

Spektroskopisches und photophysikalisches Verhalten von Acrid-9-onen im Lösungsmittelsystem Benzen/Methanol

Manfred Siegmund^{a, *}, Jürgen Bendig^a,
Michael von Löwis of Menar^a und Jürgen Wilda^b

^a Sektion Chemie, Humboldt-Universität Berlin,
DDR-1040 Berlin, Deutsche Demokratische Republik

^b Sektion Mathematik/Physik, Pädagogische Hochschule „Karl Liebknecht“
Potsdam, DDR-1500 Potsdam, Deutsche Demokratische Republik

(Eingegangen 3. September 1985. Angenommen 27. Januar 1986)

Spectroscopic and Photophysical Behaviour of 9-Acridanones in the Solvent System Benzene/Methanol

Spectroscopic and photophysical studies were carried out on some 10-substituted 9-acridanones in the binary solvent mixture benzene/methanol. The studied systems show non-ideal behaviour. On the basis of the equation $\Delta P_G = A_0 x_p + A_1 x_p^a (1 - x_p)^b$ the polarity of binary mixtures is described quantitatively as a function of their composition. The obtained results are discussed and compared with other empirical relations.

(Keywords: 9-Acridanones; Absorption; Fluorescence; Fluorescence lifetime; Fluorescence quantum yield; Polarity of binary mixtures)

Einleitung

Zur Charakterisierung der niedrigsten angeregten Elektronenzustände und des Desaktivierungsverhaltens 10-substituierter Acrid-9-one dienen spektroskopische und photophysikalische Untersuchungen. Die erhaltenen Ergebnisse zeigen, daß die spektroskopischen Eigenschaften und die Desaktivierungskinetik und -thermodynamik signifikant von der Umgebung (Druck [1], Temperatur [2], Medium [3]) abhängen, was ursächlich auf die Beeinflussung der relativen Lage der elektronischen Energieniveaus zurückzuführen ist. Die Beeinflussung des S_1 -Zustands als Ausgangspunkt für die weitere Energiedistribution des angeregten Moleküls spielt hierbei die entscheidende Rolle.

Wesentliche Informationen zum fluoreszierenden Zustand wurden aus den Absorptions- und Emissionsspektren, den Fluoreszenzquantenaus-

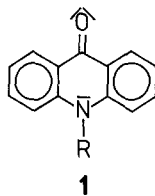
beuten und den Lebensdauern erhalten. Für reine Lösungen gelang es, Beziehungen zwischen der Polarität des Lösungsmittels in Form empirischer Polaritätsparameter (E_T , AN) bzw. makroskopischer physikalischer Größen (ϵ , n_D) und den experimentellen spektroskopischen und photo-physikalischen Daten aufzustellen. Im folgenden werden experimentelle Ergebnisse derartiger Untersuchungen an 10*H*-Acrid-9-on (**1 a**), 10-Methylacrid-9-on (**1 b**) und 10-Phenylacrid-9-on (**1 c**) in binären Lösungsmittelgemischen exemplarisch am System Benzen/Methanol vorgestellt und diskutiert. Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, ausgehend von einer mechanistischen Beschreibung der Polaritätseinflüsse binärer Gemische auf die untersuchten Acrid-9-one, eine quantitative Beschreibung der experimentellen Ergebnisse zu geben.

Allgemeine Grundlagen

Für die quantitative Beschreibung der Solvenspolarität binärer Flüssigkeitsgemische als Funktion ihrer Zusammensetzung wurde von *Langhals* [4] Gleichung (1) vorgeschlagen. Hierin stellt ΔP_G eine Polaritätsgröße mit der Dimension einer Energie dar, während E_D und c^* empirische Parameter der Gleichung sind. Die Brauchbarkeit dieses Ansatzes, dem eine rein mathematische Beschreibung eines empirischen Zusammenhangs zugrunde liegt, wurde an einer Vielzahl von Beispielen aus der Spektroskopie, Thermodynamik und Reaktionskinetik nachgewiesen [5].

$$\Delta P_G = P_G - P_G^0 = E_D \cdot \ln(c_p/c^* + 1) \quad (1)$$

P_G Polarität des binären Flüssigkeitsgemischs; P_G^0 Polaritätswert der reinen unpolaren Komponente; c_p molare Konzentration der polaren Komponente.



- a: R = H
- b: R = CH₃
- c: R = C₆H₅

Eine weitere Möglichkeit, den Zusammenhang zwischen Solvenspolarität und thermodynamischen Größen binärer Systeme zu beschreiben, ist mit der Potenzreihe von *Redlich* und *Kister* [6] gegeben. Wird davon ausgegangen, daß sich die der Polaritätsänderung entsprechende Meßgröße ΔP_G aus einem vom Molenbruch der polaren Komponente x_p linear abhängigen Term P_0 , der additives Verhalten einer binären Mischung charakterisieren soll, und einen Zusatzbeitrag P_z in Form der oben

genannten Potenzreihe zusammensetzt, so wird bei Vernachlässigung höherer Glieder Gleichung (2) erhalten.

$$\Delta P_G = P_0 + P_z = A_0 x_p + x_p(1 - x_p) [A_1 + A_2(2x_p - 1) + A_3(2x_p - 1)^2] \quad (2)$$

Der Zusatzbeitrag, der als molare Zusatzpolarität bezeichnet werden kann [7], beschreibt die Abweichung vom idealen Mischungsverhalten und geht im einfachsten Fall ($A_2 = A_3 = 0$) in den Ansatz von Porter [8] mit $P_z = A_1 \cdot x_p(1 - x_p)$ über.

Auf der Grundlage dieses Ansatzes schlagen wir für die Zusatzpolarität einen modifizierten Porter-Ansatz mit gebrochenen Exponenten vor, so daß Gleichung (3) erhalten wird.

$$\Delta P_G = A_0 x_p + A_1 x_p^a (1 - x_p)^b \quad (3)$$

In die Zusatzpolarität gehen die Beiträge der polaren (x_p) und unpolaren ($x_u = 1 - x_p$) Komponente zum nicht-idealen Verhalten einer Mischung ein. Über die empirischen Parameter A_0 , A_1 , a und b ist dann eine quantitative Beschreibung der Solvation einer gelösten Verbindung möglich, die als Polaritätsindikator dient.

Der Konzentrationsverlauf für die Polaritätsfunktion ist in Abb. 1. für verschiedene Kombinationen von a und b dargestellt. Für den Fall $a = b$

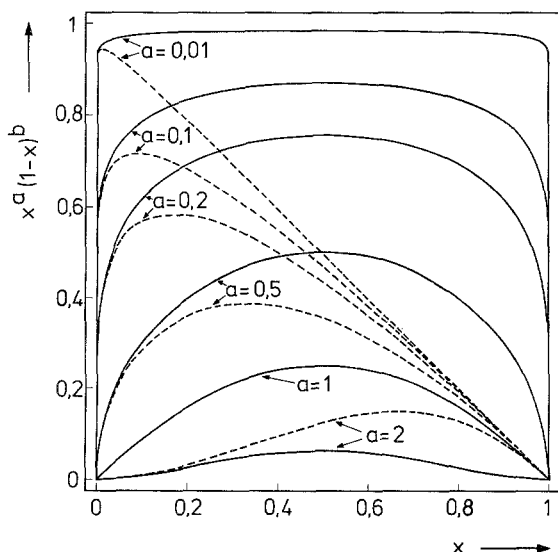


Abb. 1. Funktionsverlauf von $x^a(1 - x_p)^b$ in Abhängigkeit vom Molenbruch x für verschiedene Kombinationen von a und b (— $a = b$; - - - $a \neq b = 1$)

liegt maximale Abweichung vom idealen Mischungsverhalten beim Molenbruch $x = x_p = 0.5$ vor, während für $a \ll b$ bereits bei hoher Verdünnung an polarer Komponente ($x_p < 0.01$) eine große Zusatzpolarität auftritt, die mit zunehmendem Molenbruch dann als linearer Beitrag zur Gesamtpolaritätsänderung ΔP_G eingeht. Mit steigende Exponenten a und b nimmt P_z schnell ab, was zunehmend ideales Verhalten eines binären Systems charakterisiert.

Die Gleichungen (2) und (3) werden zur quantitativen Beschreibung des Zusammenhangs zwischen der Solvenspolarität und spektroskopischen sowie kinetischen Größen in binären Lösungsmittelsystemen herangezogen. Im Unterschied zu Gleichung (1) sollte damit auch für den Fall der Polaritätsüberhöhung [9, 10] eine geschlossene Anpassung an den experimentellen Kurvenverlauf möglich sein. Auf eine Berücksichtigung chemischer Gleichgewichte, wie sie in [11] vorgenommen wurde, wird im Rahmen unserer Behandlung verzichtet, da sich aus den Experimenten keine eindeutigen Hinweise dafür ergaben.

Ergebnisse und Diskussion

Absorptions- und Fluoreszenzspektren

In Abb. 2 sind für Verbindung **1b** die Wellenzahldifferenzen der Absorption $\Delta\tilde{\nu}_a = \tilde{\nu}_a - \tilde{\nu}_a^0$ gegen den Molenbruch des polareren Lösungsmittels Methanol aufgetragen. Die experimentellen Befunde können in folgender Weise interpretiert werden: Wie bereits beschrieben [3] zeigen die Acrid-9-one in Lösung eine positive Solvatochromie des längstwelligen Elektronenübergangs. Die Freie Enthalpie der Solvation ist für polare Lösungsmittel größer als für unpolare. Damit ist der Anteil der polaren Moleküle in der Solvathülle des Acrid-9-ons sowohl im Grund- als auch im Anregungszustand größer, als aus dem Molenbruch der binären Mischung folgen würde, was sich in der Abweichung vom idealen (additiven) Verhalten in Form einer Zusatzverschiebung ausdrückt. Ein Vergleich von $\tilde{\nu}_a$ und $\tilde{\nu}_f$ (siehe Tabelle 1) zeigt, daß sich die Bandenlage im Fluoreszenzspektrum bei Zusatz geringer Mengen Methanol ($x_p < 0.2$) stärker verschiebt als im Absorptionsspektrum. Dieser Befund steht mit dem höheren Dipolmoment des fluoreszierenden Zustands gegenüber dem Grundzustand in Einklang [3, 12]. Damit wird in der Solvathülle des S_1 -Zustands die polare Komponente Methanol noch stärker überrepräsentiert sein als es schon für den S_0 -Grundzustand der Fall ist.

Mit steigendem Molenbruch ($x_p > 0.3$) wird eine Polaritätsüberhöhung beobachtet, für die in protischen Lösungsmittelgemischen die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen verantwortlich gemacht wird [9, 10]. Die Polaritätsüberhöhung wird von uns mit der Konkurrenz zwischen Solvent-Solvent- und Solvent-Solute-Wechselwirkung erklärt.

Tabelle 1. *Spektroskopische und photophysikalische Daten der Verbindungen 1 a, 1 b und 1 c in binären Lösungsmittelgemisch Benzen/Methanol*

x_p	$\tilde{\nu}_a$	$\tilde{\nu}_f$	ϕ_f			τ_f		
	in cm^{-1}	in cm^{-1}	1 a	1 b	1 c	1 a	1 b	1 c
0	25 189	24 570	0.06 ₅	0.09 ₅	0.08	0.7	1.2	0.7
9 · 10 ⁻⁷	—	—	—	—	—	—	1.1	—
4 · 10 ⁻⁶	—	—	—	—	—	0.8	1.2	0.8
9 · 10 ⁻⁶	25 189	24 570	0.06 ₅	0.09 ₅	0.08	—	—	—
4 · 10 ⁻⁵	—	—	—	—	—	1.0	1.2	0.7
9 · 10 ⁻⁵	25 189	24 570	0.07 ₅	0.11	0.08	—	1.1	—
0.0002	—	—	—	—	—	—	1.3	—
0.0004	—	—	—	—	—	0.9	1.2	0.9
0.0009	25 189	24 570	0.08 ₅	0.12	0.10	—	1.5	—
0.0018	25 189	24 520	0.10	0.14	0.11	—	1.9	—
0.0044	25 183	24 480	0.11	0.16	0.14	1.3	3.1	0.8
0.0087	25 176	24 390	0.15	0.18	0.16	2.2	4.2	1.0
0.0174	25 157	24 210	0.33	0.35	0.31	3.8	6.8	1.7
0.0217	25 151	24 140	—	0.38	—	—	—	—
0.0428	25 124	24 020	0.49	0.50	0.48	6.1	8.2	3.2
0.0837	25 060	23 920	0.74	0.76	0.75	8.1	9.4	4.7
0.1035	25 030	23 890	—	0.78	—	—	—	—
0.1602	24 932	23 820	0.82	0.84	0.85	—	10.2	—
0.1960	24 876	23 780	—	0.89	—	—	—	—
0.3542	24 760	23 670	0.94	0.94	0.94	10.6	11.2	7.5
0.4846	24 722	23 610	—	0.97	—	—	—	—
0.5939	24 710	23 560	—	0.98	—	—	—	—
0.6869	24 710	23 520	—	—	—	—	—	—
0.7669	24 726	23 500	—	0.98	—	—	—	—
0.8366	24 744	23 500	—	—	—	—	—	—
0.8977	24 768	23 520	—	0.99	—	—	—	—
0.9518	24 792	23 550	—	—	—	—	—	—
1	24 814	23 580	0.99	0.99	0.98	11.7	12.0	8.3

Für eine optimale Wechselwirkung zwischen Acrid-9-on und Methanol in Lösungsmittelgemischen ist eine bestimmte sterische Anordnung der Methanolmoleküle notwendig, die sich von der in reinem Methanol unterscheiden wird. Die damit erzwungene Anordnung wird energetisch ungünstig sein bezüglich der Solvent-Solvent-Wechselwirkung. Für das Gesamtsystem ist deshalb ein optimaler Solvatationszustand typisch, der einen energetischen Kompromiß zwischen Solvent-Solvent- und Solvent-Solute-Wechselwirkung darstellt. Mit zunehmender Stärke letzterer wird deren Beitrag zum Gesamtzustand zur bestimmenden Größe und der Molenbruch für das Maximum der Polaritätsüberhöhung in Richtung

$x_p = 1$ verschoben. Auf diese Weise ist zu verstehen, warum das Maximum für die Absorption in Abb. 2 bei $x_p \approx 0.6$ und für die Fluoreszenz (vgl. Tab. 1) bei $x_p \approx 0.8$ liegt.

Zur quantitativen Beschreibung der Bandenlage in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Gemische wurde die Anpassung an die experimentellen Daten nach Gleichung (2) und (3) durchgeführt. Die Ergebnisse der nicht-linearen Regressionsrechnung sind für Verbindung **1b** in Tabelle 2 enthalten. Aufgrund der positiven Solvatochromie der

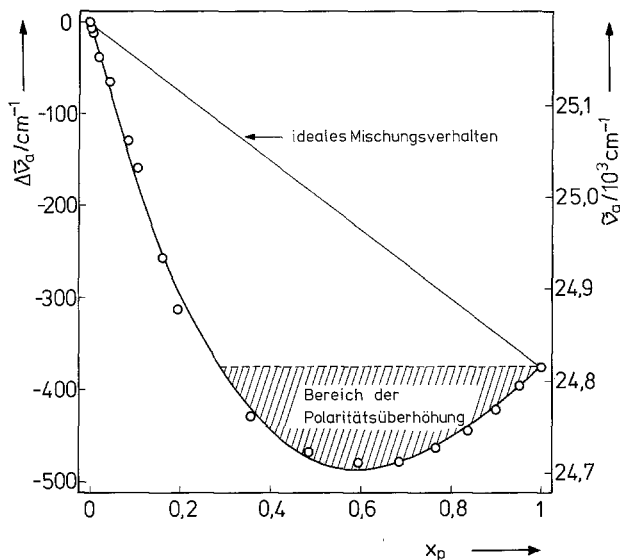


Abb. 2. Wellenzahlverschiebung $\Delta\bar{\nu}_a$ der Absorption von Verbindung **1b** in Abhängigkeit vom Methanol-Molenbruch x_p und nach Gleichung (2) angepaßter Kurvenverlauf

Acrid-9-one ist der Parameter A_0 negativ. Sowohl für die Absorption als auch die Fluoreszenz gilt $a < b$, wobei für alle untersuchten Acrid-9-one im System Benzen/Methanol eine Polaritätsüberhöhung auftritt.

Eine geschlossene Anpassung an die experimentellen Daten mit Gleichung (1) gelang nicht, da das Modell von *Langhals* voraussetzt, daß sich die Lösungsmittelpolarität monoton mit der Erhöhung des Anteils an polarer Komponente verändert.

Fluoreszenzquantenausbeuten und -lebensdauern

Die Abb. 3 zeigt für Verbindung **1b** die Abhängigkeit der Fluoreszenzquantenausbeute ϕ_f und wahren Fluoreszenzlebensdauer τ_f von der

Zusammensetzung des Lösungsmittelgemischs. Aus der grafischen Auftragung ist zu erkennen, daß bereits ein geringer Methanolzusatz einen starken Anstieg von ϕ_f und τ_f bewirkt und bei einer Methanolkonzentration $c_p \approx 4 \text{ mol/l}$ ($x_p \approx 0.3$) die Kurven [Anpassung nach Gleichung (3)] nahezu den Grenzwert für reine methanolische Lösungen erreicht haben.

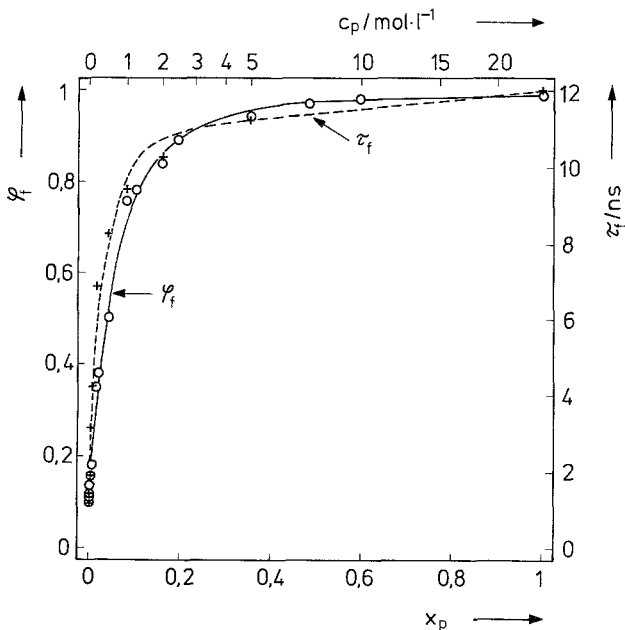


Abb. 3. Abhängigkeit der Fluoreszenzquantenausbeute ϕ_f (o) und Fluoreszenzlebensdauer τ_f (+) von Verbindung **1b** vom Methanol-Molenbruch x_p und nach Gleichung (3) angepaßte Kurven (ϕ_f —; τ_f - - -)

Dieses Verhalten ist wiederum Ausdruck der unterschiedlichen Solvationsenergien und des dadurch bedingten höheren Anteils von Methanolköulen an der Solvathülle der Acrid-9-one.

Im Rahmen der experimentellen Meßgenauigkeit wurde für ϕ_f und τ_f keine Polaritätsüberhöhung beobachtet, zumal auch die Grenzwerte $\phi_f = 1$ und $\tau_f = \tau_f^n$ (τ_f^n -natürliche Fluoreszenzlebensdauer) bereits bei Molenbrüchen x_p erreicht sind, bei denen noch keine merkliche Polaritätsüberhöhung auftritt (vgl. die fluoreszenzspektroskopischen Befunde). Damit sollten die Ergebnisse auch mit Gleichung (1) geschlossen auswertbar sein.

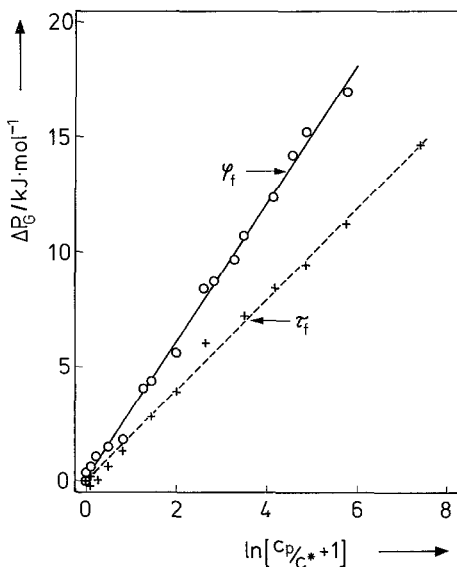


Abb. 4. Zusammenhang zwischen ΔP_G und $\ln(c_p/c^* + 1)$ nach Gleichung (1) für ϕ_f (—o—o—) und τ_f (—+—+—+—) von Verbindung **1b**

Für die Korrelationen mit Gleichung (1) und Gleichung (2) bzw. (3) wurden für ϕ_f und τ_f folgende energetische Größen [13] eingeführt, die aus dem Desaktivierungsmodell des S₁-Zustands von Acrid-9-onen [2] folgen.

$$\Delta P_G = RT[\ln(1/\phi_f^0 - 1) - \ln(1/\phi_f - 1)] \quad (4)$$

$$\Delta P_G = RT[\ln(\tau_f^0/\tau_f - 1) - \ln(\tau_f^0/\tau_f - 1)] \quad (5)$$

Die Güte der Anpassung an die experimentellen Daten mit den Gleichungen (1) und (3) ist vergleichbar, während mit (2) deutlich schlechtere Ergebnisse erzielt wurden. Die für die Verbindungen **1a**, **1b** und **1c** erhaltenen Resultate sind in Tabelle 2 aufgeführt. Der Abb. 4 können für Verbindung **1b** die grafischen Darstellungen für die Korrelation von ϕ_f und τ_f gegen x_p nach Gleichung (1) entnommen werden. Die gute Anpassung nach (1) wird durch den Umstand begünstigt, daß sich die Polaritätsüberhöhung nicht nachweisbar auf die Größe ϕ_f und τ_f auswirkt.

Da Fluoreszenzlebensdauer und -quantenausbeute ein und denselben Zustand bzw. Desaktivierungsprozeß beschreiben, ist zu erwarten, daß vergleichbare Parameter für die jeweilige Korrelationsfunktion erhalten werden. Tabelle 2 zeigt innerhalb des Meßfehlers eine hinreichende Übereinstimmung der berechneten Parameter.

Tabelle 2. Ergebnisse der Anpassung an die experimentellen Daten nach den Gleichungen (1), (2) und (3)

Meßgröße	Verbindung	n^a	Anpassungsgleichung	Δy^b	Parameter							
					E_D kJ/mol	c^* mol/l	A_0 kJ/mol	A_1 kJ/mol	A_2 kJ/mol	A_3 kJ/mol	a	b
$\tilde{\nu}_a$	1b	21	(2)	0.21	—	—	-4.49	-13.9	4.3	0	—	—
			(3)	0.26	—	—	-4.49	-16	—	—	0.96	1.2
$\tilde{\nu}_f$	1b	21	(2)	2.81	—	—	-11.84	-21	30	-50	—	—
			(3)	1.50	—	—	-11.84	-17	—	—	0.38	1.1
Φ_f	1a	13	(1)	0.81	3.0	0.06	—	—	—	—	—	—
			(3)	1.03	—	—	17.99	32	—	—	0.5	2.3
	1b	18	(1)	0.71	3.0	0.08	—	—	—	—	—	—
			(3)	0.96	—	—	16.97	21.9	—	—	0.46	1.47
	1c	13	(1)	1.16	2.7	0.05	—	—	—	—	—	—
			(3)	0.69	—	—	15.69	35	—	—	0.57	2.3
τ_f	1a	11	(1)	1.04	2.3	0.03	—	—	—	—	—	—
			(3)	0.93	—	—	15.28	30	—	—	0.5	2.5
	1b	17	(1)	0.70	2.0	0.015	—	—	—	—	—	—
			(3)	1.32	—	—	14.65	30	—	—	0.4	3
	1c	11	(1)	1.39	2.2	0.08	—	—	—	—	—	—
			(3)	0.81	—	—	11.69	50	—	—	0.8	3

^a Anzahl der für die Anpassung verwendeten Meßpunkte.

^b Anpassungsfehler nach der Definition im experimentellen Teil.

Experimenteller Teil

Acrid-9-on (**1a**) (Merck-Schuchardt, Hohenbrunn) wurde durch wiederholte Sublimation im Ölpumpenvakuum bei ca. 570 K gereinigt. Die Darstellung der Acrid-9-one **1b** und **1c** erfolgte nach bekannten Syntheseverfahren [14]. Sie wurden durch mehrmalige Umkristallisation aus Ethanol gereinigt. Für die spektroskopischen Messungen wurden $2 \cdot 10^{-4}$ bis $5 \cdot 10^{-7}$ molare Lösungen verwendet. Benzen und Methanol standen hierbei als Uvasole (Merck, Darmstadt) zur Verfügung.

Die Aufnahme der UV-Vis-Absorptionsspektren erfolgte an einem Perkin-Elmer 556 Spektrophotometer, während die Fluoreszenzspektren mit einem Perkin-Elmer-Hitachi MPF 2A Fluoreszenz-Spektrophotometer registriert wurden.

Die absoluten Fluoreszenzquantenausbeuten wurden nach einem Relativverfahren [15] unter Berücksichtigung der Änderung des Brechungsindex bestimmt. Der Fehler der Quantenausbeutebestimmung kann mit $\pm 4\%$ angegeben werden.

Die Fluoreszenzabklingkurven wurden nach Anregung mit einem Stickstoffimpuls laser ($\lambda = 337.1 \text{ nm}$) aufgenommen und die Fluoreszenzlebensdauern mittels Rechenprogrammen bestimmt [16]. Die Genauigkeit der Meßwerte beträgt $\pm 0.4 \text{ ns}$.

Sämtliche Messungen wurden bei ca. 298 K unter aeroben Bedingungen durchgeführt. Die erhaltenen Meßwerte zeigten keine Konzentrationsabhängigkeit im untersuchten Konzentrationsbereich.

Die nichtlinearen Regressionsrechnungen wurden mit dem Programm NIL-REG an einem 6/16 Interdata-Rechner (Perkin-Elmer, Oceanport) durchgeführt. Als Kriterium für die Güte der Anpassung diente der Anpassungsfehler Δy , der durch $\Delta y = \pm t \cdot s_y$ definiert ist. Hierbei sind s_y die Standardabweichung der Meßreihe und t das Quantil der t -Verteilung bei der Wahrscheinlichkeit $P = 0.95$.

Literatur

- [1] Brauer H-D, Schmidt R, Hammerich B (1981) Z Naturforsch 36a: 489
- [2] Siegmund M, Bendig J (1978) Ber Bunsenges physik Chem 82: 1061
- [3] Siegmund M, Bendig J (1980) Z Naturforsch 35a: 1076
- [4] Langhals H (1981) Nouv J Chim 5: 97
- [5] Langhals H (1982) Angew Chem 94: 739
- [6] Redlich O, Kister AT (1948) Ind Engng Chem 40: 345
- [7] Zur detaillierten Darstellung der Thermodynamik binärer Systeme und Begriffsdefinitionen siehe: Haase R (1956) Thermodynamik der Mischphasen. Springer, Berlin Göttingen Heidelberg
- [8] Porter AW (1920) Trans Faraday Soc 16: 336
- [9] Maksimovic ZB, Reichardt C, Spiric A (1974) Fresenius Z Anal Chem 270: 100
- [10] Langhals H (1981) Nouv J Chim 5: 511
- [11] Elias H, Gumbel G, Neitzel S, Volz H (1981) Fresenius Z Anal Chem 306: 240
- [12] Varma CAGO, Groenen EJJ (1972) Rec Trav Chim Pays-Bas 91: 296
- [13] Aus Gleichung $\ln(1/\phi_f - 1) = -E_a/RT + \ln(k_{isc}^*/k_f^n)$ folgt $-RT \cdot \ln(1/\phi_f - 1) \approx E_a$ und mit $\phi_f = \tau_f/\tau_f^n$ ergibt sich analog $-RT \cdot \ln(\tau_f^n/\tau_f - 1) \approx E_a$.
- [14] Gagan JMF (1973) 9-Acridanonones. In: Acheson RM (ed) Acridines, 2nd ed. John Wiley and Sons, New York
- [15] Demas JN, Crosby CA (1971) J Chem Physics 75: 1
- [16] Wilda J (1980) Dissertation A PH Karl Liebknecht Potsdam