

# ANGEWANDTE CHEMIE Supplement

Jahrgang/Volume 1982

Manuskriptseiten/Manuscript Pages 1-2055

---

Herausgegeben von  
A Journal of

Gesellschaft Deutscher Chemiker

---

Kuratorium  
Advisory Board

J. Thesing, K. H. Büchel, K. Decker, B. Franck, J.-M. Lehn, H. Pommer,  
H. Schmidbaur, H. G. von Schnering, G. Tölg, E. Vogel, A. Weiss, K. Weissermel

---

Redaktion, Editors

P. Gölitz, G. Kruse, I. G. Neil, O. Smrekar, A. Stimson

Pappelallee 3  
D-6940 Weinheim  
Federal Republic of Germany  
Tel. (06201) 602-1  
Telex 465 516 vchwh d

---

Verlag  
Publishers



Verlag Chemie GmbH  
P.O. Box 1260/1280  
D-6940 Weinheim  
Federal Republic of Germany  
Tel. (06201) 602-1  
Telex 465 516 vchwh d

---

Polarität von organischen Gläsern\*\*

Heinz Langhals\*

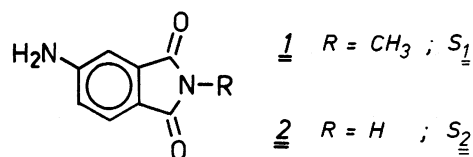
Für die quantitative Beschreibung der Solvens-Polarität werden üblicherweise empirische Polaritätsskalen verwendet, da rein physikalische Solvens-Eigenschaften wie der Brechungsindex oder die Dielektrizitätskonstante für die meisten chemischen Anwendungen nur unzureichende Maßgrößen sind /1,2/. Die älteste Skala, die von Winstein stammende Y-Skala, basiert auf der Freien Aktivierungsenthalpie der Solvolyse von tert-Butylchlorid und dient z.Zt. allgemein als Bezugssystem. Sie ist jedoch auf polare Medien beschränkt. Die aus spektroskopischen Daten abgeleiteten sekundären Polaritätsskalen, z.B. die  $E_T(30)$ -Skala von Dimroth und Reichardt /3/, korrelieren mit der Y-Skala linear und zeichnen sich u.a. durch ihre breite Anwendbarkeit aus.

\* Dr. Heinz Langhals,  
Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg,  
Albertstr. 21, D-7800 Freiburg i.Br.

\*\* Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem BMFT (Projekt ET 4428·A) unterstützt.

— 1138 —

Die Polarität eines Mediums ist durch die empirischen Polaritätsskalen nur für die flüssige Phase definiert. Es ist jedoch zu prüfen, ob die empirischen Polaritätsmaße auch auf die feste Matrix ausgedehnt werden können (siehe auch Lit. /4/). Da es nicht möglich ist, Solvolysereaktionen in fester Matrix auszuführen und quantitativ zu verfolgen, sind als Polaritätsmaße die sekundären Skalen auf spektroskopischer Basis zu verwenden. Geeignete Substanzen sind die Phthalimidderivate 1 und 2, die in den meisten Medien, auch in wenig polaren, gut löslich sind und mit ihrer starken



Solvatochromie in der Fluoreszenz empfindlich auf polare Solvationseffekte ansprechen /5-8/. Geeignete Modellfeststoffe für die Polaritätsuntersuchungen mit Hilfe von 1 und 2 sind organische Gläser, wie z.B. Polymethylmethacrylat (Plexiglas), da sich deren räumliche Isotropie günstig auf die Meßgenauigkeit auswirkt. Aus  $\lambda_{max}$  der Fluoreszenz wird dann jeweils mit Hilfe von Gl.(1) die molare Emissionsenergie S analog zu den  $E_T$ -Werten berechnet.

$$S = 28590 \text{ [kcal} \cdot \text{nm} \cdot \text{Mol}^{-1} \text{]} / \lambda_{max} \quad (1)$$

Die S-Skalen korrelieren linear mit der  $E_T(30)$ -Skala, und die hiermit berechneten  $E_T(30)$ -Werte sind Tab.1 zu entnehmen.

Tab.1 Polarität von Polymethylmethacrylat

Nr.	Probe	Farbstoff	$\lambda_{\max}^a)$	$S^b)$	$E_T(30)$
1	Granulat geschmolzen <sup>c)</sup>	<u>1</u>	447	64.0	36.9 <sup>d)</sup>
2	Granulat geschmolzen <sup>c)</sup>	<u>2</u>	437	65.4	37.3 <sup>e)</sup>
3	Rohpolymerisat (ca. 5% Monomer)	<u>2</u>	439	65.1	37.9 <sup>e)</sup>
4	Polymerisat mit ca. 10% Methanol	<u>2</u>	478	59.8	47.5 <sup>e)</sup>

a) Fluoreszenz b) nach Gl.(1)

c) Plexit 60 der Fa. Röhm

d) berechnet aus  $E_T(30) = -1.93S_1 + 160.4$ ;

e) berechnet aus  $E_T(30) = -1.81S_2 + 155.7$

Ein Vergleich der Werte zeigt, daß reines Plexiglas, aus Granulat geschmolzen, nur geringe Polarität aufweist, vergleichbar mit 1-Chlorpropan /1/. Bereits ein geringer Restgehalt an Monomer erhöht die Polarität merklich (Nr.3 in Tab.1), die durch Zusatz von ca. 10% Methanol bis in den Polaritätsbereich von 2-Butanol /1/ gesteigert werden kann (Nr.4). Solvatochrome Farbstoffe werden demnach in organischen Gläsern von polaren Zusätzen wie in Flüssigkeiten beeinflusst. Daß die Solvatochromie der Fluoreszenz in den

- 1140 -

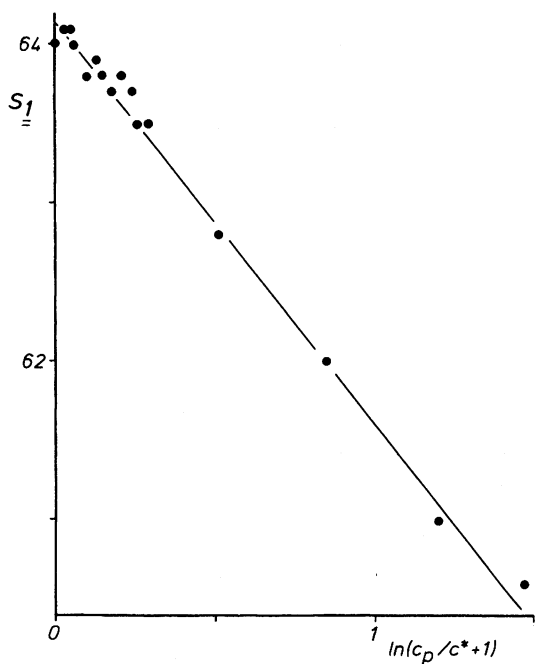


Abb.1 Linearer Zusammenhang zwischen  $S_1$  (Farbstoff 1) und  $\ln(c_p/c^* + 1)$  nach Gl.(2) für das Copolymerisat aus Methacrylsäuremethyl- und -2-hydroxypropylester ( $c_p$ )

untersuchten Beispielen tatsächlich die Polarität des Mediums widerspiegelt, läßt sich mit Hilfe von Gl.(2) zeigen, die quantitativ das polare Verhalten binärer Flüssigkeitsgemische beschreibt /9,10/.

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

$c_p$  in Gl.(2) ist die molare Konzentration der stärker polaren Komponente und  $S^0$  der S-Wert der weniger polaren (hier das reine Plexiglas).  $E_D$  und  $c^*$  sind die Parameter der Gleichung /9/. Wie aus Abb.1 zu ersehen ist, beschreibt Gl.(2) auch das polare Verhalten von Feststoffen, so z.B. des festen Copolymerisats aus Methacrylsäuremethyl- und -2-hydroxypropylester. Weitere Beispiele sind in Tab.2 aufgeführt.

Tab.2 Polarität fester binärer Systeme auf der Basis von Polymethylmethacrylat: Anwendung von Gl.(2)

Nr.	Polare Komponente	Farbstoff	$E_D^a)$	$c^*:b)$	$n^c)$	$r^d)$
1	2-Hydroxymethylmethacrylat <sup>e)</sup>	<u>1</u>	-3.84	2.2	40	0.993
2	2-Hydroxyethylmethacrylat <sup>e)</sup>	<u>2</u>	-2.87	0.7	21	0.995
3	2-Hydroxypropylmethacrylat <sup>e)</sup>	<u>1</u>	-2.54	2.1	16	0.996
4	Propandiol-1,2	<u>1</u>	-3.78	1.2	21	0.988
5	Butandiol-1,3	<u>1</u>	-1.88	0.6	19	0.993

- 1142 -

Fußnoten zu Tab.2

- a) in kcal·Mol<sup>-1</sup> b) in Mol·l<sup>-1</sup> c) Anzahl der Meßwerte  
d) Korrelationskoeffizient bei Anwendung von Gl.(2)  
e) Copolymerisat

Gl.(2) läßt sich außerdem auf die Wirkung niedermolekularer Zusätze wie z.B. Weichmacher anwenden (Tab.2, Nr.4 u. 5). Dies ist sowohl für die gezielte Herstellung von Polymeren mit bestimmten Eigenschaften als auch für die Analyse /11, 12/ von Polymeren von Interesse. Hierüber wird in anderem Zusammenhang berichtet. Aus den Ergebnissen ist zu folgern, daß sich die Polarität fester Matrices ebenso wie die von Flüssigkeiten empirisch definieren läßt. Für eine Zusammenfassung der bisherigen Arbeiten siehe Lit. /13/.

Literatur:

1. C.Reichardt, Angew.Chem. 91, 119 (1979); Angew.Chem.Int. Ed.Engl. 18, 98 (1979).
2. C.Reichardt, Solvent Effects in Organic Chemistry, 1.Aufl. Verlag Chemie, Weinheim 1979.
3. K.Dimroth, C.Reichardt, T.Siepmann und F.Bohlmann, Liebigs Ann.Chem. 661, 1 (1963).
4. D.Walter, J.Prakt.Chem. 316, 604 (1964).
5. I.A.Zhmgreva, V.V.Zelinskii, V.P.Kolobkov und N.D.Krasnitskaya, Doklady Akad.Nauk.S.S.S.R. 129, 1089 (1959) aus Chem.Abstr. 55, 26658e (1961).
6. T.V.Veselova, A.S.Cherkasov und V.I.Smirnov, Opt.Spektr. 39, 1073 (1975).
7. N.G.Bakhshiev, Opt.Spektr. 28, 299 (1964).
8. H.Langhals, Z.Phys.Chem.N.F. 127, 45 (1981).
9. H.Langhals, Nouv.Journ.Chim. 5, 97 (1981).

- 1141 -

- 1143 -

10. H.Langhals, Chem.Ber. 114, 2907 (1981).
11. H.Langhals, Z.Analyt.Chem. 305, 26 (1981).
12. H.Langhals, Z.Analyt.Chem. 308, 441 (1981).
13. H.Langhals, Angew.Chem. in Vorbereitung.

Eingegangen am 26. Oktober 1981 /Z 124 S/