

Interpretation der Absorptionsspektren von Aza- und Azinium-substituierten Anthracenen

J. Bendig und D. Kreysig

Sektion Chemie der Humboldt-Universität Berlin (DDR)

A. Kowski

Lumineszenz-Forschungsgruppe, Institut für Physik der Universität Gdańsk, Polen

Z. Naturforsch. **36a**, 30–33 (1981); eingegangen am 4. November 1980

The Interpretation of Absorption Spectra of Aza- and Azinium-Substituted Anthracenes

The absorption spectra of the 3 isomeric aza- and the 4 isomeric azinium-anthracenes are discussed on the basis of the absorption anisotropy, the oscillator strength and the fluorescence decay times. The influence of endocyclic substitution depends on the position of the aza- and aziniumgroup, respectively. In the case of acridine, acridinium, benzo[g]quinolinium and benzo[f]isoquinolinium the $S_0 \rightarrow S_2$ -transition is observable. The spectra of benzo[g]quinoline, benzo[f]isoquinoline and acridizinium are similar to those of anthracene.

Einleitung

Die Absorptionsspektren der Aza- und Azinium-anthracene sollten bezüglich der Zahl der beobachtbaren Banden auf das des Anthracens (I) zurückführbar sein, vorausgesetzt, der im Falle der Base (Azaanthracene) zu erwartende $S_0 \rightarrow S_n (n\pi^*)$ -Übergang wird von den längerwelligeren $S_0 \rightarrow S_m (\pi\pi^*)$ -Übergängen verdeckt. Eine oberflächliche Betrachtung der Absorptionsspektren sowohl der Basen als auch der Kationen (Aziniumanthracene) scheint diese Erwartung zu bestätigen, da analog zum Anthracen in allen Fällen für $\tilde{\nu} \leq 40 \cdot 10^5 \text{ m}^{-1}$ zwei Absorptionsbereiche beobachtet werden. Strickler und Berg weisen jedoch bereits im Zusammenhang mit der Berechnung der natürlichen Fluoreszenzlebensdauer τ_f^n darauf hin, daß im Spektrum von Acridin (II) und des N-Methyl-acridinium-Ions (V) die Absorption $23 \cdot 10^5 \text{ m}^{-1} < \tilde{\nu} < 33 \cdot 10^5 \text{ m}^{-1}$ eine Überlagerung zweier Banden ist [1]. Im Gegensatz dazu ist für das Acridizinium-Ion (VI) die Annahme von zwei Übergängen in diesem Bereich nicht notwendig [2]. Die bisherigen Untersuchungen am Benzo[g]chinolin (III) und Benzo[f]ioschinolin (IV) [3] lassen eine Entscheidung bezüglich der Zahl überlagerter Absorptionsbanden nicht zu. Spektroskopische Untersuchungen am Benzo[g]chinolinium (VII) bzw. Benzo[f]isoquinolinium (VIII) sind nicht bekannt.

Reprint requests to Prof. Dr. A. Kowski, Uniwersytet Gdański, Instytut Fizyki, ul. Wita Stwosza 57, 80-952 Gdańsk, Polen.

Ausgehend von den experimentellen Ergebnissen [4] und theoretischen Berechnungen [5] am Anthracen wird anhand von Meßergebnissen zur Polarisation der Übergänge sowie Berechnungen zur natürlichen Fluoreszenzlebensdauer für alle Aza- und Aziniumderivate (II)-(VIII) das Absorptionsverhalten untersucht und der Einfluß des Stickstoffs diskutiert.

Ergebnisse

Die Absorptionsspektren sowie die Absorptionsanisotropie der Verbindungen I-VIII sind in den Abb. 1–4 dargestellt. Für I sind die Ergebnisse identisch mit den in der Literatur [4] mitgeteilten. Die Ergebnisse von Anisotropiemessungen lassen folgende Systematik erkennen:

- Alle Verbindungen besitzen einen Übergang mit $\tilde{\nu}_{\text{abs}} \approx 40 \cdot 10^5 \text{ m}^{-1}$ und $f > 1$, der in Richtung der x -Achse polarisiert ist.
- Die beobachteten Absorptionen mit $23 \cdot 10^5 \text{ m}^{-1} < \tilde{\nu}_{\text{abs}} < 33 \cdot 10^5 \text{ m}^{-1}$ in den Spektren von II, V, VII und VIII bestehen aus zwei Übergängen, wobei jeweils der energieärmere in Richtung der y -Achse, der kürzerwellige in x -Richtung (vgl. Abb. 5) polarisiert ist.
- In den Spektren der Verbindungen I, III, IV und VI sind die Übergänge bei $23 \cdot 10^5 \text{ m}^{-1} < \tilde{\nu}_{\text{abs}} < 33 \cdot 10^5 \text{ m}^{-1}$ in Richtung der y -Achse polarisiert.

0340-4811 / 81 / 0100-0030 \$ 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.

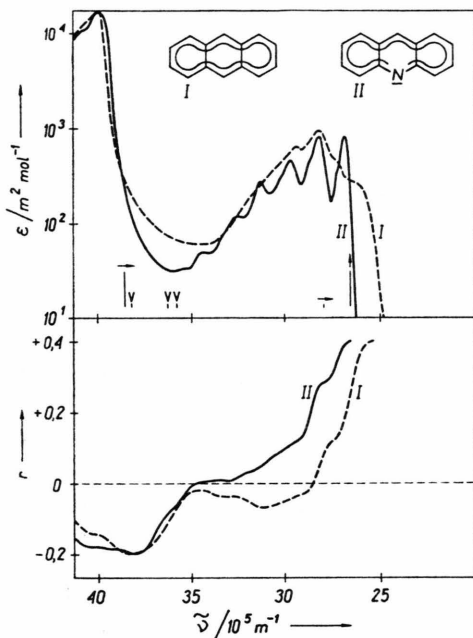


Abb. 1. Absorptions- und -polarisationsspektren von Anthracen (I) und Acridin (II). (Die Spektren-Bezeichnung soll man umgekehrt verstehen).

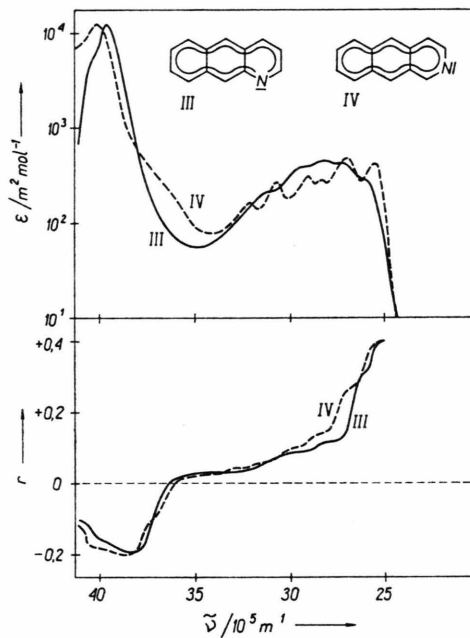


Abb. 2. Absorptions- und -polarisationsspektren von Benzo[g]chinolin (III) und Benzo[f]isochinolin (IV).

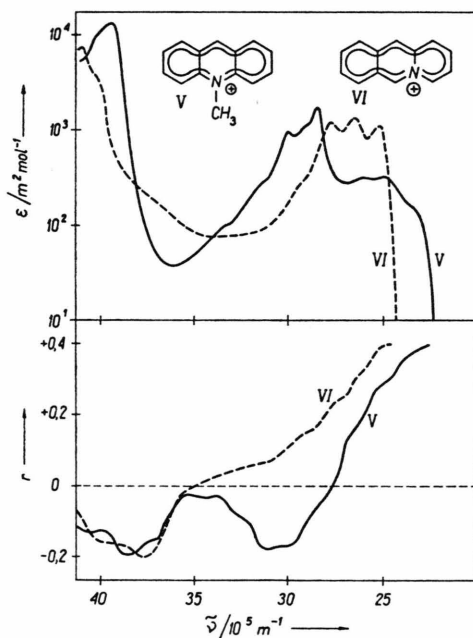


Abb. 3. Absorptions- und -polarisationsspektren von N-Methylnacridinium (V) und Acridizinium (VI).

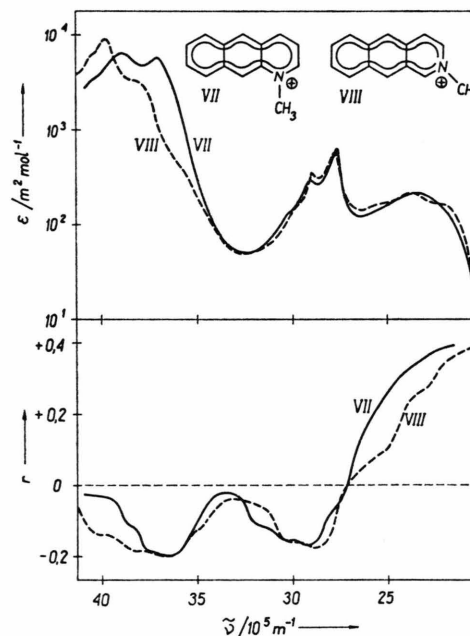


Abb. 4. Absorptions- und -polarisationsspektren von N-Methyl-benzo[g]chinolinium (VII) und N-Methyl-benzo[f]isochinolinium (VIII).

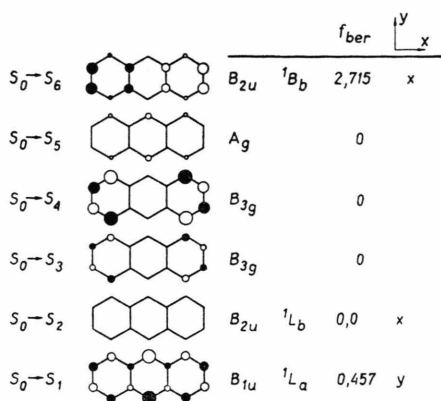


Abb. 5. Übergangsladungsdichteverteilung, Rassen, berechnete Oszillatorstärken und Polarisation der Übergänge $S_0 \rightarrow S_n$ für Anthracen [5].

Die auf der Grundlage der Absorptionsspektren nach (1) berechneten natürlichen Fluoreszenzlebensdauern $(\tau_f^n)_{ber}$ [1] sind in Tab. 1 zusammengestellt.

$$(\tau_f^n)_{ber} = 8 \cdot 2,303 \pi c \tilde{\nu}_m n^2 N^{-1} \int \varepsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}, \quad (1)$$

$\tilde{\nu}_m$ mittlere Wellenzahl der Absorptionsbande,
 n Brechungsindex des Lösungsmittels.

Dabei wurde einmal die gesamte Absorption $23 \cdot 10^5 \text{ m}^{-1} < \tilde{\nu}_{abs} < 33 \cdot 10^5 \text{ m}^{-1}$ berücksichtigt (a), zum anderen wurde für II, V, VII und VIII die Existenz von zwei Absorptionsübergängen in diesem Bereich angenommen (b). Die experimentellen Werte (2) sind ebenfalls zum Vergleich in Tab. 1 mit angegeben.

$$(\tau_f^n)_{exp} = \tau_f^w / \varphi_f, \quad (2)$$

τ_f^w Fluoreszenzabklingzeit,
 φ_f Fluoreszenzquantenausbeute.

Tab. 1. Fluoreszenzquantenausbeuten (φ_f), Fluoreszenzabklingzeiten (τ_f^w) sowie experimentelle und berechnete natürliche Fluoreszenzlebensdauern τ_f^n (in ns).

Verbindung	φ_f	τ_f^w	$(\tau_f^n)_{exp}$ (Gl. (2))	$(\tau_f^n)_{ber}$ (Gl. (1))	
				(a)	(b)
I	0,29	4,9	17	18	18
II	0,12	4,0	33	10	35
III	0,54	10,3	19	17	17
IV	0,48	9,1	19	19	19
V	0,96	30,7	32	8	31
VI	0,50	4,5	9	10	10
VII	0,24	8,4	35	11	38
VIII	0,25	9,2	37	9	35

(a) ohne, (b) mit Separation der $S_0 \rightarrow S_1$ - und $S_0 \rightarrow S_2$ -Übergänge.

Diskussion

Die quantenchemische Diskussion der ersten angeregten Zustände des Anthracens (I) ergibt für $\tilde{\nu}_{abs} \leq 40 \cdot 10^5 \text{ m}^{-1}$ sechs Singulett-Anregungszustände [4] (vgl. Abbildung 1). Die dazugehörigen Übergangsladungsdichteverteilungen für $S_0 \rightarrow S_n$ ($n = 1, \dots, 6$) sind in Abb. 5 dargestellt. Von den theoretisch möglichen Übergängen sind aus Symmetriegründen nur drei ($S_0 \rightarrow S_1$, S_2 , S_6) erlaubt, wobei jedoch für I nur der $S_0 \rightarrow S_1$ - und der $S_0 \rightarrow S_6$ -Übergang ein Übergangsmoment von experimentell nachweisbarer Größenordnung besitzen (vgl. die Oszillatorstärken f in Abbildung 5).

Die Störung der Symmetrie durch Aza- bzw. Azinium-Substitution im Ringskelett verändert die Oszillatorstärke dieser drei genannten Übergänge. Generell ist der Azinium-Substitutionseffekt stärker ausgeprägt als der der Aza-Substitution.

Der $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergang wird batho- und hypochrom beeinflusst. Entsprechend der Übergangsladungsdichteverteilung (Abb. 5) wirkt sich die endocyclische Substitution am stärksten in 9-Position (II, V), am schwächsten in 11-Position (VI) aus.

Der im Absorptionsspektrum des Anthracens nicht beobachtete $S_0 \rightarrow S_2$ -Übergang (in Richtung der x -Achse polarisiert, vgl. Abb. 1 und 5) ist anhand der Anisotropiespektren für II, V, VII und VIII deutlich nachweisbar. Die Azinium-Substitution bewirkt in der Reihenfolge der Positionen

$$9 > 2 \approx 1 \gg 11 \quad (3)$$

eine hyperchrome Beeinflussung dieses $S_0 \rightarrow S_2$ -Überganges. Der schwächere Aza-Substitutionseffekt wirkt sich dagegen nur in meso-Position (9-Position des Anthracens, II) in einer experimentell nachweisbaren Oszillatorstärke für $S_0 \rightarrow S_2$ aus. Inwieweit die deutliche Abnahme der Absorptionsanisotropie für I, III und IV im Bereich des zu erwartenden $S_0 \rightarrow S_2$ -Überganges bereits als ein Hinweis auf eine Absorptionsbande geringer Oszillatorstärke zu werten ist, kann nicht entschieden werden.

Der $S_0 \rightarrow S_6$ -Übergang wird bei allen Derivaten beobachtet. Die detaillierte Diskussion seiner Substitutionsabhängigkeit ist jedoch auf Grund der geringen Auflösung in diesem Bereich des Spektrums nicht möglich.

Für die Berechnung der natürlichen Fluoreszenzlebensdauer mit Hilfe des Absorptionsspektrums ist,

wie die Werte in Tab. 1 zeigen, eine differenzierte Behandlung der Absorption bei $23 \cdot 10^5 \text{ m}^{-1} < \tilde{\nu}_{\text{abs}} < 33 \cdot 10^5 \text{ m}^{-1}$ notwendig. Wird der für II, V, VII und VIII beobachtete $S_0 \rightarrow S_2$ -Übergang bei der Berechnung von $\int \epsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}$ nicht subtrahiert, existiert keine Übereinstimmung zwischen experimentellem und berechnetem Wert. Werden dagegen die betreffenden Absorptionsspektren in die Beiträge der einzelnen Übergänge zerlegt [1], stimmen die Werte für $(\tau_f^n)_{\text{ber}}$ und $(\tau_f^n)_{\text{exp}}$ innerhalb des Erwartungsbereiches überein (vgl. Tab. 1, b).

Zusammenfassend ist festzustellen, daß bei endocyclischer Azasubstitution in geringem, bei Azinium-Substitution in starkem Maße in Abhängigkeit von der Position die Absorptionseigenschaften des Anthracens verändert werden. Innerhalb der Aza- bzw. Azinium-Analoga stuft sich der Einfluß innerhalb der Reihe (3) ab. Markante Auswirkungen ergeben sich dabei für die Verbindungen II, V, VII und VIII, die wie folgt charakterisiert sind:

- Eine deutliche Abnahme der Oszillatorstärke für $S_0 \rightarrow S_1$ (vgl. Tab. 2), was sich u. a. in relativ langen natürlichen Fluoreszenzlebensdauern niederschlägt (32–37 ns).
- Eine deutliche Zunahme der Oszillatorstärke für $S_0 \rightarrow S_2$ (vgl. Tabelle 2).

Die Verbindungen III, IV, und VI besitzen dagegen dem Anthracen ähnliche Absorptionseigenschaften, ebenso sind die τ_f^n -Werte mit denen von I vergleichbar (9–19 ns).

Tab. 2. Wellenzahl (in 10^5 m^{-1})/Oszillatorstärke/Polarisation der experimentell beobachteten Übergänge.

Verbindung	$S_0 \rightarrow S_1$	$S_0 \rightarrow S_2$	$S_0 \rightarrow S_6$
I	26,8 ^a /0,14/y		40,0 ^b /2,02/x
II	26,2 ^a /0,072/y	28,2 ^a /0,12/x	40,0 ^b /2,05/x
III	26,1 ^a /0,15/y		39,6 ^b /1,68/x
IV	25,6 ^a /0,13/y		40,0 ^b /1,66/x
V	23,1 ^a /0,083/y	28,4 ^a /0,25/x	39,2 ^b /1,70/x
VI	25,2 ^a /0,20/y		40,0 ^b /1,30/x
VII	23,4 ^a /0,076/y	27,6 ^a /0,090/x	38,8 ^b /1,36/x
VIII	22,2 ^a /0,076/y	27,6 ^a /0,085/x	39,6 ^b /1,42/x

^a 0–0-Übergang.

^b Maximum.

Experimenteller Teil

Handelsübliches Anthracen (VEB Kahlbaum) wurde im Vakuum zweimal sublimiert, Acridin (Fluka AG) in Ethanol zweimal umkristallisiert. Die Darstellung und Reinigung der anderen Derivate wurde in früheren Arbeiten beschrieben: III [6], IV [7], VII und VIII [8], ebenso die Reinigung der Lösungsmittel [9].

Die Absorptionsspektren wurden an einem Spektrophotometer 556 (Perkin-Elmer/Hitachi) bei 298 K vermessen. Als Lösungsmittel diente Glycerol. Die Bestimmung der Absorptionsanisotropie erfolgte mit Hilfe eines Polarimeters [10, [11] ebenfalls in Glycerol bei 298 K.

- [1] S. J. Strickler u. R. A. Berg, J. Chem. Phys. **37**, 814 (1962).
- [2] J. Bendig, J. Wagner, K. Buchwitz u. D. Kreysig, in Vorbereitung.
- [3] A. Etienne u. M. Legrand, Bull. Soc. Chim. France **1953**, 108.
- [4] H. Zimmermann u. N. Joop, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. phys. Chem. **64**, 1217 (1960).
- [5] J. Heinze, O. Šerafimov u. H. W. Zimmermann, Ber. Bunsenges. phys. Chem. **78**, 652 (1974).

- [6] J. Bendig, B. Henkel u. D. Kreysig, Ber. Bunsenges. phys. Chem. in Vorbereitung.
- [7] J. Bendig, S. Helm u. D. Kreysig, J. prakt. Chem. **319**, 807 (1977).
- [8] J. Bendig, J. Fischer u. D. Kreysig, in Vorbereitung.
- [9] J. A. Riddick u. W. A. Bunger, Techniques of Chemistry (Ed. A. Weissberger), Vol. 2: Organic Solvents, 3rd ed., John Wiley, Intersci. New York 1970.
- [10] R. Bauer, J. Phys. E, Sci. Instrum. **3**, 965 (1970).
- [11] A. Kawski, Z. Kojro u. M. Alicka, Z. Naturforsch. **35a**, 1197 (1980).