); *Trans. Faraday Soc.* **34**, 156 (1938).
- [2] J. E. Leffler and E. Grunwald, *Rates and Equilibria of Organic Reactions*, John Wiley, New York 1963.
- [3] J. A. Zdanov und V. I. Minkin, *Korrelationsanalysen in der Organischen Chemie* (Russ.) Universität Rostov, 1966.
- [4] P. R. Wells, *Linear Free Energy Relationships*, Academic Press, London 1968.
- [5] N. B. Chapman and J. Shorter (Eds.), *Advances in Linear Free Energy Relationships*, Plenum Press, London 1972.
- [6] P. R. Wells, [4], S. 104.
- [7] L. M. Yagupolskii und L. Z. Gandel'sman, *Zh. Obshch. Khim.* **35**, 1252 (1965), (Russ.), referiert in *Chem. Abstr.* **63**, 15011h (1965).
- [8] A. R. Katritzky und R. D. Topsom in [5], S. 119 ff.
- [9] S. Ehrenson, R. T. C. Brownlee, and R. W. Taft, *Progr. Phys. Org. Chem.* **10**, 1 (1973).
- [10] J. E. Leffler und E. Grunwald in [2], S. 139–146.
- [11] P. Nikolov, F. Fratev, St. Stoyanov, and O. E. Polansky, voranstehende Arbeit.
- [12] I. B. Berlmann, *Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules*, Academic Press, New York 1965.
- [13] L. R. Snagostenko, L. I. Bogdanova, and V. I. Grigor'eva in: *Szintillatoren und Organische Lumineszenz* (Russ.), Charkov, VNI-Institute for Monocrystals, 1973, Vol. 2, p. 9.
- [14] E. Heilbronner in: *Non-Benzenoid Aromatic Compounds* (Ed.: D. Ginsburg), Interscience Publ., New York 1959, S. 231 f.
- [15] L. A. King, *J. Chem. Soc., Perkin II* **1976**, 1725; **1977**, 919; **1978**, 472.