

Die Lösungsmittelabhängigkeit der Elektronenspektren und die Änderung der Dipoleigenschaften N-substituierter Acridone bei elektronischer Anregung

M. Siegmund und J. Bendig

Sektion Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin

Z. Naturforsch. **35a**, 1076–1086 (1980); eingegangen am 5. April 1980

The Solvent Dependence of the Electronic Spectra and the Change of the Dipole Properties of N-Substituted Acridones at Electronic Excitation

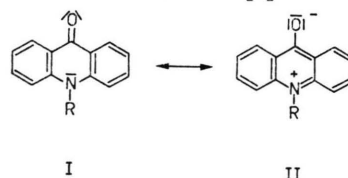
The absorption and fluorescence spectra of acridone, N-methylacridone and N-phenylacridone are measured at 298 K for 35 solvents of different polarity. For the long wave 1L_a -transition, which shows a distinct positive solvatochromism, the oscillator strength and the natural fluorescence lifetime are calculated. The change of the dipole moment (μ_d), determined from the Stokes' shift as a function of solvent polarity, is nearly parallel to that of the ground state (μ_g). The absolute values and directions of μ_g and μ_e confirm the increasing polar character of the S_1 -state within the sequence N-phenylacridone, acridone and N-methylacridone. These values are used for an interpretation of the charge distribution and solvation of the S_0 - and S_1 -states. By consideration of the solvent relaxation and the activation energy of the temperature dependent S_1 - T_2 intersystem crossing process it is shown that in addition to the decrease of the S_1 -energy with increasing solvent polarity the T_2 -energy increases relative to S_0 , especially in the case of protic solvents.

1. Einleitung

Das photophysikalische Desaktivierungsverhalten des fluoreszenzfähigen π, π^* -Singulett-Zustandes von Acridon und seinen N-substituierten Derivaten wird bezüglich der einzelnen Desaktivierungsprozesse stark von der Umgebung beeinflusst [1–4]. In einer vorangegangenen Arbeit [5] konnten wir die Temperatur- und Lösungsmittelabhängigkeit der Fluoreszenzquantenausbeute auf einen mit der Fluoreszenz konkurrierenden temperaturabhängigen ISC-Prozeß zurückführen, wobei die Lösungsmittelabhängigkeit in engem Zusammenhang mit der Solvatisierung der an der Desaktivierung beteiligten Anregungszustände steht.

Bei früheren Untersuchungen wurde für Acridon [6] und N-Methylacridon [7] eine relativ geringe positive Solvatochromie des S_0 - S_1 -Überganges in Absorption und Fluoreszenz festgestellt. In der vorliegenden Arbeit haben wir die Lösungsmittelabhängigkeit der Absorptions- und Fluoreszenzspektren von Acridon, N-Methylacridon und N-Phenylacridon eingehend untersucht. Für die Beschreibung des Grundzustandes wurde das Vorliegen mesomerer Grenzstrukturen angenommen

[8], die geeignet sind, sowohl die spektroskopischen Befunde als auch das chemische Reaktionsverhalten der Acridone [9] zu erklären.



Auf der Basis experimenteller Dipolmomente des Grundzustandes sollen die aus den spektroskopischen Untersuchungen erhaltenen Stokes'schen Verschiebungen zur Charakterisierung der Ladungsänderung bei optischer Anregung herangezogen werden. Aus dem Solvationsverhalten einerseits und dem Zusammenhang zwischen der Oszillatorstärke des S_0 - S_1 -Überganges, der natürlichen Fluoreszenzlebensdauer des S_1 -Zustandes und der Fluoreszenzquantenausbeute bei Lösungsmittelvariation andererseits ist es dann möglich, den Lösungsmiteleinfluß auf die Kinetik der Desaktivierung des fluoreszierenden Singulett-Zustandes der Acridone zu diskutieren.

2. Experimentelles

Die Darstellung der Acridone erfolgte nach bekannten Syntheseverfahren [9]. Für die spektro-

Sonderdruckanforderungen an Dr. M. Siegmund, Humboldt-Universität, Sektion Chemie, Abt. Strukturanalytik, Hessische Str. 1/2, DDR-1040 Berlin.

0340-4811 / 80 / 0900-1076 \$ 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.

skopischen Untersuchungen wurden Acridon (A) durch Sublimation, N-Methylacridon (MA) und N-Phenylacridon (PA) durch wiederholte Umkristallisation aus Ethanol gereinigt. Die Lösungsmittel standen vorwiegend als Uvasole (Fa. Merck, Darmstadt) zur Verfügung oder ihre Reinigung erfolgte nach Standardmethoden [10].

Die UV-Absorptionsspektren wurden an einem Perkin-Elmer 556 Spektrophotometer aufgenommen. Zur Vermeidung von Reemissionseffekten [11] betrugen die Konzentrationen an Acridon maximal $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$. Die Bandenintegration zur Bestimmung der Oszillatorstärken wurde jeweils in den Wellenzahlgrenzen von $22 \dots 32 \cdot 10^5 \text{ m}^{-1}$ durchgeführt.

Die Aufnahme der Fluoreszenzspektren erfolgte an einem Perkin-Elmer-Hitachi MPF 2A Spek-

trophotometer. Weitere Details der Spektrenaufnahme und Fluoreszenzquantenausbeutebestimmung sind in [5] beschrieben.

3. Ergebnisse

A, MA und PA wurden jeweils in 35 Lösungsmitteln absorptions- und fluoreszenzspektroskopisch untersucht. Die spektroskopischen Daten sind in Tab. 1. zusammengestellt, während in den Abb. 1 und 2 exemplarisch die Spektren von MA in Hexan und Ethanol wiedergegeben sind.

Für zehn ausgewählte Lösungsmittel wurde vom $^1\text{L}_a$ -Übergang im Absorptionsspektrum die integrale Intensität $\int \varepsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}$ (in $\text{m} \cdot \text{mol}^{-1}$) und die Wellenzahl des Bandenschwerpunktes $\tilde{\nu}_a^m$ (in m^{-1}) be-

Tab. 1. Absorptions- und Fluoreszenzwellenzahlen $\tilde{\nu}_a^0$ und $\tilde{\nu}_f^0$ (in 10^5 m^{-1}) des $^1\text{L}_a$ -Übergangs von Acridon (A), N-Methylacridon (MA) und N-Phenylacridon (PA) in den verwendeten Lösungsmitteln.

Nr.	Lösungsmittel	A $\tilde{\nu}_a^0$	$\tilde{\nu}_f^0$	MA $\tilde{\nu}_a^0$	$\tilde{\nu}_f^0$	PA $\tilde{\nu}_a^0$	$\tilde{\nu}_f^0$
1	Wasser	24,91	23,98	24,33	23,09	24,75	23,70
2	Methanol	25,19	24,27	24,81	23,58	25,13	24,04
3	Ethanol	25,16	24,21	24,84	23,64	25,16	24,10
4	Propanol-(2)	25,22	24,33	24,94	23,75	25,19	24,21
5	Cyclohexanol	25,19	24,27	24,90	23,75	25,16	24,16
6	Formamid	25,00	24,04	24,57	23,36	24,94	23,92
7	N-Methylformamid	25,19	24,27	24,81	23,64	25,19	24,16
8	N-Methylacetamid	25,25	24,33	24,90	23,75	25,26	24,27
9	N, N-Dimethylformamid	25,38	24,60	24,94	24,04	25,29	24,51
10	N, N-Dimethylacetamid	25,38	24,57	24,94	24,04	25,35	24,63
11	Tetrachlormethan	25,84	25,22	25,41	24,75	25,64	24,97
12	Trichlormethan	25,61	24,69	25,00	24,15	25,29	24,51
13	Dichlormethan	25,74	25,10	25,06	24,33	25,38	24,69
14	Tetrachlorethen	25,91	25,25	25,41	24,78	25,67	25,03
15	1,2-Dichlorethan	25,71	25,00	25,06	24,27	25,38	24,69
16	Benzen	25,84	25,19	25,19	24,57	25,54	24,91
17	Methylbenzen	25,84	25,19	25,25	24,60	25,58	24,94
18	Pyridin	25,25	24,45	24,94	24,15	25,29	24,57
19	Acetonitril	25,61	24,88	25,13	24,27	25,45	24,69
20	Cyanobenzen	25,38	24,63	24,94	24,10	25,29	24,57
21	Aceton	25,58	24,84	25,19	24,33	25,51	24,81
22	Diethylether	25,84	25,19	25,51	24,84	25,77	25,13
23	1,2-Dimethoxyethan	25,61	24,94	25,25	24,51	25,51	24,78
24	1,4-Dioxan	25,64	24,90	25,22	24,54	25,58	24,88
25	Tetrahydrofuran	25,51	24,75	25,13	24,39	25,54	24,81
26	Methoxybenzen	25,58	24,88	25,06	24,33	25,41	24,75
27	Methyleyclohexan	26,25	25,58	25,67	25,06	25,94	25,29
28	Cyclohexan	26,18	25,51	25,64	25,06	25,91	25,25
29	2-Methylbutan	26,28	25,64	25,70	25,09	25,97	25,35
30	Hexan	26,25	25,58	25,70	25,12	25,97	25,32
31	HMPT ^a	25,38	24,63	25,06	24,33	25,45	24,78
32	Dimethylsulfoxid	25,25	24,39	24,84	23,87	25,19	24,45
33	Ethylacetat	25,74	25,13	25,32	24,57	25,64	24,94
34	Methylbenzoat	25,45	24,75	25,06	24,27	25,41	24,69
35	Triethylamin	25,91	25,25	25,54	24,87	25,81	25,19

^a Hexamethylphosphorsäuretriamid.

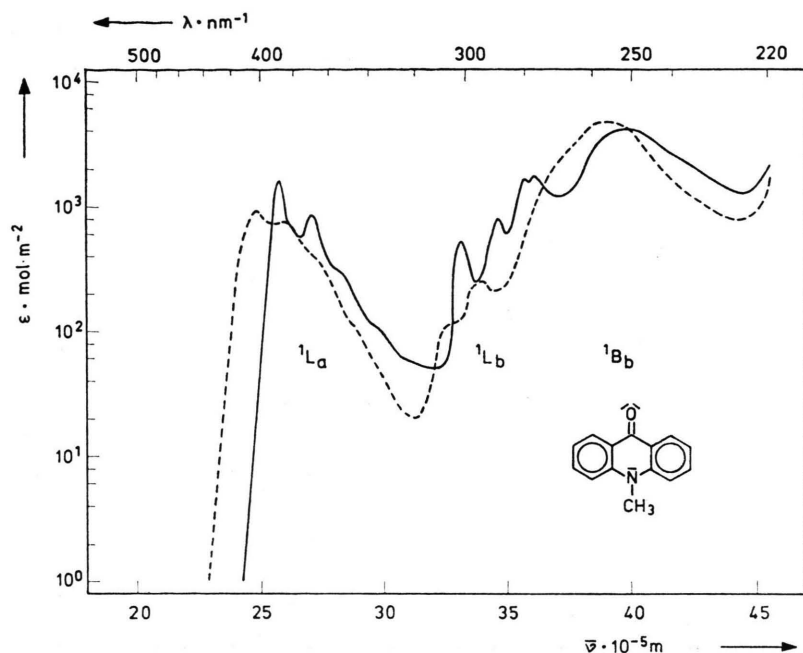


Abb. 1. UV-Absorptionsspektrum von MA in Hexan (—) und Ethanol (-----) bei 298 K.

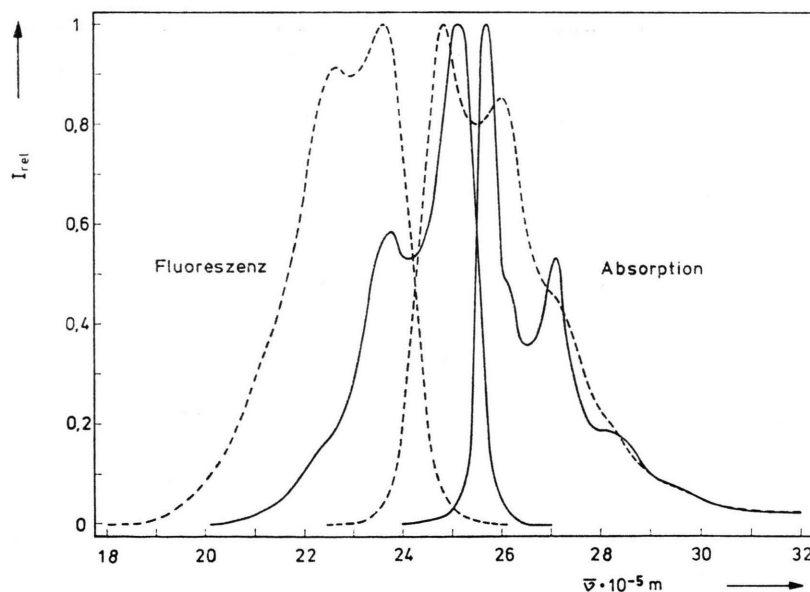


Abb. 2. 1L_a -Übergang von MA in Absorption und Fluoreszenz bei 298 K in Hexan (—) und Ethanol (-----).

stimmt. Die Berechnung der Oszillatorstärke f erfolgte nach der Gleichung [12]

$$f = \frac{4,3 \cdot 10^{-10}}{n} \int \varepsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}, \quad (1)$$

n — Brechungsindex des Lösungsmittels,

während die natürliche Fluoreszenzlebensdauer τ_f^n (in ns) nach der Gleichung [13]

$$\frac{1}{\tau_f^n} = 2,9 \cdot 10^{-23} n^2 (\tilde{\nu}_a m)^2 \int \varepsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \quad (2)$$

erhalten wurde. Diese Werte können ebenso wie die aus den Fluoreszenzintensitäten bestimmten Quantenausbeuten φ_f der Tab. 2 entnommen werden.

Zur Dipolmomentbestimmung des angeregten Zustandes wurde der Onsager-Wechselwirkungs-

Tab. 2. Spektrale Daten der Absorption und Fluoreszenz ($^1\text{L}_a$ -Übergang) der Acridone **A**, **MA** und **PA** in ausgewählten Lösungsmitteln bei 298 K.

Nr.	Lösungsmittel	Substanz	$\bar{\nu}_a^m$ in 10^5 m^{-1}	$\int \varepsilon(\bar{\nu}) d\bar{\nu}$ in 10^8 m mol^{-1}	f	τ_f^n in ns	φ_f
1	Wasser	A	26,08	2,46	0,07 ₉	11,6	1
		MA	25,32	2,52	0,08 ₁	12,0	1
		PA	26,05	3,41	0,11 ₀	8,4	1
2	Methanol	A	26,35	2,43	0,07 ₉	11,6	0,99
		MA	25,77	2,51	0,08 ₁	11,8	0,99
		PA	26,38	3,49	0,11 ₃	8,1	0,98
3	Ethanol	A	26,35	2,50	0,07 ₉	10,8	0,97
		MA	25,77	2,55	0,08 ₁	11,0	0,98
		PA	26,35	3,51	0,11 ₁	7,7	0,99
4	Acetonitril	A	26,67	2,37	0,07 ₆	11,4	0,38
		MA	26,04	2,43	0,07 ₈	11,6	0,55
		PA	26,60	3,27	0,10 ₅	8,3	0,48
5	Trichlor-methan	A	26,60	2,40	0,07 ₂	9,8	0,26
		MA	25,88	2,54	0,07 ₆	9,7	0,30
		PA	26,42	3,56	0,10 ₆	6,7	0,27
6	Dichlor-methan	A	26,80	2,44	0,07 ₄	9,7	0,22
		MA	25,97	2,60	0,07 ₉	9,7	0,27
		PA	26,50	3,51	0,10 ₆	6,9	0,24
7	1,4-Dioxan	A	26,74	2,49	0,07 ₅	9,6	0,09 ₅
		MA	26,18	2,57	0,07 ₈	9,7	0,15
		PA	26,75	3,26	0,09 ₉	7,3	0,11
8	Benzen	A	26,81	2,49	0,07 ₂	8,5	0,06 ₅
		MA	26,04	2,55	0,07 ₃	8,9	0,09 ₅
		PA	26,60	3,27	0,09 ₄	6,6	0,08
9	Cyclohexan	A ^a					0,01 ₅
		MA	26,53	2,44	0,07 ₄	9,9	0,01 ₇
		PA ^a					0,01 ₇
10	Hexan	A ^a					0,01 ₁
		MA	26,53	2,41	0,07 ₆	10,8	0,01 ₅
		PA ^a					0,01 ₅

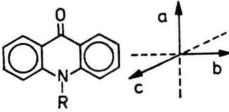
^a zu geringe Löslichkeit für eine quantitative Auswertung.

radius im Grundzustand a_0 aus Dreiding-Modellen ermittelt, der sich für Rotationsellipsoide aus der Beziehung [14]

$$a_0 \approx 0,8 b. \quad (3)$$

ergibt, wobei b die längste Molekülachse darstellt. Die den Dreiding-Modellen entnommenen Molekülabbmessungen sind in Tab. 3 aufgeführt, woraus für alle Acridone ein Wert von $a_0 \approx 0,452 \text{ nm}$ folgt. Die damit und mit Hilfe der Dipolmomente der Grundzustände p_g aus der Lösungsmittelabhängigkeit der Stokes'schen Verschiebung $\Delta\bar{\nu}^{00}$ nach verschiedenen Ansätzen bestimmten Dipolmomentänderungen p_d und Dipolmomente des Singulett-Anregungszustandes p_e sind in Tab. 4 angegeben. Die besten Korrelationen ergaben sich jeweils bei Verwendung der von Bachšiev [15] bzw. Bilot und

Tab. 3. Molekülgeometrie und Dreiding-Molekülabbmessungen (in nm) für die Acridone **A**, **MA** und **PA**.

Molekülgeometrie	Substanz	Molekülachsen		
		a	b	c
	A	0,310	0,565	0,200
	MA	0,350	0,565	0,250
	PA	0,560	0,565	0,200

Kawski [16] abgeleiteten Lösungsmittelparameter (vgl. auch [17]).

Mit den Dipolmomenten p_g und p_e war es dann nach der Theorie von Bilot und Kawski [16] möglich, eine detaillierte Berechnung der Lösungsmittelrelaxationsbeiträge für den S_0 - und S_1 -Zu-

Tab. 4. Ergebnisse der Dipolmomentbestimmung^a für die Acridone A, MA und PA.

Bestim- mungsgröße	ber. nach Gl.	$F(\epsilon, n)$ nach Gl.	Substanz		
			A	MA	PA
a_0 in nm	(3)	—	0,452	0,452	0,452
p_g^b in 10^{-30} Cm	—	—	20,0	17,7	18,0
b_1 in 10^5 m ⁻¹	(5)	(8a)	0,16	0,36	0,13
		(8b)	0,35	0,83	0,30
		(8c)	0,13	0,29	0,10
p_a^c in 10^{-30} Cm	(7)	(8a)	4,0	6,1	3,6
		(8b)	6,0	9,2	5,6
		(8c)	3,6	5,4	3,2
b_2 in 10^5 m ⁻¹	(10)	(8c)(11)	1,69	1,61	1,24
		(8c)(11)	23,9	21,8	21,2
p_e in 10^{-30} Cm	(13)	(8c)	23,6	23,1	21,2
\varnothing in Grad	(9)	—	4	10	1

^a Bei Verwendung von SI-Einheiten für h , c , a_0 und b_1 bzw. b_2 ergeben sich die Dipolmomente in der Einheit $m^{5/2}kg^{1/2}s^{-1}$. Durch Multiplikation mit $1,05482 \cdot 10^{-5}$ wird die gesetzliche Einheit Cm erhalten.

^b Die Dipolmomente p_g wurden [5] entnommen.

^c Mit $a_0 = 0,36$ nm wurde p_a von MA spektroskopisch zu 6,0 Cm bestimmt [7].

stand durchzuführen und für MA die Energien der angeregten Zustände S_1 und T_2 zu bestimmen. Die auf diese Weise für die einzelnen Lösungsmittelgruppen erhaltenen Ergebnisse sind in Tab. 5 den ohne Berücksichtigung der Lösungsmittelrelaxation berechneten Zustandsenergien gegenübergestellt.

4. Diskussion

Spektroskopische Befunde

Die längstwellige Absorption des Acridons und der N-substituierten Derivate (vgl. Abb. 1) wird nach [18] einem $^1L_a((\pi, \pi^*)$ -Übergang entlang der C_2 -Drehachse unter Annahme einer C_{2v} -Symmetrie (vgl. dazu [19]) zugeordnet. Für den π, π^* -Charakter dieses Überganges sprechen die Oszillatorstärken f von ca. 0,1 (s.a. [7]), die großen

Fluoreszenzquantenausbeuten φ_f in polaren Lösungsmitteln sowie das Vorhandensein einer Schwingungsstruktur in Absorption und Fluoreszenz (s. Abbildung 2). Der Bandenabstand von 1350 ... 1400 cm^{-1} in Hexan und Cyclohexan sollte hierbei aromatischen Gerüstschwingungen (vgl. Anthracen mit $\tilde{\nu} = 1399$ cm^{-1} [20]) zuzuordnen sein. Darüber hinaus zeigt dieser Übergang im Absorptions- und Fluoreszenzspektrum eine deutlich positive Solvatochromie (siehe Tabelle 1).

Aus der Spiegelbildsymmetrie der 1L_a -Banden in Absorption und Fluoreszenz folgt, daß sich die Geometrien von Grund- und Fluoreszenzzustand nicht oder nur gering unterscheiden. Das bestätigt auch die Tatsache, daß in den aprotischen Lösungsmitteln der 0-0-Übergang am intensivsten ist, woraus keine bzw. eine nur sehr geringe Verschiebung der Potentialkurven der beteiligten Elektronenzustände resultiert. Dagegen ist aus der Änderung der Intensitätsverhältnisse der einzelnen Schwingungsübergänge mit zunehmendem protischen Charakter des Lösungsmittels, insbesondere bei Wasser, zu schließen, daß die stärkere Wechselwirkung im Anregungszustand (vgl. p_k - und p_k^* -Werte [4, 21]) mit einer nachweisbaren Änderung der Kernkonfiguration verbunden ist. Die mit der Lösungsmittelpolarität nur geringfügig zunehmenden natürlichen Fluoreszenzlebensdauern τ_f^n bzw. nahezu konstanten Oszillatorstärken (siehe Tab. 2) zeigen jedoch, daß dieser Effekt keinen wesentlichen Einfluß auf die Übergangswahrscheinlichkeit hat.

Die relativ hohen Dipolmomente p_g (Tab. 4) weisen auf eine deutliche Ladungsdichteververschiebung für den mesomeriestabilisierten Grundzustand hin. Wie aus Untersuchungen zur Acidität und Basizität der Acridone [4, 21, 22] hervorgeht, erfolgt der Ladungsübergang (charge transfer-ct) vom Stickstoff zum Sauerstoff, wobei jedoch der Anteil der Betainstruktur II gering ist. Mit der Elektronenanregung ist ein zusätzlicher $N \rightarrow O$

Tab. 5. Mittlere Zustandsenergien E_{S_1} und E_{T_2} und Aktivierungsenergie E_a für MA in protischen und aprotischen Lösungsmitteln (alle Werte in $kJ \cdot mol^{-1}$).

Lösungsmittel- einteilung	E_{S_1} nach Gl. (14)	E_{T_2}	E_{S_1} nach Gl. (27)	E_{T_2}	E_a
aprotisch	$292,7 \pm 7$	$309,5 \pm 3$	$296,6 \pm 6$	$313,2 \pm 2$	$16,7 \pm 5$
protisch	$283,6 \pm 4$	$311,7 \pm 4$	$289,4 \pm 3$	$317,6 \pm 4$	$28,1 \pm 5$

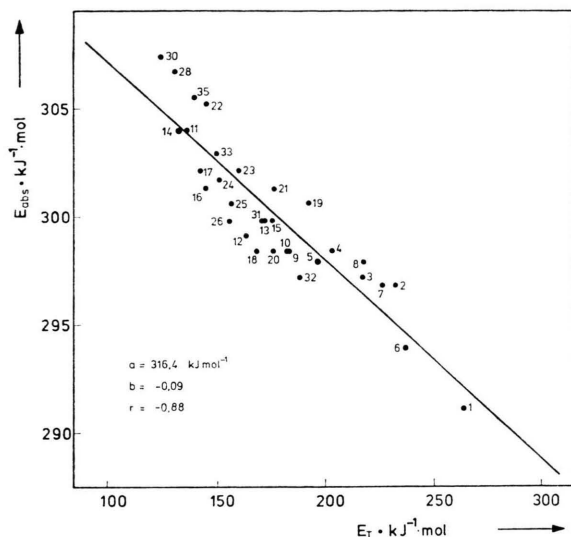


Abb. 3. Abhängigkeit der Anregungsenergie E_{abs} von E_T vom E_T -Wert des Lösungsmittels. (Numerierung s. Tab. 1; die E_T -Werte wurden [24] entnommen).

charge transfer und damit eine erhöhte Acidität (am Stickstoff) bzw. Basizität (am Sauerstoff) des fluoreszierenden Singulett-Zustandes verbunden, die mit einem steigenden Gewicht der ionischen Struktur erklärbar ist [21].

Die energetische Lage des S_0 - S_1 -Überganges im Absorptionsspektrum sollte mit den E_T -Werten von Dimroth [23], die als Maß für die Solvatochromie von ct- bzw. ct-behafteten Übergängen angesehen werden können, korrelieren. Die entsprechenden Auftragungen der Anregungsenergien E_{abs} gegen die E_T -Werte [24] (A: $a = 323,4 \text{ kJ mol}^{-1}$, $b = -0,102$, $r = -0,89$; MA siehe Abb. 3; PA: $a = 318,9 \text{ kJ mol}^{-1}$, $b = -0,085$, $r = -0,90$) zeigen einen befriedigenden linearen Zusammenhang und können als Bestätigung für die obige Annahme gewertet werden. Der Absolutwert des Anstiegs $|b| \approx 0,09$ für die Acridone gegenüber definitionsgemäß $b = 1$ für das Dimroth-Betain [25], der etwa dem Verhältnis der Dipolmomentänderung entsprechen

sollte, deutet aber nur auf einen relativ schwachen charge transfer beim S_0 - S_1 -Übergang hin. Die Streuung der Meßwerte ist auch ursächlich auf die geringe Lösungsmittelabhängigkeit dieses Überganges bei den untersuchten Acridonen zurückzuführen.

Aus dem negativen Anstieg der Regressionsgeraden folgt, daß bei den Acridonen im Gegensatz zu Dimroth's Betain das Dipolmoment im S_1 -Zustand zunimmt. Unter Berücksichtigung der bereits getroffenen Aussagen bezüglich Polarisierung des Elektronenüberganges in Richtung der Molekülachse a (vgl. Tab. 3) und Polarität im Anregungszustand (charge transfer $N \rightarrow O$) sollte weiterhin zu erwarten sein, daß die Dipolmomente des Grund- und Anregungszustandes parallel und gleichgerichtet angeordnet sind [26] und somit

$$p_e = p_g + p_d \quad (4)$$

gilt.

Dipolmomentbestimmung des Singulett-Anregungszustandes

Zur Charakterisierung der Größe des Ladungsüberganges wurde die Dipolmomentänderung p_d aus der Lösungsmittelabhängigkeit der Stokes'schen Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}^{00}$ nach der Gleichung

$$\Delta\tilde{\nu}^{00} = \tilde{\nu}_a^0 - \tilde{\nu}_f^0 = a + b_1 F(\epsilon, n) \quad (5)$$

bestimmt. Mit

$$b_1 = \frac{2}{hc a_0^3} (p_e - p_g)^2, \quad (6)$$

h Planck'sche Konstante, c Lichtgeschwindigkeit, ergibt sich p_d zu

$$p_d = |p_e - p_g| = \sqrt{\frac{1}{2} b_1 h c a_0^3}. \quad (7)$$

Die elektrostatischen solvent-solute Wechselwirkungsbeiträge wurden nach den Ableitungen von Mc Rae [27], Lippert [14] und Bachsiev [15] bzw. Bilot und Kawski [16] über den Lösungsparameter $F(\epsilon, n)$ berücksichtigt. Danach ergeben sich für $F(\epsilon, n)$ folgende Ausdrücke:

$$F(\epsilon, n) = \begin{cases} d(\epsilon, n) = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} & \text{Mc Rae,} \\ e(\epsilon, n) = \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} & \text{Lippert,} \\ f(\epsilon, n) = \frac{2n^2 + 1}{n^2 + 2} \left(\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) & \text{Bachsiev,} \\ & \text{Bilot u. Kawski,} \end{cases} \quad (8a) \quad (8b) \quad (8c)$$

ϵ — Dielektrizitätszahl des Lösungsmittels.

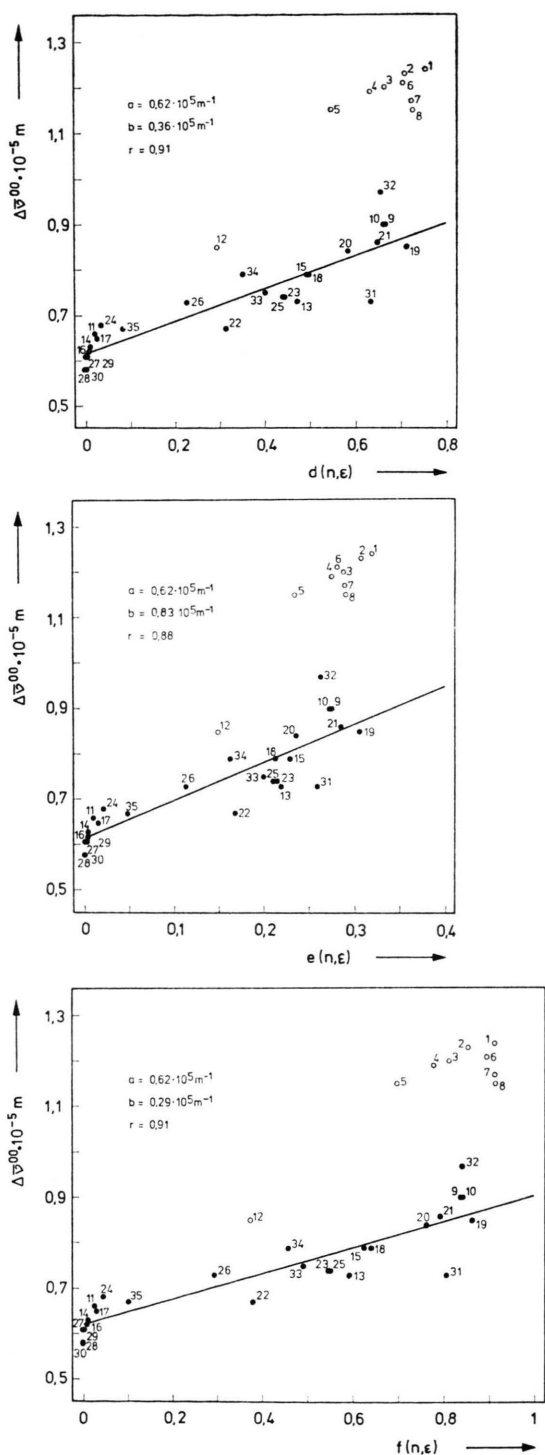


Abb. 4a–c. Korrelation zwischen dem Lösungsmittelparameter $F(\epsilon, n)$ und der Stokes'schen Verschiebung $\Delta\bar{\nu}^{00}$ von **MA** nach Gl. (5). (Numerierung s. Tab. 1; die ϵ - und n -Werte für die Berechnung von $F(\epsilon, n)$ wurden [28] entnommen).

Wie aus den exemplarischen Darstellungen für **MA** in Abb. 4 zu ersehen ist, werden für die unpolaren und dipolar aprotischen Lösungsmittel **9–11** und **13–35** befriedigende lineare Korrelationen zwischen $\Delta\bar{\nu}^{00}$ und dem jeweiligen Parameter $F(\epsilon, n)$ erhalten. Die aus den Anstiegen ($b = b_1$) nach (7) berechneten p_d -Werte sind in Tab. 4 zusammengestellt. Im Falle von **MA** betragen sie 30 ... 52% von p_g , was auf eine besondere Stabilisierung der Betainstruktur II im S_1 -Zustand durch den elektronischen Effekt der CH_3 -Gruppe weist. Demgegenüber übt die Phenylgruppe keinen stabilisierenden Einfluß aus.

In Abhängigkeit von $F(\epsilon, n)$ überstreichen insbesondere die p_g -Werte von **MA** einen relativ großen Bereich, innerhalb dessen der mit elektrooptischen Methoden bestimmte Wert von $6,3 \cdot 10^{-30} \text{ Cm}$ [7] liegt. Die bessere Übereinstimmung der auf spektroskopischem Wege bei Verwendung der Parameter $d(\epsilon, n)$ und $f(\epsilon, n)$ erhaltenen Übergangsdipolmomente mit dem elektrooptischen Wert kann in der Weise interpretiert werden, daß bei den Acridonen die Molekulpolarisierbarkeit α zu berücksichtigen ist.

Der Winkel ϕ zwischen den Dipolmomentvektoren p_g und p_e wurde nach Gl. (9) [29] bestimmt.

$$\cos \phi = \frac{1}{2 p_e p_g} \left[(p_e^2 + p_g^2) - \frac{b_1}{b_2} (p_e^2 - p_g^2) \right] \quad (9)$$

b_2 wurde aus der graphischen Auftragung nach Abb. 5 ($b = b_2$) entsprechend der Beziehung

$$- \Delta \left(\frac{\tilde{r}_a^0 + \tilde{r}_f^0}{2} \right) = b_2 \left[\frac{1}{2} f(\epsilon, n) + g(n) \right] \quad (10)$$

erhalten. Mit

$$g(n) = \frac{3}{2} \frac{n^4 - 1}{(n^2 + 2)^2} \quad (11)$$

und

$$b_2 = \frac{2}{h c a_0^3} (p_e^2 - p_g^2) \quad (12)$$

folgt für das Dipolmoment des Anregungszustandes

$$p_e = \sqrt{\frac{1}{2} b_2 h c a_0^3 + p_g^2}. \quad (13)$$

Unter Berücksichtigung des Meßfehlers und der Genauigkeit der Bestimmungsmethode weisen die in Tab. 4 angegebenen Winkel ϕ auf eine nahezu parallele Anordnung von p_g und p_e für die untersuchten Acridone hin und bestätigen damit nach-

träglich die Gültigkeit von (4). Erwartungsgemäß gut ist die Übereinstimmung der nach (4) und (13) berechneten p_e -Werte.

Deutliche Abweichungen von den Regressionsgeraden für die Orientierungspolarisation werden in Abb. 4 für die protischen Lösungsmittel 1–8 und 12 beobachtet. Dieses Verhalten ist auf eine lokalisierte, spezifische Wechselwirkung zwischen Acridon und Lösungsmittel zurückführbar [30], die durch die Theorie der Orientierungspolarisation [14, 31] nicht erfaßt wird. Aus der zunehmenden Stokes'schen Verschiebung mit steigender Acidität des Lösungsmittels kann geschlossen werden, daß der S_1 -Zustand stärker als der Grundzustand durch Wasserstoffbrückenbindung stabilisiert wird. Unter der vereinfachten Annahme, daß diese Wechselwirkung im S_0 -Zustand vernachlässigbar ist, errechnet sich die Bildungsenthalpie $-\Delta H_H$ des S_1 -Zustandes von MA in Wasser und den Alkoholen mit $\Delta\tilde{\nu}^{00} \approx 0,36 \cdot 10^5 \text{ m}^{-1}$ zu $\approx 4,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ und liegt damit im Bereich für sehr schwache Wasserstoffbrückenbindungen [32].

Berechnung der Energien der Anregungszustände unter Berücksichtigung der Lösungsmittelrelaxation

Die spektroskopischen Befunde weisen aus, daß im Verlauf der Lösungsmittelrelaxation keine Geometrieänderungen und damit veränderte lösungsmit-

telspezifische Übergangswahrscheinlichkeiten auftreten. Da sich der Lösungsmittelinfluß auf die energetische Lage des S_1 -Zustandes auswirkt, ist es angebracht, die Energien der für den Desaktivierungsprozeß der Acridone entscheidenden Zustände S_1 und T_2 zu bestimmen. Hierbei ist die Frage zu beantworten, ob die Vergrößerung der Aktivierungsenergie E_a für die thermisch induzierte Interkombination mit zunehmender Lösungsmittelpolarität, die streng mit dem Lösungsmittelparameter Akzeptorzahl korreliert [5], allein mit der energetischen Absenkung des S_1 -Zustandes erklärbar ist.

Ohne Berücksichtigung der Lösungsmittelrelaxation ($E_{flu} = E_{S_1}$) kann die Energie des T_2 -Zustandes E_{T_2} als Summe aus E_{S_1} und E_a formuliert werden. Die nach

$$E_{T_2} = E_{S_1} + E_a \quad (14)$$

berechneten T_2 -Energien sind nahezu lösungsmittelunabhängig (vgl. Tab. 5), was qualitativ darauf hindeutet, daß zwischen der Änderung von E_{S_1} und E_a ein direkter Zusammenhang besteht. Für die entsprechende Auftragung von $-\Delta E_{S_1}$ ($\Delta E_{S_1} = E_{S_1} - E_{S_1}(\text{Hexan})$) gegen E_a ist die Korrelation insgesamt befriedigend. Eine detailliertere Betrachtung zeigt jedoch, daß dies nur für die aprotischen Lösungsmittel ($r = 0,90$) gilt. Der aus der Regressionsanalyse erhaltene Anstieg von $b = 0,98$ stimmt fast mit dem theoretisch zu erwartenden Wert von 1 überein und der Betrag von a ($|a| = 8,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) kommt der Aktivierungsenergie von MA in Hexan ($E_a = 10,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) [5] nahe. Damit ist bei Vernachlässigung der Relaxation die Lösungsmittelabhängigkeit von E_a und somit von φ_f in den aprotischen Lösungsmitteln durchaus plausibel mit der Energieänderung des S_1 -Zustandes erklärbar. Für die protischen Lösungsmittel ist kein derartiger Zusammenhang ($r = 0,63$) erkennbar. Der berechnete Anstieg ($b = 0,41$) ist erheblich kleiner als 1, d.h. die Aktivierungsenergien nehmen deutlich stärker zu, als es der energetischen Absenkung des S_1 -Zustandes entspricht.

Für Verbindungen mit vergleichbaren Dipolmomenten p_g und p_e sind die Lösungsmittelrelaxationsbeiträge im Grund- und Anregungszustand vergleichbar, d.h. im Falle der Acridone zu berücksichtigen. Nach [16] wurden folgende Gleichungen für die Energien der Franck-Condon- (FC)

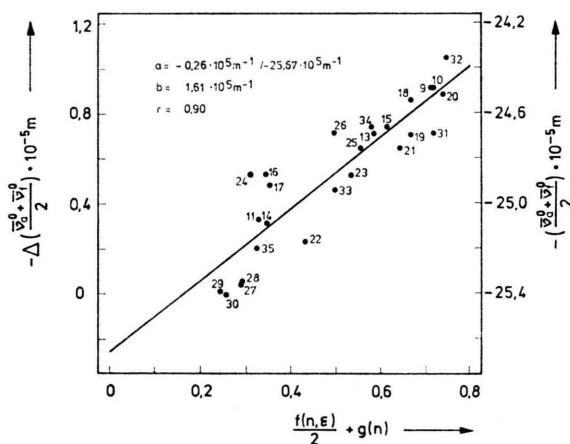


Abb. 5. Korrelation zwischen dem Lösungsmittelparameter $\left[\frac{f(\epsilon, n)}{2} + g(n)\right]$ und der Wellenzahlverschiebung $-\Delta\left[\frac{\tilde{\nu}_0^0 + \tilde{\nu}_r^0}{2}\right]$ von MA nach Gl. (10). (Nummerierung s. Tabelle 1).

und relaxierten Zustände S_0 und S_1 erhalten:

$$E_{S_0} = E_{S_0}^0 - p_g(R_{S_0(i)} + R_{S_0(0)}) - \frac{1}{2} \alpha_{S_0}(R_{S_0(i)} + R_{S_0(0)})^2, \quad (15)$$

$$E_{S_0}^{FC} = E_{S_0}^0 - p_g(R_{S_0(i)} + R_{S_1(0)}) - \frac{1}{2} \alpha_{S_0}(R_{S_0(i)} + R_{S_1(0)})^2, \quad (16)$$

$$E_{S_1} = E_{S_1}^0 - p_e(R_{S_1(i)} + R_{S_1(0)}) - \frac{1}{2} \alpha_{S_1}(R_{S_1(i)} + R_{S_1(0)})^2, \quad (17)$$

$$E_{S_1}^{FC} = E_{S_1}^0 - p_e(R_{S_1(i)} + R_{S_0(0)}) - \frac{1}{2} \alpha_{S_1}(R_{S_1(i)} + R_{S_0(0)})^2, \quad (18)$$

E^0 — Zustandsenergie ohne Lösungsmittelwechselwirkung (Gasphase),

R — Reaktionsfeld, separiert in den Induktions- (Index i) und Orientierungsanteil (Index 0).

Unter den Voraussetzungen

$$\alpha_{S_0} = \alpha_{S_1}; \quad a_0 = a_1 \text{ und } p_g \parallel p_e \quad (19)$$

ist mit

$$\alpha = \frac{a_0^3}{2}; \quad f(\epsilon) = \frac{2}{a_0^3} \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} \text{ und } f(n) = \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \quad (20)$$

die Berechnung der Reaktionsfelder leicht möglich.

$$R_{S_0(i)} = p_g \frac{f(n)}{1 - \alpha f(\epsilon)}, \quad (21)$$

$$R_{S_0(0)} = p_g \frac{f(\epsilon) - f(n)}{1 - \alpha f(\epsilon)}, \quad (22)$$

$$R_{S_1(i)} = \frac{f(n)}{1 - \alpha f(n)} \left[p_e + \alpha \frac{f(\epsilon) - f(n)}{1 - \alpha f(\epsilon)} p_g \right], \quad (23)$$

$$R_{S_1(0)} = \frac{f(\epsilon) - f(n)}{1 - \alpha f(n)} \left[p_e + \alpha \frac{f(\epsilon) - f(n)}{1 - \alpha f(\epsilon)} p_g \right]. \quad (24)$$

Die Separation der Stokes'schen Verschiebung in die einzelnen Relaxationsbeiträge ergibt für MA (vgl. Abb. 6)

$$E_{S_1}^{FC} - E_{S_1} = 0,57 h c \Delta \bar{\nu}^{00} = 0,57 (E_{abs} - E_{flu}) \quad (25)$$

bzw.

$$E_{S_0}^{FC} - E_{S_0} = 0,43 h c \Delta \bar{\nu}^{00} = 0,43 (E_{abs} - E_{flu}). \quad (26)$$

(14) kann damit in der exakten Form

$$E_{T_2} = E_{flu} + 0,43 (E_{abs} - E_{flu}) + E_a = E_{S_1} + E_a \quad (27)$$

geschrieben werden.

Die nach (27) berechneten T_2 -Energien nehmen mit steigender Lösungsmittelpolarität schwach zu.

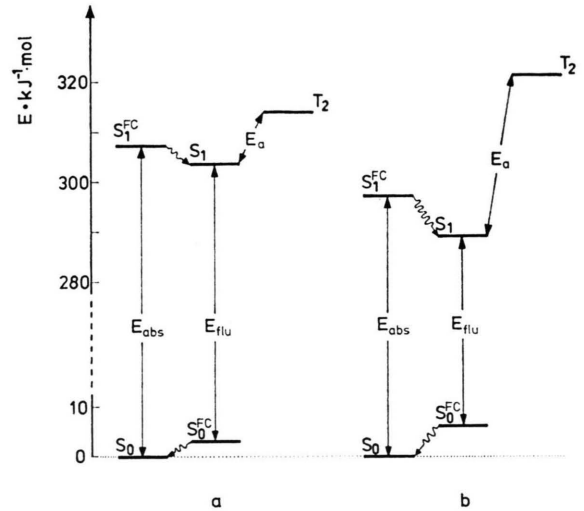


Abb. 6. Vereinfachtes Termschema von MA unter Berücksichtigung der Lösungsmittelrelaxation in Hexan (a) und Ethanol (b).

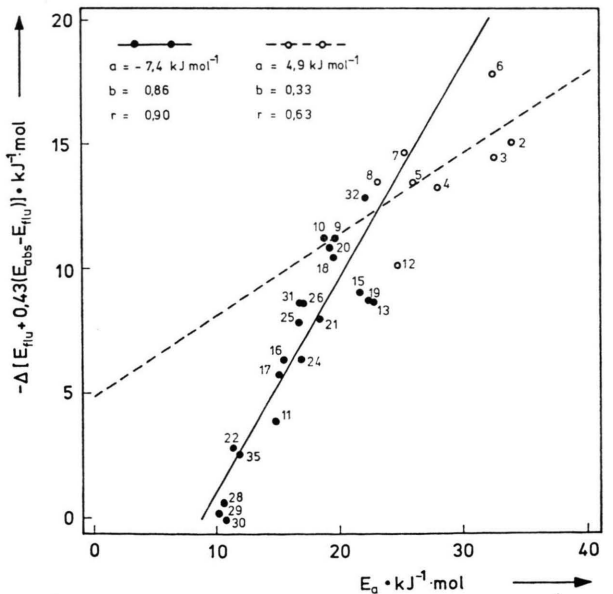


Abb. 7. Zusammenhang zwischen der Aktivierungsenergie E_a und der S_1 -Energie E_{S_1} in der Form $-\Delta[E_{flu} + 0,43(E_{abs} - E_{flu})]$ von MA für protische ($-\circ-\circ-$) und aprotische ($-\bullet-\bullet-$) Lösungsmittel. (Numerierung s. Tab. 1; die E_a -Werte wurden [5] entnommen).

Aus der graphischen Darstellung der S_1 -Energien in Form von $-\Delta E_{S_1} = -\Delta[E_{flu} + 0,43(E_{abs} - E_{flu})]$ als Funktion von E_a in Abb. 7 ergibt sich für alle Lösungsmittel eine befriedigende Korrelation ($r=0,91$). Die Berücksichtigung der Lösungsmittelrelaxation führt aber zu deutlich kleineren Anstiegen b der Regressionsgeraden für die beiden Lösungsmittelgruppen gegenüber der Auftragung nach (14), die nur durch eine energetische Anhebung des T_2 -Zustandes im Vergleich zu S_0 mit zunehmender Lösungsmittelpolarität erklärbar sind. Während bei den aprotischen Lösungsmitteln die Änderung von E_a für die S_1 - T_2 -Interkombination im wesentlichen durch die positive Solvatochromie des S_1 -Zustandes bedingt ist, überwiegt bei den protischen Lösungsmitteln der Solvatationsbeitrag, der aus der energetischen Anhebung des T_2 -Zustandes resultiert.

5. Zusammenfassung

Die absorptions- und fluoreszenzspektroskopischen Ergebnisse weisen für die untersuchten Acridone eine deutliche positive Solvatochromie des längstwelligen Überganges und eine starke Abhängigkeit der Fluoreszenzquantenausbeute von der Lösungsmittelpolarität aus. Demgegenüber ist für

die berechneten Oszillatorstärken und natürlichen Fluoreszenzlebensdauern kein signifikanter Trend erkennbar.

Die spektroskopische Bestimmung von p_e zeigte, daß die beobachtete positive Solvatochromie ursächlich auf eine Vergrößerung des Dipolmomentes bei der Anregung zurückgeführt werden kann, wobei die Richtung des elektrischen Dipolmomentes gleich bleibt.

Die unter Berücksichtigung der Lösungsmittelrelaxation mit den Aktivierungsenergien für die temperaturabhängige S_1 - T_2 -Interkombination berechneten S_1 - und T_2 -Energien von **MA** lassen erkennen, daß die Solvation sowohl zu einer energetischen Absenkung des S_1 -Zustandes als auch einer Zunahme der T_2 -Energie mit steigender Lösungsmittelpolarität, jeweils im Verhältnis zu S_0 , führt. Dieses unterschiedliche Solvatationsverhalten wird durch den Lösungsmittelparameter Akzeptorzahl integral erfaßt [5]. Die negative Solvatochromie des T_2 -Zustandes, insbesondere das deutlich differenzierte Solvatationsverhalten für protische und aprotische Lösungsmittel, spricht hierbei für den n, π^* -Charakter von T_2 . Damit stehen die Ergebnisse mit dem bereits in [5] formulierten Desaktivierungsmechanismus der Acridone in Einklang.

- [1] H. Kokubun, Z. physik. Chem. N.F. **17**, 281 (1958); H. Kokubun u. M. Kobayashi, Z. physik. Chem. N.F. **41**, 245 (1964); H. Kokubun, Z. physik. Chem. N.F. **101**, 137 (1976); K. Fushimi, K. Kikuchi u. H. Kokubun, J. Photochem. **5**, 457 (1976).
- [2] M. Siegmund u. J. Bendig, Z. Chem. **18**, 409 (1978); J. Bendig, M. Siegmund u. S. Helm, Adv. Molecular Relaxat. Processes **14**, 121 (1979); J. Bendig u. M. Siegmund, J. prakt. Chem. **321**, 587 (1979).
- [3] R. N. Nurmuchametov, D. N. Šigorin, L. A. Milešina u. G. A. Ozerova, Žurn. Fiz. Chim. **40**, 2206 (1966); G. A. Valkova u. D. N. Šigorin, Žurn. Fiz. Chim. **46**, 3047 (1972); G. A. Valkova, S. N. Ščerbo u. D. N. Šigorin, Dokl. Akad. Nauk SSSR **240**, 884 (1978); S. N. Ščerbo, G. A. Valkova, D. N. Šigorin, R. S. Sorokina u. L. F. Rybakova, Žurn. Fiz. Chim. **53**, 562 (1979).
- [4] S. G. Schulman u. R. J. Sturgeon, Anal. Chim. Acta **93**, 239 (1977); S. G. Schulman u. W. J. M. Underberg, Anal. Chim. Acta **107**, 411 (1979).
- [5] M. Siegmund u. J. Bendig, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **82**, 1061 (1978).
- [6] H. Kokubun, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **62**, 599 (1958).
- [7] C. A. G. O. Varma u. E. J. J. Groenen, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **91**, 296 (1972).
- [8] K. Lehmsstedt, Chem. Ber. **68**, 1455 (1935).
- [9] R. M. Acheson in: The Chemistry of Heterocyclic Compounds (Eds. A. Weissberger u. E. C. Taylor), Vol. 9: Acridines, 2. Edit., John Wiley-Intersci. New York 1973.
- [10] M. Pestemer, Anleitung zum Messen von Absorptionsspektren im Ultraviolett und Sichtbaren, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart 1964.
- [11] J. Bendig u. M. Siegmund, Z. physik. Chem. [Leipzig] im Druck.
- [12] Autorenkollektiv, Einführung in die Photochemie, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1976, S. 57 ff.
- [13] S. J. Strickler u. R. A. Berg, J. Chem. Physics **37**, 814 (1962); vgl. dazu [12] S. 108 ff.
- [14] E. Lippert, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **61**, 962 (1957).
- [15] N. G. Bachšiev, Opt. Spektr. **10**, 717 (1961).
- [16] L. Bilot u. A. Kowski, Ž. Naturforsch. **17a**, 621 (1962).
- [17] B. Koutek, Coll. Czechoslov. Chem. Commun. **43**, 2368 (1978).
- [18] V. Zanker u. A. Wittwer, Z. physik. Chem. N.F. **24**, 183 (1960).
- [19] V. E. Zavodnik u. L. A. Četkina, Tez. Dokl. Vses. Sovešč. Org. Kristallochim. 1-e., Riga 1975, S. 76; V. E. Zavodnik, L. A. Četkina u. G. A. Valkova, Kristallogr. **24**, 592 (1979).
- [20] R. McNab u. K. Sauer, J. Chem. Physics **53**, 2805 (1970).
- [21] F. Celardin, Z. physik. Chem. N.F. **106**, 25 (1977).
- [22] A. Albert u. J. N. Phillips, J. Chem. Soc. London, **1956** 1294.

- [23] K. Dimroth, C. Reichardt, T. Siepmann u. F. Bohlmann, *Liebigs Ann. Chem.* **661**, 1 (1963); C. Reichardt u. K. Dimroth, *Fortschr. Chem. Forsch.* **11**, 1 (1968).
- [24] C. Reichardt, *Angew. Chem.* **91**, 119 (1979).
- [25] 2,6-Diphenyl-4- (2,4,6-triphenyl-1-pyridinio) phenolat.
- [26] N. G. Bachšiev, *Opt. Spekr.* **13**, 43 (1962).
- [27] E. G. McRae, *J. physic. Chem.* **61**, 562 (1957).
- [28] J. A. Riddick u. W. A. Bunger in: *Techniques of Chemistry* (Ed. A. Weissberger), Vol. 2: Organic Solvents, 3. Edit., John Wiley-Intersci., New York 1970.
- [29] A. Kowski, *Acta Physica Polon.* **25**, 285 (1964).
- [30] J. Bendig, M. Siegmund u. A. Kowski, *Z. Chem.* **20** 216 (1980).
- [31] W. Liptay, *Z. Naturforsch.* **20a**, 1441 (1965).
- [32] H. Ratajczak, W. J. Orville-Thomas u. C. N. R. Rao, *Chem. Physics* **17**, 197 (1976).