

Semiempirische SCF-Rechnungen an den angeregten Zuständen von Hydroxycumarinen

Semiempirical SCF-Calculations of the Excited States of Hydroxycoumarines

Walter Fabian

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

Z. Naturforsch. **33b**, 628–631 (1978); eingegangen am 16. März 1978

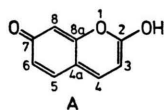
Hydroxycoumarines, Fluorescence, Phototautomerism, PPP-Calculations

Semiempirical SCF-calculations show that the fluorescence bands of 7-hydroxycoumarin at $1.87 \cdot 10^4$ – $1.92 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ are most probably due to a phototautomeric form. A topological rule is evaluated to explain the dependence of the fluorescence intensity upon the position of the hydroxyl group in the various isomeric hydroxycoumarines.

Einleitung

7-Hydroxycoumarin zeigt im Gegensatz zu den anderen isomeren Hydroxycumarinen eine interessante Abhängigkeit des Fluoreszenzmaximums vom pH-Wert der Lösung und insbesondere von deren Wassergehalt [1–14]. Dabei können mindestens fünf verschiedene Fluoreszenzbanden beobachtet werden [5, 6, 12] und zwar bei $2,56 \cdot 10^4$ bis $2,63 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$, $2,39 \cdot 10^4$ – $2,41 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$, $2,22 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$, $2,04 \cdot 10^4$ – $2,08 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ sowie bei $1,87 \cdot 10^4$ bis $1,92 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$. Wegen dieses außergewöhnlichen Verhaltens sind Derivate des 7-Hydroxycumarins von besonderem Interesse für abstimmbare Farbstofflaser [1, 3, 15–17].

Während bezüglich der Zuordnung der ersten drei Banden als Fluoreszenz des Neutramoleküls, des Kations beziehungsweise des Anions Eindeutigkeit besteht, ist die Natur der für die beiden anderen Emissionsbanden verantwortlichen Spezies noch nicht endgültig geklärt. Zur Diskussion steht einerseits das Phototautomer A [5–11]



andererseits ein Kontaktionenpaar zwischen dem 7-Hydroxycoumarin-Anion und einem Proton [4, 12]. Einfache semiempirische Rechnungen mit Hilfe des EHT-Verfahrens – allerdings ohne Berücksichtigung von Konfigurationswechselwirkung

– unterstützen die Interpretation als Phototautomer [9].

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es mit Hilfe quantenmechanischer Näherungsverfahren einen besseren Einblick in die Natur und Eigenschaften der angeregten Zustände von 7-Hydroxycoumarin zu gewinnen sowie einen Vergleich des Fluoreszenzverhaltens der genannten Verbindung mit einigen anderen isomeren Hydroxycumarinen zu ziehen, insbesondere einen Zusammenhang zwischen Fluoreszenzintensität und Stellung der OH-Gruppe aufzuzeigen.

Rechenverfahren

Für die Durchführung der Rechnungen diente das Verfahren von Pariser und Parr [18] und Pople [19] nach dem Programm von Weltin, Weber und Heilbronner [20]. Die Details dieser Methode, deren Brauchbarkeit für die gestellte Zielsetzung sowie die Grundlagen der Berechnung von Fluoreszenzspektren wurden bereits in einer früheren Arbeit beschrieben [21]. Desgleichen fanden die dort angeführten Parameter (Coulombintegral α , Resonanzintegral β und Elektron-Elektron-Abstoßungsintegral γ) auch in der vorliegenden Arbeit Verwendung [22].

Rechenergebnisse

Die Rechnungen zeigen, daß für einzelne Bindungen bei der Anregung in den S_1 -Zustand eine deutliche Erniedrigung der durch Berücksichtigung der Konfigurationswechselwirkung erhaltenen Bindungsordnung $P_{\mu\nu}(S_1)$ des S_1 -Zustandes resultiert. In Tab. I sind diese Bindungen zusammen mit den $P_{\mu\nu}$ -Werten im Grund- und ersten angeregten Zustand angeführt.

Sonderdruckanforderungen an Dr. Walter Fabian, Institut für Organische Chemie, Abteilung für Spektroskopie und Theoretische Chemie, Heinrichstraße 28, A-8010 Graz.

Tab. I. Durch Berücksichtigung der Konfigurationswechselwirkung berechnete Bindungsordnungen für den S_0 - und S_1 -Zustand (bezgl. der Numerierung vgl. Formel).

Verbindung	Bindung	Bindungs- ordnung	
		S_0	S_1
Cumarin	3 -4	0,823	0,548
	4a-8a	0,600	0,408
3-OH-Cumarin	3 -4	0,800	0,501
	4a-8a	0,600	0,443
4-OH-Cumarin	3 -4	0,786	0,511
	4a-8a	0,604	0,428
5-OH-Cumarin	3 -4	0,818	0,518
	4a-5	0,573	0,422
	4a-8a	0,596	0,457
7-OH-Cumarin	3 -4	0,818	0,549
	4a-8a	0,595	0,420
7-OH-Cumarin-Kation	3 -4	0,768	0,612
	4a-8a	0,558	0,380
7-OH-Cumarin-Anion	3 -4	0,805	0,586
	4a-8a	0,582	0,461
	7 -8	0,605	0,496
Photoautomer A	4 -4a	0,707	0,492

Es ist daher naheliegend, für die Geometrie des ersten angeregten Zustandes eine deutliche Vergrößerung der zugehörigen Bindungslängen – und damit verbunden eine entsprechende Verringerung

Tab. II. Experimentelle und berechnete Absorptions- und Fluoreszenzmaxima.

Ver- bindung	$\nu'_{\text{abs}} \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$		$\nu'_{\text{fl}} \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$	
	gef.	ber.	gef.	ber.
Cumarin ^a	3,23 [28]	3,24	2,75 [29]	2,78
3-OH-Cumarin	3,22 [26]	3,12	2,56 [27]	2,66
4-OH-Cumarin	3,31 [25]	3,28	2,80 [25]	2,77
5-OH-Cumarin	3,39 [24]	3,22	2,50 [24]	2,61
7-OH-Cumarin	3,09 [23]	3,18	2,60 [6]	2,70
	3,03 [14, 31, 34, 35]	2,98	2,39	2,60
	2,74 [31, 34–36]	2,93	2,22	2,51
			2,06	1,94
			1,89	

^a In einigen Arbeiten wird allerdings berichtet, daß Cumarin bei Zimmertemperatur nicht fluoresziert [30–32], beziehungsweise die Fluoreszenzintensität zu einer genauen Bestimmung des Maximums zu gering ist [2]. Von Whellock wird für Cumarin eine Fluoreszenzbande bei $2,85 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$, jedoch mit der Intensität ≈ 0 berichtet [33].

des Resonanzintegrales β der betreffenden Bindung anzunehmen. Dabei zeigt sich, daß die Anregung sowohl bei den einzelnen isomeren Hydroxycumarinen als auch bei der unsubstituierten Stammverbindung im wesentlichen zu einer Änderung der gleichen Bindungen führt. Die in Tab. II zusammengestellten berechneten Fluoreszenzlagen ergeben sich unter Verwendung eines Wertes von $-1,75 \text{ eV}$ für die Resonanzintegrale der in Tab. I angeführten Bindungen [21].

Besonders bemerkenswert ist dabei die gute Übereinstimmung zwischen der unter der Annahme der Geometrie des Photoautomers A berechneten und der experimentell beobachteten Fluoreszenzbande. Auf Grund dieses Rechenergebnisses scheint die Interpretation der bei $2,04 \cdot 10^4$ – $2,08 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ beziehungsweise bei $1,87 \cdot 10^4$ – $1,92 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ emittierenden Spezies als Photoautomere gerechtfertigt zu sein. Im Gegensatz dazu liefert die unter der Annahme der prototropen Form des 4-Hydroxycumarins durchgeführte Rechnung einen so großen Unterschied zwischen beobachteter und berechneter S_1 – S_0 -Energiedifferenz (0,80 eV), daß diese Form als eigentlich fluoreszierende Spezies wenig wahrscheinlich erscheint. Experimentelle Untersuchungen der Lösungsmittel- und pH-Abhängigkeit der Fluoreszenz dieser Verbindung lassen keine Emissionsbanden erkennen, die auf eine derartige Tautomerie hindeuten würden [25].

Besonders bemerkenswert ist des weiteren die charakteristische Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität von der Stellung der Hydroxy-Gruppe. Es soll daher versucht werden, aus der Topologie des Moleküls einen einfachen Zusammenhang zwischen Fluoreszenzfähigkeit und Zahl der π -Elektronen des Chromophors abzuleiten. Die Basis für eine derartige Regel bildet die Tatsache, daß der Grundzustand eines Moleküls dann besonders stabil ist, wenn am Aufbau des π -Systems $4n + 2$ π -Elektronen beteiligt sind, während im Gegensatz dazu angeregte Zustände vom *anti*-Hückel-Typ, d. h. $4n$ π -Elektronen stabilisiert werden und somit besonders fluoreszenzfähig sein sollten. Als Merkregel läßt sich daher folgender Satz formulieren: Moleküle, deren Chromophor im Grundzustand aus $2n + 1$ - und somit im angeregten Zustand aus $2n$ doppelt besetzten π -Molekülorbitalen aufgebaut ist, sind besonders fluoreszenzfähig. Im folgenden soll die Gültigkeit dieser Regel an einigen Beispielen überprüft werden.

Die Hydroxycumarine enthalten als Chromophor die Gruppe $\text{HO}-(\text{C}=\text{C})_n-\text{C}=\text{O}$ ($n=1$: 4-OH-Cumarin, $n=2$: 5-OH-Cumarin, $n=3$: 7-OH-Cumarin) beziehungsweise $\text{HO}-\text{C}-(\text{C}=\text{C})_n-\text{C}=\text{O}$ ($n=2$: 6- und 8-OH-Cumarin [37]). Es ist daher zu erwarten, daß 4- und 7-OH-Cumarin starke (6 bzw. 10 π -Elektronen), 5-, 6- und 8-OH-Cumarin dagegen nur schwache (8 bzw. 9 π -Elektronen) Fluoreszenz zeigen. Diese theoretische Voraussage steht in vollem Einklang mit den experimentell gemessenen relativen Fluoreszenzintensitäten: 4-OH-Cumarin: 0,03 [25]; 5-OH-Cumarin: ≈ 0 [33]; 6-OH-Cumarin: keine Fluoreszenz [27]; 7-OH-Cumarin: 1; 8-OH-Cumarin: keine Fluoreszenz [27].

Diskussion

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß das Fluoreszenzverhalten der Hydroxycumarine vom theoretischen Standpunkt einerseits durch die Annahme einer Vergrößerung einzelner Bindungsabstände, andererseits im Falle des 7-Hydroxycumarins durch das Auftreten einer Prototropie im angeregten Zustand erklärlich ist. Die Aussagekraft der verwendeten Methode wird dabei durch die

Tatsache erhärtet, daß im Falle des 4-Hydroxycumarins – im Einklang mit experimentellen Ergebnissen – auch auf Grund der Rechnung eine derartige tautomere Form als fluoreszierende Spezies auszuschließen ist. Weiterhin läßt sich mittels einer einfachen topologischen Regel ein Zusammenhang zwischen Fluoreszenzintensität und Stellung der OH-Gruppe ableiten. Da allerdings die Fluoreszenzquantenausbeute von einer Reihe anderer Faktoren – wie zum Beispiel Energiegaps oder Geometrieänderungen, die strahlungslose Desaktivierungsprozesse begünstigen – abhängen, kann eine derartige Regel nur qualitativen Charakter haben. Innerhalb der Reihe der isomeren Hydroxycumarine ist es jedoch möglich, auf der Basis der Topologie des Moleküls eine eindeutige Erklärung des besonderen Fluoreszenzverhaltens dieser Moleküle zu geben.

Experimentelles

Die Durchführung der Rechnungen erfolgte am Rechenzentrum Graz auf einer UNIVAC 494. Die experimentellen Daten sind der zitierten Literatur entnommen.

- [1] C. V. Shank, A. Dienes, A. M. Trozzolo u. J. A. Myer, *Appl. Phys. Lett.* **16**, 405 (1970).
- [2] G. J. Yakatan, R. J. Juneau u. S. G. Schulman, *Anal. Chem.* **44**, 1044 (1972).
- [3] A. Dienes, C. V. Shank u. A. M. Trozzolo, *Appl. Phys. Lett.* **17**, 189 (1970).
- [4] P. E. Zinsli, *J. Photochem.* **3**, 55 (1974).
- [5] R. K. Bauer, A. Kowalczyk u. A. Balter, *Z. Naturforsch.* **32a**, 560 (1977).
- [6] Th. Kindt u. E. Lippert, in B. Pullman (Herausg.): *Proceedings of the 10th Jerusalem Symposium on Quantum Chemistry*, März 1977, Reidel Publish. Comp., Dordrecht-Boston.
- [7] M. Nakashima, J. A. Sousa u. R. C. Clapp, *Nature* **235**, 16 (1972).
- [8] A. Bergman u. J. Jortner, *J. Lumin.* **6**, 390 (1973).
- [9] J. R. Huber, M. Nakashima u. J. A. Sousa, *J. Phys. Chem.* **77**, 860 (1973).
- [10] Y. Tsuru, T. Sawada u. H. Kamada, *Bunseki Kagaku* **24**, 594 (1975).
- [11] A. M. Trozzolo, A. Dienes u. C. V. Shank, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 4699 (1974).
- [12] G. S. Beddard, S. Carlin u. R. S. Davidson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II* **1977**, 262.
- [13] E. Lippert, in J. B. Birks (Herausg.): *Organic Molecular Photophysics*, Bd. 2, S. 1, J. Wiley, New York 1975.
- [14] Th. Kindt, E. Lippert u. W. Rapp, *Z. Naturforsch.* **27a**, 1371 (1972).
- [15] S. C. Haydon, *Spectrosc. Lett.* **8**, 815 (1975).
- [16] K. H. Drexhage, G. R. Erikson, G. H. Hawks u. G. A. Reynolds, *Opt. Commun.* **15**, 399 (1975).
- [17] B. B. Snively, in J. B. Birks (Herausg.): *Organic Molecular Photophysics*, Bd. 1, S. 239, J. Wiley, New York 1973.
- [18] R. Pariser u. R. G. Parr, *J. Chem. Phys.* **21**, 466, 767 (1953).
- [19] J. A. Pople, *Trans. Faraday Soc.* **49**, 1375 (1953).
- [20] E. Weltin, J. P. Weber u. E. Heilbronner, *Theoret. Chim. Acta* **2**, 114 (1964).
- [21] W. Fabian, *Z. Naturforsch.* **33b**, 332 (1978).
- [22] Ausgenommen sind die α -Werte für das 7-Hydroxycumarin-Anion und -Kation, die am Phenolat anion bzw. Cumarin-Kation optimiert wurden.
- [23] D. G. Crosby u. R. V. Berthold, *Anal. Biochem.* **4**, 349 (1962).
- [24] E. A. Bababunmi, M. R. French, R. J. Rutman, O. Bassir u. L. G. Dring, *Biochem. Soc. Trans.* **3**, 940 (1975).
- [25] O. S. Wolfbeis u. G. Uray, *Monatsh. Chem.*, im Druck.
- [26] W. L. F. Armarego, in A. R. Katritzky (Herausg.): *Physical Methods in Heterocyclic Chemistry*, Bd. 3, S. 190, Academic Press, New York-London 1971.
- [27] R. T. Williams, *J. Roy. Inst. Chem.* **83**, 611 (1959).
- [28] P.-S. Song u. W. H. Gordon III, *J. Phys. Chem.* **74**, 4234 (1970).

- [29] G. S. Hammond, C. A. Stout u. A. A. Lamola, J. Am. Chem. Soc. **86**, 3103 (1964).
- [30] R. H. Goodwin u. F. Kavanagh, Arch. Biochem. Biophys. **27**, 152 (1950).
- [31] B. N. Mattoo, Trans. Faraday Soc. **52**, 1184 (1956).
- [32] J. B. Gallivan, Mol. Photochem. **2**, 191 (1970).
- [33] C. E. Whellock, J. Am. Chem. Soc. **81**, 1348 (1959).
- [34] D. W. Fink u. W. R. Köhler, Anal. Chem. **42**, 990 (1970).
- [35] G. K. Sutherland, Arch. Biochem. Biophys. **75**, 412 (1958).
- [36] W. R. Sherman u. E. Robins, Anal. Chem. **40**, 803 (1968).
- [37] Da es sich um eine topologische Regel handelt, ist der kürzeste Weg zu wählen.