

NOUVEAU JOURNAL DE CHIMIE

VOLUME 5, NUMÉRO 2
FÉVRIER 1981

Code NJCHD 4 5 (2) 71-133
ISBN 2-222-96020-7

SOMMAIRE

COMMUNICATIONS

- R. Louis, Y. Agnus,
R. Weiss, J. P. Gisselbrecht,
M. Gross (Strasbourg) 71 *Bimetallic macrocyclic complexes as mimics for type 3 copper pairs in copper enzymes: electron transfer properties in $[Cu_2(N_3)_4C L]$*
- P. Knöchel, D. Seebach (Zurich) 75 *Nitroallylation par le nitro-2 pivaloyloxy-3 propene. Un réactif a^2/a^2' .*
- G. G. Arsenault, K. Jankowski,
E. Luce (Moncton) 79 *Condensation de Diels-Alder de la méthylvinylcétone avec la N-méthyl pyridone-2 en présence de $SnCl_4$.*
- R. Bender, P. Braunstein,
J. Fischer, L. Ricard,
A. Mitschler (Strasbourg) 81 *High yield preparation of $Pt_5(CO)_6[P(C_6H_5)_3]_4$; its use in mixed-metal clusters synthesis. Preparation and molecular structure of $PtCo_2(CO)_8[P(C_6H_5)_3]$.*

ARTICLES

- G. Blanchard, H. Charcosset,
M. Guenin, L. Tournayan (Villeurbanne) 85 *Hydrocarbon conversion reactions over platinum-ruthenium alloys supported catalysts.*
- G. Fourche, C. Clément,
B. Lemaire, C. Lussan (Talence) 91 *Conformation of glycerophosphorylcholine and model molecules in aqueous solutions.*
- H. Langhals (Fribourg R.F.A.) 97 *Eine quantitative Beschreibung der Solvatochromie in binären Flüssigkeitsgemischen.*
- A. A. Pavia, S. N. Ung-Chhun,
J.-M. Lacombe (Avignon) 101 *Étude conformationnelle de 1.1'-glycosyl-glycosides et de glycosyl-aminoacides par RMN du ^{13}C . L'effet exo-anomère facteur déterminant de la conformation.*
- M. Hucho, M. Savignac,
G. Pourcelot (Paris) 109 *Préparation de complexes cystéine-Cu (II) et Mo (VI) fixes sur polymère-réduction de l'acétylène en éthylène.*
- M. J. Mirbach, M. F. Mirbach,
R. Vartan-Boghossian,
A. Saus (Duisburg) 113 *Chemical conversion and storage of radiation energy.*
- G. Bidan, M. Geniès (Grenoble) 117 *Substitution électrochimique sur le méthyle ou sur le cycle de la méthyl-10 phénothiazine par le phosphonate de diéthyle*
- A. Bensadat, G. Bodennec,
E. Laurent, R. Tardivel (Villeurbanne) 127 *Fluoracétamidation électrochimique*

INDEX DES AUTEURS

A. Agnus	71	G. Fourche	91	E. Laurent	127	L. Ricard	81
G. G. Arsenault ..	79	M. Genies	117	B. Lemaire	91	A. Saus	113
R. Bender	81	J. P. Gisselbrecht..	71	R. Louis	71	M. Savignac	109
A. Bensadat	127	M. Gross	71	E. Luce	79	D. Seebach	75
G. Bidan	117	M. Guenin	85	C. Lussan	91	R. Tardivel	127
G. Blanchard	85	M. Huche	109	M. F. Mirbach	113	L. Tournayan	85
G. Bodennec	127	K. Jankowski	79	M. J. Mirbach	113	S. N. Ung-Chhun ..	101
P. Braunstein	81	P. Knochel	75	A. Mitschler	81	R. Vartan-	
H. Charcosset	85	J.-M. Lacombe	101	A. A. Pavia	101	Boghossian	113
C. Clément	91	H. Langhals	97	G. Pourcelot	109	R. Weiss	71
J. Fischer	81						

EINE QUANTITATIVE BESCHREIBUNG DER SOLVATOCHROMIE IN BINÄREN FLÜSSIGKEITSGEMISCHEN

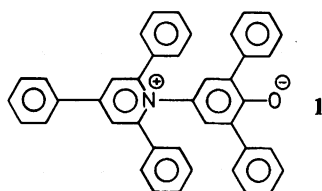
Heinz Langhals,

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg, Albertstr. 21,
D-7800 Freiburg i. Br. (R.F.A.). Eingegangen am September 9, 1980.

ABSTRACT. — A simple, closed form, two-parameter equation is developed which quantitatively describes the solvatochromic behaviour of a pyridiniumphenol betaine in 7 different binary solvent mixtures.

Die quantitative Beschreibung der Solvatochromie stellt ein sehr komplexes Problem dar¹. Beispielsweise ist es trotz zahlreicher Versuche bisher nicht gelungen, den Zusammenhang zwischen UV-/Vis-Absorptionsspektrum eines Farbstoffs und seine Lösungsmittel mit wenigen Parametern quantitativ zu erfassen¹⁻⁵. Es ist deshalb in der Literatur die Abhängigkeit der Solvatochromie von der Zusammensetzung einphasiger binärer Gemische untersucht worden, da hierbei durch Variation des Mischungsverhältnisses die Eigenschaften des einen Lösungsmittels kontinuierlich in die des anderen überführt werden können^{1, 6-9}. Eine breit anwendbare Gleichung mit wenigen Parametern, die die Solvatochromie als Funktion der Zusammensetzung binärer Gemische quantitativ beschreiben kann, ist jedoch bisher nicht gefunden worden¹.

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die Aufstellung einer derartigen Gleichung, die mit nur wenigen Parametern eine möglichst große Anzahl von Lösungsmittelgemischen quantitativ beschreibt. Als solvatochrome Substanz wird das von Dimroth und Reichardt synthetisierte Triphenylpyridiniumphenolatbetain **1** verwendet⁷, das eine der stärksten



bekanntesten Solvatochromien aufweist³ und damit genaue Messungen ermöglicht. Ein weiterer Vorteil ist, daß **1** in einem breiten Spektrum von Lösungsmitteln löslich und folglich universell einsetzbar ist. Mit Hilfe der lösungsmittelabhängigen Lage der Solvatochromiebande von **1** ist in der Literatur eine empirische Polaritätsskala² für reine Lösungsmittel aufgestellt worden. Ein polarerer Lösungsmittel ergibt eine kürzerwellige Lage der Solvatochromiebande von **1** als ein unpolarerer. In der Regel werden aber nicht die Absorptionswellenlängen, sondern die Anregungsenergien $E_T(30)$ verwendet⁷, die sich nach Formel (1) berechnen lassen:

$$E_T(30) [\text{kcal. mol}^{-1}] = 28\,590 [\text{kcal. nm. mol}^{-1}] / \lambda_{\text{max}} \quad (1)$$

Ergebnisse

Trägt man für ein binäres Lösungsmittelgemisch in einem Diagramm die $E_T(30)$ -Werte nach Formel (1) gegen $\ln c_p$ auf (c_p in mol. l^{-1} ist die Konzentration der polarerer Lösungsmittel-

komponente im Gemisch), so erhält man eine Kurve, die bei den untersuchten Lösungsmittelgemischen einen linearen Abschnitt aufweist (s. Abb. 1). Bei kleineren Konzentrationen c_p weicht die Kurve von der linearen Beziehung ab und strebt für $c_p \rightarrow 0$ gegen E_T^0 , den $E_T(30)$ -Grenzwert des reinen unpolaren Lösungsmittels.

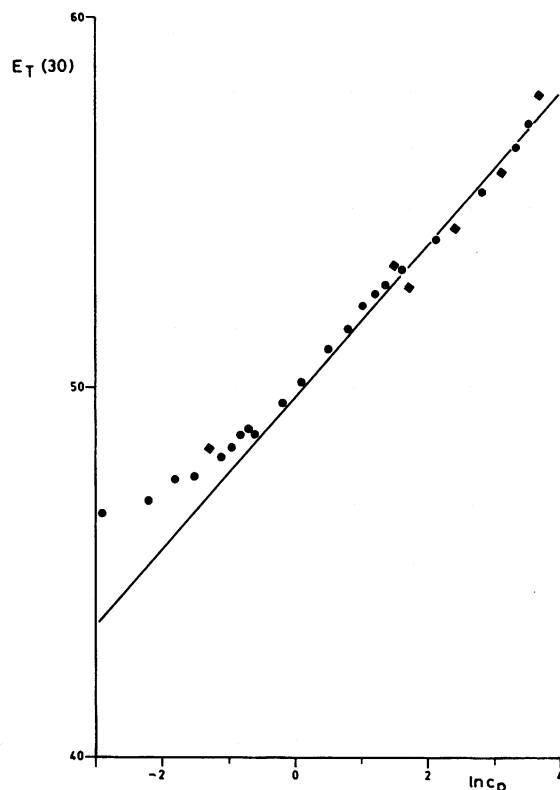


Abbildung 1. — Zusammenhang zwischen $E_T(30)$ und $\ln c_p$ für das Gemisch Wasser-Acetonitril; c_p : Konz. an Wasser in mol. l^{-1} . Streuende Messwerte sind als \diamond gekennzeichnet.

Der hier beschriebene Kurvenverlauf nach Abbildung 1 bildet die Basis für die Entwicklung von Gleichung (2):

$$E_T(30) = E_D \cdot \ln \left(\frac{c_p}{c^*} + 1 \right) + E_T^0 \quad (2)$$

die ihn quantitativ beschreibt. Sie enthält nur zwei Parameter, die im folgenden Energiedurchgriff (E_D) und Erscheinungskonzentration (c^*) genannt werden. In Abbildung 2 sind die $E_T(30)$ -

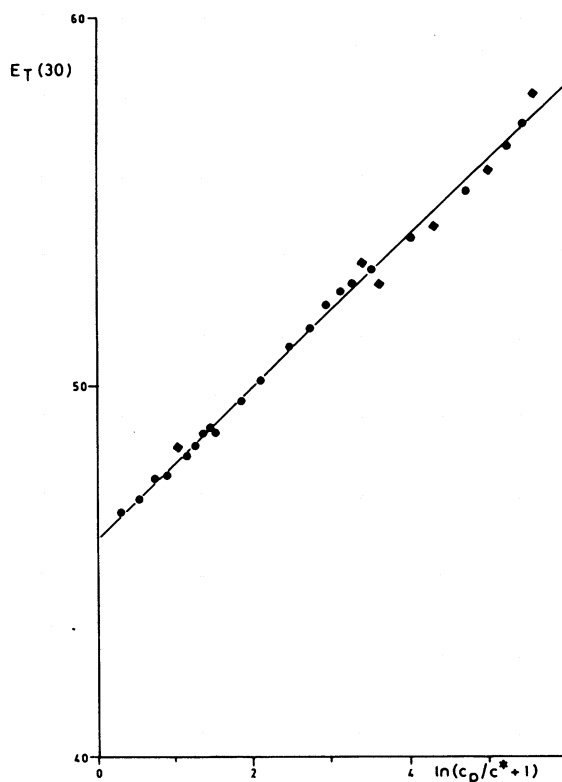
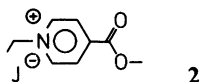


Abbildung 2. — Zusammenhang zwischen $E_T(30)$ und $\ln(c_p/c^* + 1)$ für das Gemisch Wasser-Acetonitril.

Werte des Gemisches Wasser-Acetonitril gegen $\ln(c_p/c^* + 1)$ aufgetragen. Es resultiert eine Gerade mit einem Korrelationskoeffizienten von 0,998 8. Die Abweichungen von dieser Geraden sind rein statistischer Natur, wie sich auch leicht visuell feststellen läßt, und liegen in der Größenordnung der Fehler bei der Bestimmung der $E_T(30)$ -Werte. Zur Prüfung der Anwendbarkeit von Gleichung (2) sind noch fünf weitere binäre Gemische untersucht worden. Sie ergeben alle eine ausgezeichnete Korrelation bei Anwendung von Gl. (2) (s. Tabelle).

Die Lage der Solvatochromiebande des Kosowerschen Farbstoffs 2¹¹ gelöst im binären Gemisch Methanol-Aceton ergibt als Funktion der Konzentration von Methanol ebenfalls



2

eine lineare Beziehung nach Gl. (2) (siehe Tabelle). Damit steht zu erwarten, dass Gl. (2) auch auf weitere solvatochrome Systeme angewendet werden kann.

Diskussion der Ergebnisse

Die Parameter E_D und c^* in Gl. (2) werden wie folgt interpretiert: E_D hat die Dimension kcal. Mol^{-1} und ist ein Maß für die Empfindlichkeit, mit der die Solvatochromie des untersuchten Farbstoffs auf eine Konzentrationsänderung des polareren Lösungsmittels anspricht und hängt von der Art des untersuchten Farbstoffs ab. c^* hat die Dimension einer Konzentration und teilt die Kurve nach Abbildung 1 in einen gekrümmten und einen linearen Bereich auf.

Gilt $c_p \ll c^*$ und wird Gl. (2) in einer Taylor-Reihe entwickelt, die nach dem zweiten Glied abgebrochen wird, so resultiert Gl. (3):

$$E_T(30) = \frac{E_D}{c^*} \cdot c_p + E_T^0; \quad c_p \ll c^* \quad (3)$$

In diesem Konzentrationsbereich sind die Beiträge beider Lösungsmittel zum $E_T(30)$ -Wert additiv. Eine gegenseitige Beeinflussung der Lösungsmittel tritt nach Gl. (3) nicht in Erscheinung.

Für $c_p \gg c^*$ gilt $c_p/c^* + 1 \approx c_p/c^*$. Aus Gl. (2) resultiert dann Gl. (4), die den linearen Teil der

$$E_T(30) = E_D \cdot \ln c_p + (E_T^0 - E_D \cdot \ln c^*); \quad \left. \begin{array}{l} c_p \gg c^* \end{array} \right\} \quad (4)$$

Kurve nach Abbildung 1 beschreibt. Die Beiträge beider Lösungsmittel sind nicht mehr additiv.

c^* wird daher interpretiert als die Konzentration, ab der in Gl. (2) die gegenseitige Beeinflussung der Lösungsmittel in Erscheinung tritt (daher Erscheinungskonzentration).

Mit Gl. (2) ist es nun möglich, die in der Literatur beschriebenen, stark gekrümmten Kurven Solvatochromie-Lösungsmittelzusammensetzung zu verstehen und ermöglicht z. B. weitere Einblicke in die bereits mit anderen Methoden untersuchte Wechselwirkung zwischen (geladenem) Farbstoffmolekül und Solvathülle¹². Es steht zu erwarten, dass Gl. (2) auf weitere solvatochrome Farbstoffe, gelöst in binären Gemischen, angewendet werden kann. Diese Problem sind z. Zt. noch in Arbeit und werden an anderer Stelle behandelt.

Mein Dank gilt den Studenten des organisch-chemischen Fortgeschrittenen-Praktikums der Universität Freiburg, die

Tabelle. — Bestimmung von E_D und c^* nach Formel (2) für sieben binäre Lösungsmittelgemische.

Komponenten ^a	Konzentrationsbereich ^b	E_T^0 ^c	c^* ^d	E_D ^e	σ_{ED} ^f	r ^g	n ^h
Wasser-Acetonitril	0,05-38,8	46,0	0,15	2,07	0,02	0,998 8	27
Acetonitril-Dioxan	0,02-19,1	36,0	0,77	3,23	0,03	0,999 1	29
Wasser-tert. Butylhydroperoxid	0,4 - 7,4	49,7	0,31	1,40	0,02	0,999 2	12
Methanol-Dioxan	0,03-24,7	36,0	0,35	4,55	0,04	0,999 2	30
Ethanol-Dioxan	0,02-17,1	36,0	0,72	4,99	0,03	0,999 8	30
Ethanol-Aceton	0,02-17,1	42,2	0,14	2,27	0,02	0,999 4	28
Methanol-Aceton ⁱ	0,03-24,7	66,3	0,65	4,66	0,01	0,999 9	31

^a Das polarere Lösungsmittel wird zuerst genannt. ^b Gemessener Konzentrationsbereich c_p in Mol.l^{-1} . ^c $E_T(30)$ -Wert des unpolaren Lösungsmittels (s. auch Lit.³). ^d Erscheinungskonzentration in Mol.l^{-1} nach (2) bei 25°C. ^e Energiedurchgriff in kcal. Mol^{-1} nach (2) bei 25°C. ^f Varianz von E_D . ^g Korrelationskoeffizient bei Anwendung von (2). ^h Anzahl der Meßpunkte. ⁱ Unter Verwendung des Kosowerschen Farbstoffs 2¹¹.

einen Teil der umfangreichen UV-/Vis-spektroskopischen Messungen ausführten. Ausserdem gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. C. Röchardt für die Unterstützung.

Experimenteller Teil

Der verwendete Farbstoff **1** ist nach Literaturangabe synthetisiert worden⁷. Die Lösungsmittel wurden nach üblichen Methoden gereinigt und unmittelbar vor Verwendung über Aluminiumoxid der Aktivitätsstufe »extra« filtriert⁷. (Ihre $E_T(30)$ -Werte wurden mit den Lit.-Werten³ verglichen und waren mit diesen identisch). Alle Absorptionsspektren wurden mit dem UV-Spektrometer DMR 21 der Firma Zeiss bei 25°C aufgenommen. Dabei wurden Glasküvetten mit 1 cm Schichtdicke verwendet. Die Konzentrationen an **1** betragen $10^{-3} \dots 10^{-5} \text{ Mol.l}^{-1}$. λ_{max} der Solvatochromiebande wurde mit Hilfe der Mathiasschen Regel¹⁰ bestimmt.

Bestimmung von E_D und c^* von Gleichung (2)

λ_{max} der Solvatochromiebande von **1** wird bei verschiedenen Konzentrationen c_p des polareren Lösungsmittels bestimmt. Mit Hilfe von Gl. (1) werden die $E_T(30)$ -Werte der Gemische berechnet und in einem Diagramm $E_T(30)$ gegen $\ln c_p$ aufgetragen. Durch den linearen Teil der erhaltenen Kurve wird eine Gerade gelegt. Die Steigung dieser Geraden ist E_D . Aus dem Ordinatenabschnitt (b) der Steigung und dem E_T^0 -Wert kann nach Gl. (5) c^* berechnet werden:

$$c^* = \exp[(E_T^0 - b)/E_D]. \quad (5)$$

Das hier beschriebene Verfahren benutzt zur Berechnung von E_D und c^* nur den linearen Teil der Kurve. Für ihre Bestimmung unter Berücksichtigung aller Meßpunkte steht das Rechenprogramm POLAR¹³ (in FORTRAN V) zur Verfügung, das diese Werte nach einem numerischen Verfahren bestimmt. Die Berechnung der publizierten Daten erfolgte am Rechenzentrum der Universität Freiburg.

LITERATUR

- ¹ C. Reichardt, *Solvent Effects in Organic Chemistry*, Verlag Chemie, Weinheim, New York 1979.
- ² C. Reichardt, *Angew. Chem.*, **77**, 30 (1965).
- ³ C. Reichardt, *Angew. Chem.*, **91**, 119 (1979).
- ⁴ R. D. Cramer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **102**, 1849 (1980).
- ⁵ M. J. Kamlet, T. N. Hall, J. Boykin, R. W. Taft, *J. Org. Chem.*, **44**, 2599 (1979).
- ⁶ C. Reichardt, K. Dimroth, *Fortschr. Chem. Forsch.*, **11**, 1 (1968).
- ⁷ K. Dimroth, C. Reichardt, T. Siepmann, F. Bohlmann, *Liebigs Ann. Chem.*, **661**, 1 (1963).
- ⁸ K. Dimroth, C. Reichardt, *Z. Analyt. Chem.*, **215**, 344 (1966).
- ⁹ H. Langhals, E. Fritz, I. Mergelsberg, *Chem. Ber.*, **113**, 3662 (1980).
- ¹⁰ R. Brdicka, *Grundlagen der Physikalischen Chemie*, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1972, 11. Aufl., S.252,503.
- ¹¹ E. M. Kosower, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 3253 (1958).
- ¹² H. Schneider, *Top. Curr. Chem.*, **68**, 103 (1976).
- ¹³ Das Rechenprogramm wird auf Wunsch zur Verfügung gestellt.