

# Theoretische Untersuchungen zum Absorptionsverhalten von Benzopyrrol- und Benzodipyrrolderivaten

Walter Fabian

Institut für Organische Chemie der Universität Graz

Z. Naturforsch. **38a**, 680–686 (1983); eingegangen 7. Januar 1983

*Theoretical Investigations on the Absorption Characteristics of Benzopyrrole- and Benzodipyrrole Derivatives*

In order to explain the unusual absorption characteristics of derivatives of benzopyrrole and benzodipyrrole, PPP-calculations were carried out. By means of configuration analysis the results of these calculations were interpreted in terms of molecular subunits. On the basis of this method the long wavelength absorption of this class of compounds can mainly be ascribed to the large contribution of charge transfer configurations as well as to excitonic interactions. The effect of twisting the N-phenyl bond is discussed.

## Einleitung

Die kürzlich durch Addition von Arylisocyaniden an p-Benzochinon synthetisierten Benzopyrrol- und Benzodipyrrolderivate [1] zeichnen sich durch ihre tiefblaue Farbe aus. Als besonders bemerkenswert an dieser Verbindungsklasse ist dabei die große Ähnlichkeit der UV-Spektren sowohl des 1:2-Adduktes 4,7-Dihydro-2-(4-tolyl)-1-(4-tolylamino)-2H-benzo[c]pyrrol-4,7-dion (Verbindung A) wie auch der beiden 1:4-Addukte 2,6-Bis(4-tolyl)-1,7-bis(4-tolylamino)-4,8-dioxo-2,4,6,8-tetrahydro-benzo[1,2-c:4,5-c']dipyrrol (Verbindung B) und 2,6-Bis(4-tolyl)-1,5-bis(4-tolylamino)-4,8-dioxo-2,4,6,8-tetrahydro-benzo[1,2-c:4,5-c']dipyrrol (Verbindung C) hervorzuheben. Insbesonders wird – wie die in Tabelle 1 angeführten experimentellen Werte zeigen – die Lage des längstwelligen Absorptionsmaximums durch die Annellierung des zweiten Pyrrolringes nahezu nicht beeinflußt. Zur Klärung dieser ungewöhnlichen elektronenspektroskopischen Eigenschaften wurden an den genannten Verbindungen quantenchemische Näherungsrechnungen im Rahmen des PPP-Verfahrens [2, 3] durchgeführt. Im Anschluß daran erfolgte eine Analyse der Rechenergebnisse mit Hilfe der von Baba et al. [4] entwickelten Methode, die eine Interpretation auf der Basis molekularer Untereinheiten – und damit eine Identifizierung des für das Absorptionsverhalten verantwortlichen Chromophors – ermöglicht.

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

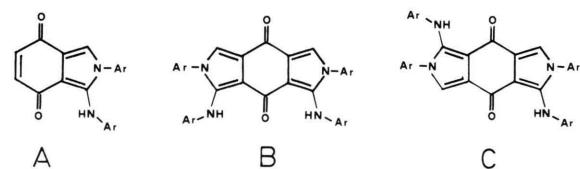


Abb. 1. Strukturen der untersuchten Verbindungen.  
Ar = p-Tolyl.

## Rechenergebnisse und Diskussion

Die nach dem PPP-Verfahren berechneten Anregungsenergien sind zusammen mit den entsprechenden experimentellen Werten in Tabelle 1 angeführt.

### 1. Interpretation des Chromophors von Verbindung A

In Abb. 2 sind die für die Interpretation von Verbindung A untersuchten Zerlegungen in molekulare Untereinheiten dargestellt. In Tab. 2 sind für die oben angeführten Zerlegungsmuster die Ergebnisse einer Konfigurationsanalyse ( $r_M$ -Werte zur Charakterisierung der Güte der gewählten Aufteilung in molekulare Untereinheiten sowie die Beiträge der einzelnen Zustände der Teilsysteme zu den Zuständen des Gesamt moleküls) angeführt. Wie die  $r_M$ -Werte zeigen lässt sich Verbindung A am besten durch die Zerlegung A-2 charakterisieren. Durch schrittweise weitere Reduktion in kleinere Teilsysteme lässt sich A-2 auf den unsubstituierten Grundkörper A-2-1 zurückführen und dieser auf Acrolein + 2-Amino-3-formyl-pyrrol (Zerlegung A-2-1-1). Aufgrund dieser Zerlegungsreihenfolge

0340-4811 / 83 / 0600-0680 \$ 01.3 0/0. – 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.

Tab. 1. Experimentelle und berechnete Anregungsenergien (in  $\text{km}^{-1}$ ).

Verbindung A $\tilde{\nu}_{\text{exp}} (\log \varepsilon)$ $\tilde{\nu}_{\text{ber}} (\text{f})$	Verbindung B $\tilde{\nu}_{\text{exp}} (\log \varepsilon)$ $\tilde{\nu}_{\text{ber}} (\text{f})$	Verbindung C $\tilde{\nu}_{\text{exp}} (\log \varepsilon)$ $\tilde{\nu}_{\text{ber}} (\text{f})$
16.6 (3,85)	16.1 (0,306)	16,6 (0,006)
	17.6 (0,104)	16,6 (0,134)
	16,4 (4,25)	16,6 (4,30)
	20,6 (0,377)	20,7 (0,490)
24,3 (0,047)	26,2 (3,16)	22,7 (0,019)
24,8 (3,32)	25,0 (0,016)	32,1 (0,000)
	25,1 (0,005)	32,2 (0,000)
33,8 (4,15)	28,4 (0,019)	32,3 (0,000)
	36,2 (0,017)	39,3 (0,314)
	33,7 (4,44)	34,1 (4,54)
	39,4 (0,302)	39,8 (0,001)
40,8 (4,36)	40,3 (0,606)	41,3 (0,956)
	40,7 (0,838)	40,0 (4,60)
	41,4 (0,941)	

Tab. 2.  $r_M$ -Werte und Konfigurationsanalyse für die in Abb. 2 dargestellten Zerlegungen von Verbindung A (NB: no bond, LE: lokal angeregt, CT: charge transfer).

Zerlegung	Zustand	$r_M$ -Wert	Konfigurationsanalyse
A-1	$S_0$	0,885	0,799 NB
	$S_1$	0,814	0,379 LE <sub>1</sub> + 0,201 LE <sub>2</sub> + 0,187 CT <sub>H → A</sub>
	$S_2$	0,802	0,432 LE <sub>1</sub> + 0,179 LE <sub>2</sub> + 0,148 CT <sub>H → A</sub>
	$S_3$	0,764	0,384 LE <sub>2</sub> + 0,175 LE <sub>5</sub> + 0,172 CT <sub>H → A</sub>
	$S_4$	0,811	0,775 LE <sub>4</sub>
A-2	$S_0$	0,977	0,922 NB
	$S_1$	0,927	0,831 LE <sub>1</sub> + 0,076 CT <sub>H → Phe</sub>
	$S_2$	0,925	0,195 LE <sub>2</sub> + 0,606 CT <sub>H → Phe</sub>
	$S_3$	0,921	0,683 LE <sub>2</sub> + 0,171 CT <sub>H → Phe</sub>
	$S_4$	0,927	0,888 LE <sub>3</sub>
A-3	$S_0$	0,964	0,844 NB + 0,089 CT <sub>H → Phe</sub>
	$S_1$	0,879	0,441 LE <sub>2</sub> + 0,209 CT <sub>H → Phe</sub>
	$S_2$	0,901	0,849 LE <sub>1</sub>
	$S_3$	0,878	0,394 LE <sub>2</sub> + 0,304 CT <sub>H → Phe</sub>
	$S_4$	0,898	0,776 CT <sub>H → Phe</sub>
A-2-1	$S_0$	0,972	0,869 NB
	$S_1$	0,899	0,516 LE <sub>1</sub> + 0,191 CT <sub>H → Phe</sub>
	$S_2$	0,888	0,367 LE <sub>1</sub> + 0,108 LE <sub>3</sub> + 0,247 CT <sub>H → Phe</sub>
	$S_3$	0,914	0,818 CT <sub>H → Phe</sub>
	$S_4$	0,871	0,847 LE <sub>2</sub>
A-2-1-1	$S_0$	0,983	0,802 NB
	$S_1$	0,840	0,354 LE <sub>1</sub> + 0,393 CT <sub>H → A</sub> <sup>1</sup>
	$S_2$	0,841	0,139 LE <sub>2</sub> + 0,169 LE <sub>4</sub> + 0,315 CT <sub>H → A</sub> <sup>2</sup>
	$S_3$	0,826	0,160 LE <sub>1</sub> + 0,389 LE <sub>2</sub>
	$S_4$	0,825	0,148 LE <sub>1</sub> + 0,144 LE <sub>2</sub> + 0,134 LE <sub>3</sub> + 0,169 CT <sub>H → A</sub> <sup>1</sup>

kann nun das Absorptionsverhalten von Verbindung A folgendermaßen interpretiert werden: Die berechneten Übergangsenergien deuten darauf hin, daß die erste Absorptionsbande von Verbindung A aus zwei getrennten Elektronenübergängen zusammengesetzt ist. Der erste dieser beiden entspricht nach den Ergebnissen der Konfigurationsanalyse einem vorwiegend innerhalb des Benzopyrrolsystems lokal angeregten Zustand, während der zweite zur Hauptsache als intramolekularer charge transfer Übergang mit der Phenylgruppe in Stellung 2 als Akzeptor und

dem heterocyclischen Ringsystem als Elektronendonator angesehen werden kann. Der erste angeregte Zustand des Fragmentes A-2-1 läßt sich weiters als eine Mischung der CT-Konfiguration Benzopyrrol → Phenylrest der 1-Aminophenylgruppe und des ersten lokal angeregten Zustandes des unsubstituierten Grundkörpers – der seinerseits eine annähernd gleiche Mischung aus lokal angeregtem Zustand von 2-Amino-3-formyl-pyrrol und CT-Konfiguration Heterocyclus → Acrolein darstellt – interpretieren. Der geschilderte sukzessive

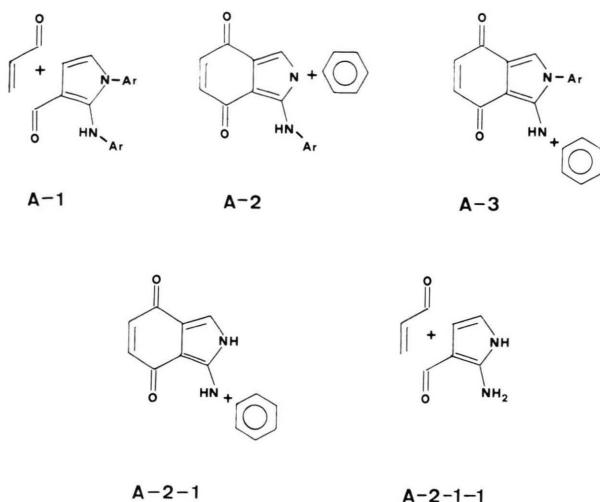


Abb. 2. Zur Interpretation des Chromophors von Verbindung A herangezogene Zerlegungen in molekulare Unterheiten.

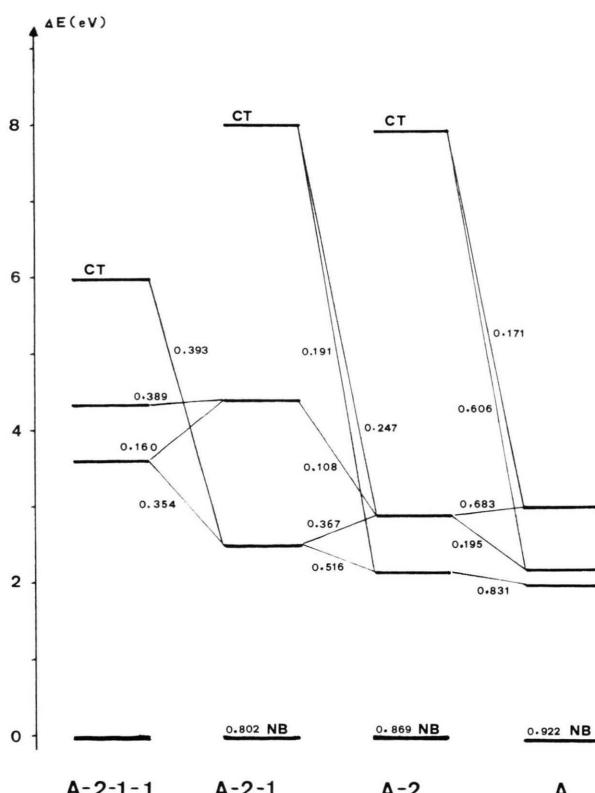


Abb. 3. Durch Konfigurationsanalyse für die Zerlegungsreihenfolge  $A \rightarrow A-2 \rightarrow A-2-1 \rightarrow A-2-1-1$  erhaltenes Zustandskorrelationsdiagramm (die Zahlen neben den Linien stellen die Quadrate  $m_{ij}^2$  der Entwicklungskoeffizienten dar).

Aufbau von Verbindung A aus den einzelnen Teilsystemen sowie insbesonders der Einfluß der CT-Konfigurationen auf die energetische Lage der einzelnen Zustände und die damit ableitbaren Auswirkungen auf das Absorptionsspektrum sind in Abb. 3 dargestellt. Wie aus dieser Abbildung ersichtlich, ist der Beitrag der CT-Konfiguration am stärksten bei der Bildung des Grundkörpers aus 2-Amino-3-formylpyrrol und Acrolein ausgeprägt. Verbunden damit ist eine entsprechend starke bathochrone Verschiebung der längstwelligen Absorptionsbande. Die Einführung der beiden Phenylgruppen hat im Gegensatz dazu nur mehr eine vergleichsweise geringe Auswirkung auf das Absorptionsverhalten.

## 2. Einfluß der Konformation der Phenylgruppen

Es muß allerdings darauf hingewiesen werden, daß der Effekt der Phenylgruppen in gewissem Ausmaß von ihrer Konformation abhängt. In Abb. 4 ist der Einfluß des Verdrillungswinkels um die Phenyl-N-Bindung auf die Lage des längstwelligen Absorptionsmaximums sowie auf die einzelnen CT-Beiträge dargestellt (A: Acrolein, H: Heterocyclus, Phe<sub>1</sub>: 2-Phenylrest, Phe<sub>2</sub>: Phenylrest der 1-Phenylaminogruppe). Aus dieser Darstellung ist klar ersichtlich, daß bei kleinen Verdrillungswinkeln die CT-Konfiguration H → Phe<sub>1</sub> einen nennenswerten Beitrag, der mit steigendem Winkel stark abnimmt, liefert. Im Gegensatz dazu nehmen mit steigendem Verdrillungswinkel sowohl die Beiträge der CT-Konfigurationen H → Phe<sub>2</sub> als auch H → A zu, so daß sich die beiden gegenläufigen Effekte annähernd kompensieren und damit die erste Absorptionsbande nur eine unwesentliche kurzwellige Verschiebung um 600 cm<sup>-1</sup> erfährt. Für die im vorangehenden dargestellte Interpretation des Absorptionsverhaltens von Verbindung A bedeutet der Effekt einer Verdrillung der Phenylgruppen in qualitativer Hinsicht keinerlei Änderung. In quantitativer Hinsicht ist lediglich dahingehend eine Modifikation erforderlich, daß für den Übergang von Fragment A-2-1 zu A-2 infolge des verringerten Beitrages der CT-Konfiguration H → Phe<sub>2</sub> eine um 500 cm<sup>-1</sup> kleinere bathochrone Verschiebung resultiert, während aufgrund des höheren Gewichtes des CT-Zustandes H → Phe<sub>1</sub> der Übergang von Fragment A-2 zu Verbindung A mit einer entsprechend stärkeren langwelligen Verschiebung (um 800 cm<sup>-1</sup>) verknüpft ist.

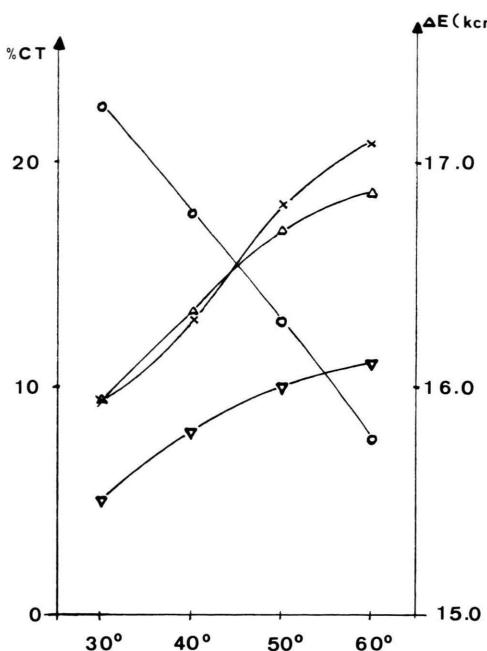


Abb. 4. Abhängigkeit der Anregungsenergie der Verbindung A (V) und der einzelnen CT-Beiträge (O: H → Phe<sub>1</sub>, x: H → Phe<sub>2</sub>, Δ: H → A) vom Verdrillungswinkel.

Die geschilderte Abhängigkeit der Natur des S<sub>1</sub>-Zustandes vom Verdrillungswinkel der Phenylgruppen kann folgendermaßen rationalisiert werden: die Wellenfunktion des ersten angeregten Zustandes ist in jedem Fall als eine Linearkombination der drei Konfigurationen  $\Phi_1^{-1}$ ,  $\Phi_1^{-2}$  und  $\Phi_1^{-4}$  gegeben. Die entsprechenden Entwicklungskoeffizienten (vgl. Tab. 3) sind dabei allerdings von der Verdrill-

lung der Phenylgruppen abhängig.  $\Phi_1^{-1}$  stellt im wesentlichen eine lokale Anregung innerhalb des Benzopyrrolysystems dar.  $\Phi_1^{-2}$  und  $\Phi_1^{-4}$  entsprechen intramolekularen CT-Anregungen mit der 2-Phenylgruppe beziehungsweise der 1-Phenylgruppe als Akzeptoren. Da die Energie einer Singulettkonfiguration durch  $\Delta\epsilon - J + 2K$  gegeben ist, zeigt Tab. 3 eine Aufgliederung in diese Energiebeiträge. Die angeführten Werte lassen folgende Schlüsse zu:

- die Orbitalenergiedifferenzen  $\Delta\epsilon$  nehmen für  $\Phi_1^{-1}$  und  $\Phi_1^{-2}$  mit steigendem Verdrillungswinkel zu, wobei der Effekt für  $\Phi_1^{-2}$  etwas stärker ausgeprägt ist;  $\Phi_1^{-4}$  zeigt genau gegenläufiges Verhalten.
- für  $\Phi_1^{-1}$  vergrößert sich das Coulombintegral  $J$  mit zunehmendem Verdrillungswinkel während im Gegensatz dazu  $J_{1-2}$  abnimmt;  $J_{1-4}$  bleibt annähernd konstant.
- die Austauschintegrale der beiden Konfigurationen  $\Phi_1^{-1}$  und  $\Phi_1^{-2}$  ändern sich in gleicher Richtung wie die entsprechenden Coulombintegrale;  $K_{1-4}$  weist eine recht starke Abnahme auf.
- für alle drei betrachteten Konfigurationen nimmt der Ausdruck  $-J + 2K$  bei einer Erhöhung des Verdrillungswinkels negativere Werte an. Im Falle von  $\Phi_1^{-1}$  und  $\Phi_1^{-2}$  reicht diese Änderung allerdings nicht zur Kompensation der Vergrößerung der Orbitalenergiedifferenz aus, so daß insgesamt für beide Konfigurationen eine Energieerhöhung resultiert. Der bereits erwähnte stärkere Anstieg von  $\Delta\epsilon_{1-2}$  führt dazu, daß  $E(\Phi_1^{-2})$  – die bei kleinen Winkeln die tiefste Energie darstellt – eine ausgeprägte Erhöhung erfährt als  $E(\Phi_1^{-1})$  und somit  $\Phi_1^{-1}$  bei größeren Winkeln energetisch günstiger

Tab. 3. Orbitalenergiedifferenzen, Coulomb- und Austauschintegrale, Energien und Entwicklungskoeffizienten der drei an der Beschreibung des S<sub>1</sub>-Zustandes von Verbindung A beteiligten Konfigurationen in Abhängigkeit vom Verdrillungswinkel der Phenylgruppen.

Winkel	$\Phi_i^j$	$\Delta\epsilon$	$J$	$2K$	$\Delta\epsilon - J + 2K$	$c_{ij}$
30°	1 -1	5,190842	3,535199	0,545065	2,200708	-0,640
	1 -2	5,589549	4,142398	0,700723	2,147874	0,691
	1 -4	7,383653	5,056529	1,251844	3,578968	0,300
40°	1 -1	5,222949	3,617567	0,604930	2,210312	0,697
	1 -2	5,652766	4,104704	0,648127	2,196189	0,618
	1 -4	7,283668	5,124577	1,250585	3,409676	-0,335
50°	1 -1	5,263131	3,728634	0,693721	2,228218	0,729
	1 -2	5,717966	4,033712	0,557098	2,241352	0,545
	1 -4	7,146724	5,149362	1,179099	3,176461	-0,394
60°	1 -1	5,309226	3,869519	0,821305	2,261012	0,747
	1 -2	5,766656	3,922998	0,423117	2,266775	0,442
	1 -4	6,966593	5,091552	0,991758	2,866799	-0,483

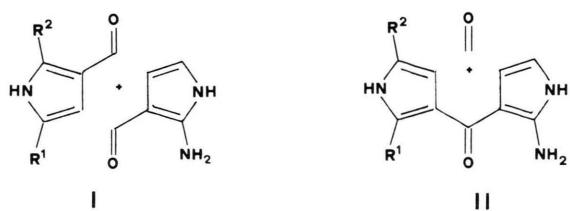
liegt. Für  $\Phi_1^{-4}$  verlaufen  $\Delta\varepsilon$  und  $-J + 2K$  gleichsinnig; verbunden damit ist eine deutliche Abnahme von  $E(\Phi_1^{-4})$ . Als Folge dieses unterschiedlichen Verhaltens verringert sich der Beitrag von  $\Phi_1^{-2}$  zum  $S_1$ -Zustand während sowohl derjenige von  $\Phi_1^{-1}$  als auch von  $\Phi_1^{-4}$  zunimmt. Die vorher dargelegte Abhängigkeit der Natur des ersten angeregten Zustandes von der Verdrillung der Phenylgruppen steht in ursächlichem Zusammenhang mit dieser Änderung der Entwicklungskoeffizienten der drei an der Beschreibung des  $S_1$ -Zustandes beteiligten Konfigurationen.

### 3. Interpretation des Chromophors der Verbindungen B und C

Die berechneten Übergangsenergien dieser beiden Verbindungen deuten darauf hin, daß die langwelligste Absorptionsbande drei verschiedenen Elektronenübergängen zuzuschreiben ist. Damit erklärt sich auch die im Vergleich zu Verbindung A erhöhte Absorptionsintensität von B und C. In ganz analoger Weise wie bei Verbindung A kann auch hier durch eine schrittweise Zerlegung eine Reduktion zu den unsubstituierten Grundkörpern B-1 und C-1 vorgenommen werden. Als charakteristischer Unterschied zu Verbindung A ist dabei die Tat-

sache hervorzuheben, daß die beiden ersten, nahezu entarteten Elektronenübergänge als reine CT-Übergänge ( $\geq 80\%$ ) mit den beiden Phenylresten in Stellung 2 und 6 als Akzeptoren zu interpretieren sind. Des weiteren wird die Natur dieser beiden Übergänge vom Verdrillungswinkel kaum beeinflußt. Der dritte, intensivste Übergang in dieser Gruppe von Übergängen, stellt eine vollkommen innerhalb des Benzodipyrrolderivats lokalisierte Anregung dar ( $\geq 93\%$ ).

Zur Interpretation des Grundchromophors dieser beiden Verbindungen wurden die in Abb. 5 dargestellten Zerlegungen untersucht.



B-1 :  $R^1 = NH_2, R^2 = H$

C-1 :  $R^1 = H, R^2 = NH_2$

Abb. 5. Zerlegungen zur Interpretation des Absorptionsverhaltens von B-1 und C-1.

Tab. 4.  $r_M$ -Werte und Konfigurationsanalyse der Zerlegungen I und II der Verbindungen B-1 und C-1.

Zerlegung	Zustand	$r_M$ -Wert	Konfigurationsanalyse
B-1-I	$S_0$	0.954	0.786 NB
	$S_1$	0.834	$0.264 LE_1^1 + 0.242 LE_1^1' + 0.107 CT_{1 \rightarrow 1'} + 0.126 CT_{1' \rightarrow 1}$
	$S_2$	0.817	$0.247 LE_1^1 - 0.242 LE_1^1' + 0.095 CT_{1 \rightarrow 1'} - 0.120 CT_{1' \rightarrow 1}$
	$S_3$	0.761	$0.148 LE_2^1 + 0.100 LE_3^1 + 0.073 CT_{1 \rightarrow 1'} + 0.090 CT_{1' \rightarrow 1}$
	$S_4$	0.800	$0.330 LE_2^1 + 0.315 LE_2^1'$
B-1-II	$S_0$	0.955	0.813 NB
	$S_1$	0.856	$0.586 LE_1^1 + 0.192 CT_1$
	$S_2$	0.836	$0.571 LE_2^1 + 0.172 CT_2$
	$S_3$	0.851	$0.346 LE_3^1 + 0.130 LE_5^1 + 0.115 LE_7^1 + 0.188 CT_3$
	$S_4$	0.831	$0.674 LE_4^1$
C-1-I	$S_0$	0.958	0.814 NB
	$S_1$	0.855	$0.271 LE_1^1 - 0.271 LE_1^1' + 0.105 CT_{1 \rightarrow 1'} - 0.105 CT_{1' \rightarrow 1}$
	$S_2$	0.844	$0.257 LE_1^1 + 0.257 LE_1^1' + 0.103 CT_{1 \rightarrow 1'} + 0.103 CT_{1' \rightarrow 1}$
	$S_3$	0.788	$0.145 LE_2^1 + 0.145 LE_2^1'$
	$S_4$	0.823	$0.350 LE_2^1 - 0.350 LE_2^1'$
C-1-II	$S_0$	0.952	0.780 NB
	$S_1$	0.830	$0.506 LE_1^1 + 0.207 CT_1$
	$S_2$	0.811	$0.466 LE_2^1 + 0.168 CT_2$
	$S_3$	0.826	$0.180 LE_4^1 + 0.221 LE_5^1 + 0.198 CT_3$
	$S_4$	0.770	$0.314 LE_3^1 + 0.277 LE_4^1$

Wie die in Tab. 4 angeführten Ergebnisse zeigen, läßt sich der Grundkörper von B am besten durch Zerlegung II, derjenige von C durch die Zerlegung I charakterisieren.

Der erste angeregte Zustand von B-1 wird weitgehend (93%) durch die HOMO-LUMO Konfiguration beschrieben. Wie das für die Zerlegung II von B-1 in Abb. 6 dargestellte MO-Korrelationsdiagramm erkennen läßt, kann das HOMO von B-1 nahezu vollständig auf das HOMO von Dipyrrylketon abgebildet werden ( $b_{ij}^2 = 0,999$ ). Das LUMO von B-1

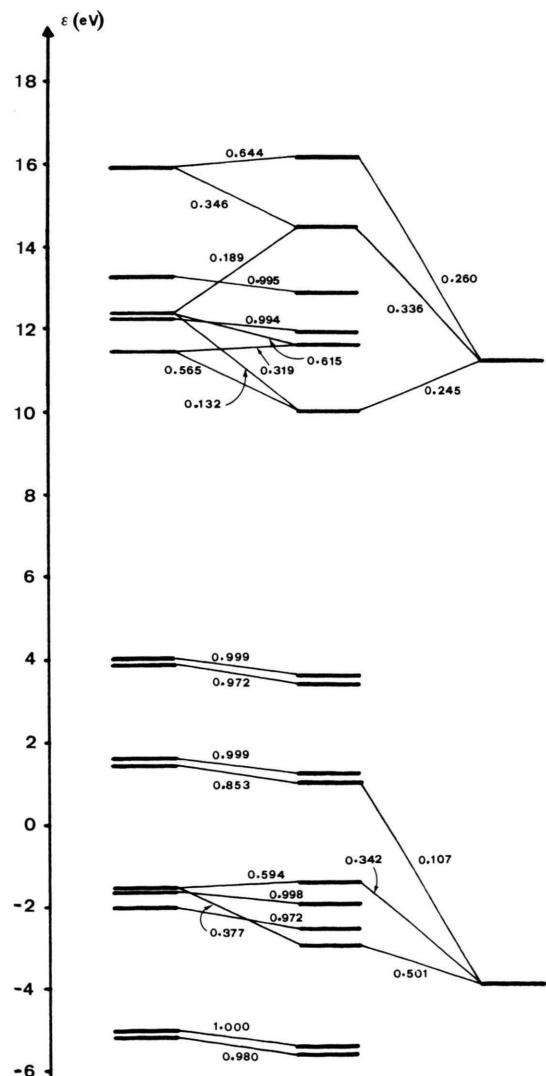


Abb. 6. MO-Korrelationsdiagramm für die Zerlegung II von B-1.

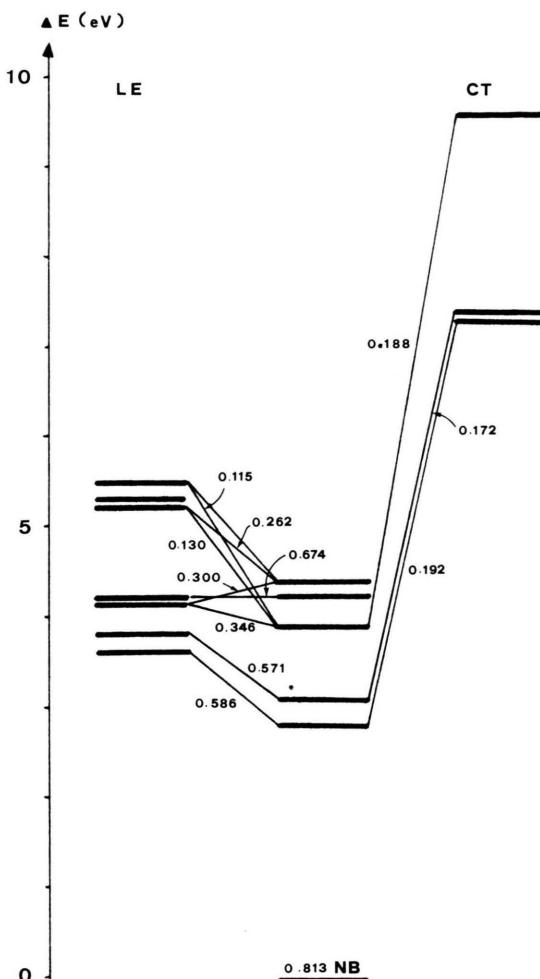


Abb. 7. Zustandskorrelationsdiagramm für die Zerlegung II von B-1.

stellt dagegen eine Mischung des unbesetzten Orbitals der Carbonylgruppe ( $b_{ij}^2 = 0,245$ ) und des LUMO's von Dipyrrylketon ( $b_{ij}^2 = 0,565$ ) dar. Als Folge davon liefert die CT-Konfiguration einen nennenswerten Beitrag (20%) zum  $S_1$ -Zustand von B-1. Verbunden damit ist – wie das in Abb. 7 dargestellte Zustandskorrelationsdiagramm zeigt – eine entsprechende bathochrome Verschiebung der ersten Absorptionsbande.

Die Zerlegung I von Verbindung C-1 führt zu zwei gleichartigen Teilsystemen. Das Absorptionsverhalten dieser Verbindung kann daher qualitativ mit Hilfe des einfachen Excitonenmodells beschrieben werden. Da die Übergangsmomente in den beiden Fragmenten Kopf-Schwanz-Anordnung auf-

weisen, aber entgegengesetzt gerichtet sind, entspricht dem tieferen, erlaubten Übergang die antisymmetrische, dem höheren, verbotenen Übergang die symmetrische Linearkombination. Der erlaubte beziehungsweise verbotene Charakter dieser beiden Übergänge folgt auch aus Symmetriebetrachtungen: Legt man für C-1 die Punktgruppe  $C_{2h}$  zugrunde, so entspricht der  $S_1$ -Zustand einem symmetrieerlaubten  $B_{1u}$ ,  $S_2$  einem symmetrieverbotenen  $A_g$ -Übergang.

Die Energieerniedrigung des  $S_1$ -Zustandes infolge Excitonenwechselwirkung läßt sich gemäß der Beziehung  $\Delta E = \pm 2 \mu^2/r^3$  [5] zu 0.41 eV abschätzen. Zusätzlich ist – wie Tab. 4 zeigt – an der Beschreibung der beiden ersten angeregten Zustände noch der Ladungsresonanzzustand  $\Psi_1^{-1} \pm \Psi_1^{-1}$  beteiligt, der gemäß  $c_{s\mu} c_{t\nu} \beta_{\mu\nu}$  [6] eine weitere Energieerniedrigung um 0.23 eV verursacht. Die Summe aus diesen beiden Beiträgen steht in zufriedenstellender Übereinstimmung mit der tatsächlich berechneten Energieerniedrigung von 0.81 eV bei der Bildung von C-1 aus den beiden Teilsystemen. Diese Übereinstimmung zeigt, daß bereits im Rahmen dieses einfachen Modells die wesentlichen Effekte für das Absorptionsverhalten des Grundchromophors von Verbindung C erfaßt werden können.

### Schlußfolgerung

Wie die Daten von Tab. 1 zeigen, stehen die berechneten Anregungsenergien in ausgezeichneter Übereinstimmung mit den experimentellen Resultaten. Insbesonders spiegeln die Rechenergebnisse die unerwartet große Ähnlichkeit der Absorptionspektren der drei untersuchten Verbindungen wider. Zusätzlich zu dieser Reproduktion der numerischen Werte erlaubt das Verfahren der Konfigurationsanalyse eine Interpretation des elektronenspektroskopischen Verhaltens auf der Basis von molekularen Untereinheiten, wobei als Kriterium für die Güte einer derartigen Zerlegung des Gesamt moleküls die  $r_M$ -Werte herangezogen werden. Im Rahmen dieses Verfahrens kann aus den Beiträgen von lokal angeregten Zuständen und CT-Konfigurationen der einzelnen Teilsysteme zum betrachteten Zustand des Gesamt moleküls die Änderung der Absorptionseigenschaften bei der Bildung des Gesamtchromophors aus den jeweiligen Subsystemen abgeleitet werden. Wie die im vorangehenden dargestellten Analysen zeigen, resultiert für die untersuchten Verbindungen trotz der Ähnlichkeit ihrer UV-Spektren ein durchaus unterschiedliches Bild hinsichtlich dieses Verhaltens.

- [1] W. Ott und V. Formacek, *Angew. Chem.* **93**, 1014 (1981).
- [2] R. Pariser und R. G. Parr, *J. Chem. Phys.* **21**, 466 (1953).
- [3] J. A. Pople, *Trans. Faraday Soc.* **49**, 1375 (1953).
- [4] H. Baba, S. Suzuki und T. Takemura, *J. Chem. Phys.* **50**, 2078 (1969).
- [5] J. N. Murrell, *Elektronenspektren Organischer Moleküle*, Bibliographisches Institut, Mannheim 1967, S. 161.
- [6] J. Fabian, *J. Signalaufzeichnungsmaterialien* **6**, 307 (1978).