

Die Medienabhängigkeit der spektralen Lage der Fluoreszenzbande von Indol und substituierten Indolen*

A. Kowski und J. Czajko

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

(Z. Naturforsch. **29 a**, 84–94 [1974]; eingegangen am 22. September 1973)

The Influence of Environment on the Fluorescence Spectra of Indole and Substituted Indoles

To gain information about the nature of the microenvironment of tryptophane residues in proteins, the absorption and fluorescence spectra of such model compounds as indole, 1,2-dimethylindole, and 2-phenylindole were examined in n-heptane–n-butanol mixtures at different temperatures (20, 80 and 120 °C). Anomalously large red shifts in the fluorescence bands of these compounds at different n-butanol concentrations in n-heptane indicate that the added n-butanol molecules are concentrated around the solute molecules by electrostatic interactions. The red shift is due to the marked increase in the dipole moment of the excited state and to the number of n-butanol molecules in the solvent shell which can reorient themselves during the lifetime of the excited state of the solute molecule. From the spectroscopic data, making use of the “solvent-shift” theory and the statistical model of Mazurenko, the effective dielectric constant of the microenvironment, the average degree of filling up the solvent shell with n-butanol molecules, the average coordination number and the average interaction energy of the solute with the solvent molecules in the ground and excited state, were calculated.

In den letzten Jahren hat man oft versucht, durch Messung der Fluoreszenzspektren von Indol und Methyl-substituierten Indolen in verschiedenen Lösungsmittelgemischen Aufklärung über die Nahordnung in der Nachbarschaft der gelösten angeregten Moleküle zu bekommen. Dabei wurde an Indol eine sehr starke anomale Stokessche Rotverschiebung der Fluoreszenzbande in polaren Lösungsmitteln beobachtet, während die Absorptionsbande kaum einer Verschiebung unterliegt.

Nach Walker et al.^{1,2} ist die starke Rotverschiebung der Fluoreszenzbande von Indol und auch von Tryptophan³ in Cyclohexan-Äthylalkohol-Mischungen bei Zugabe weniger Prozente der polaren Komponente durch Bildung von s. g. Exciplexen (d. h. Komplexen aus einem angeregten Indolmolekül und einem oder zwei Alkoholmolekülen) verursacht. Dagegen sind Eisinger und Navon⁴ der Meinung, daß in diesem Falle für die anomale Stokessche Rotverschiebung der dielektrische Orientierungseffekt verantwortlich sei.

Nach den bisherigen Untersuchungen scheint die Annahme, daß Exciplexe sich in derartigen Lösungsmittelmischungen bilden, nicht ausreichend fundiert zu sein.

In dieser Arbeit werden nun einige weitere eingehende Untersuchungen des Einflusses der Umgebung auf die Spektren von Indol, 1,2-Dimethylindol und 2-Phenylindol in n-Heptan–n-Butanol-Gemischen bei drei verschiedenen Temperaturen durchgeführt.

1. Experimentelles

Für die Messungen wurden die Substanzen Indol, 1,2-Dimethylindol und 2-Phenylindol der Firma Fluka AG, Chemische Fabrik, benutzt. Das n-Heptan und n-Butanol (für UV-Spektroskopie) stammte von der Firma Merck.

Die Absorptionsmessungen bei 20 °C wurden mit einem Perkin Elmer 402 und VSU-2P-Spektralphotometer durchgeführt. Die Fluoreszenzspektren wurden mit Hilfe der früher beschriebenen Meßeinrichtung gemessen⁵. Zur Aufnahme der Absorptions- und Fluoreszenzspektren bei höheren Temperaturen als 20 °C wurde eine spezielle Hochdruckküvette mit 5 mm dicken Quarzfenstern verwandt⁵. Die Küvette wurde durch Siliconöl aus einem Umlaufthermostaten auf konstanter Temperatur (± 1 °C) gehalten. Mit Hilfe einer derartigen Küvette konnte man den Temperaturbereich der flüssigen Lösungsmittel erweitern.

2. Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

Auf Abb. 1 sind die Absorptionsspektren von Indol und 1,2-Dimethylindol in n-Heptan und n-Buta-

* Diese Arbeit wurde von der Polnischen Akademie der Wissenschaften unterstützt im Rahmen des Projektes 09.3.1.



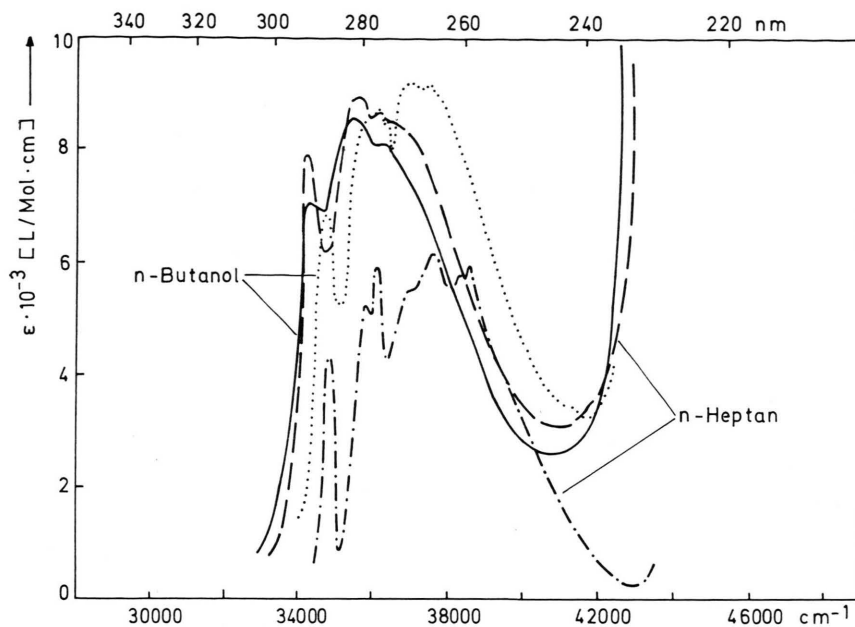


Abb. 1. Absorptionsspektren von Indol und von 1,2-Dimethylindol — — —, — — — in n-Heptan und n-Butanol bei 20 °C.

nol bei 20 °C dargestellt. Die schmale langwellige 1L_b -Bande ist durch die wenig strukturierte breite 1L_a -Bande stark überdeckt⁶. Man beobachtet, daß beim Übergang vom n-Heptan zum n-Butanol die Lage der 1L_b -Bande von Indol sich fast nicht ändert. Die kleine Rotverschiebung der 1L_b -Bande des Indols von 0,8 nm in n-Butanol ist durch die Wasserstoff-Brückenbindungen verursacht^{7, 8}. Dagegen ist das Fluoreszenzspektrum von Indol in n-Butanol im Vergleich zum Spektrum in n-Heptan sehr stark in Richtung nach längeren Wellen bei verschiedenen Temperaturen (20, 80 und 120 °C) verschoben (Abbildung 2). Die relative Fluoreszenzverschiebung wird mit Temperaturerhöhung kleiner (bei 20 °C, $\delta\tilde{\nu}_F = 2950 \text{ cm}^{-1}$ und bei 120 °C, $\delta\tilde{\nu}_F = 2470 \text{ cm}^{-1}$),

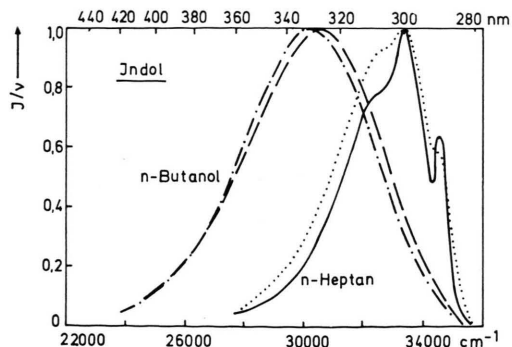


Abb. 2. Fluoreszenzspektren von Indol in n-Heptan und n-Butanol bei 20 °C, (—, — — —) und 120 °C (....., — — —).

wegen der Abnahme der Dielektrizitätskonstante (DK). In reinem n-Butanol bei 120 °C beobachtet

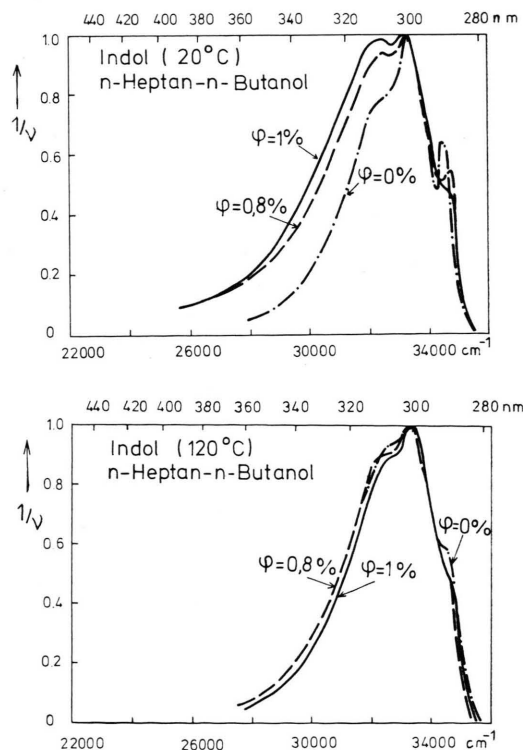


Abb. 3. Fluoreszenzspektren von Indol in n-Heptan-n-Butanol-Gemischen bei verschiedenen Volumenprozenten φ des n-Butanols in n-Heptan ($\varphi = 0, 0,8$ und $1,0\%$) und bei 20 °C und 120 °C.

man keine Verbreiterung der Fluoreszenzbande von Indol im Vergleich mit derjenigen bei 20 °C, nur eine geringe Bandenverschiebung in kurzwelliger Richtung. Dagegen wird in n-Heptan eine ziemlich große Verbreiterung der Bande bei Temperaturerhöhung festgestellt (Abb. 3). Die Abb. 3 zeigt die Fluoreszenzspektren von Indol in n-Heptan – n-Butanol-Mischungen bei Zugabe von 0,8 bzw. 1 Volumenprozenten von n-Butanol. Die kleine Zugabe von n-Butanol verursacht eine sehr große unsymmetrische Verbreiterung des Fluoreszenzspektrums an der langwelligen Seite der Bande bei 20 °C, während bei 80 °C bzw. 120 °C die Banden in Mischungslösungen ungefähr die gleiche Breite wie in reinem n-Heptan haben. Eine weitere Zugabe der polaren Komponente verursacht eine deutliche Rotverschiebung der Banden mit Vergrößerung des prozentualen Volumenanteils φ von n-Butanol (Abbildung 4).

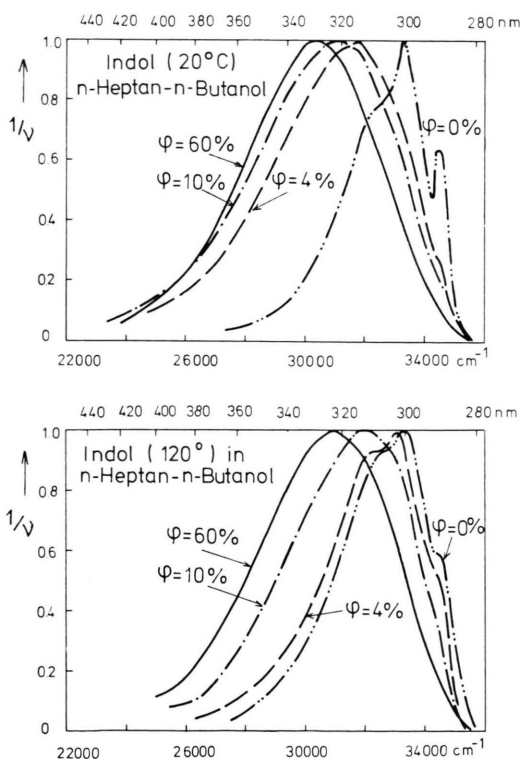


Abb. 4. Fluoreszenzspektren von Indol in n-Heptan – n-Butanol-Gemischen bei verschiedenen Volumenprozenten des n-Butanols in n-Heptan ($\varphi = 0, 4, 10$ und 60%) und bei 20 °C und 120 °C.

Interessant sind auch die Meßergebnisse für 1,2-Dimethylindol in denselben Lösungsmittelmischungen. Im Gegensatz zu Indol beobachtet man jetzt

mit der Temperaturerhöhung keine wesentliche Verbreiterung der Fluoreszenzbande von 1,2-Dimethylindol in n-Heptan (Abbildung 5). Die Fluoreszenzbande von 1,2-Dimethylindol in n-Heptan ist wenig strukturiert und wesentlich breiter als diejenige von Indol. Die Zugabe von wenigen Volumenprozenten des n-Butanol ($\varphi = 0,8\%$) bewirkt jetzt bei 20 °C eine bemerkbare Bandenverschiebung der Spektren (Abbildung 6). Mit der Temperatursteigerung werden die Spektren in kurzwelliger Richtung verschoben

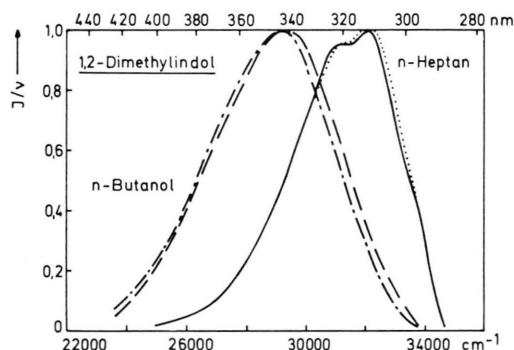


Abb. 5. Fluoreszenzspektren von 1,2-Dimethylindol in n-Heptan und n-Butanol bei 20 °C und 120 °C.

(Abb. 6 und 7). Auch in diesem Falle beobachtet man eine Verkleinerung der relativen Fluoreszenzverschiebung mit der Temperaturerhöhung (bei 20 °C, $\delta\tilde{\nu}_F = 2600 \text{ cm}^{-1}$ und bei 120 °C, $\delta\tilde{\nu}_F = 2300 \text{ cm}^{-1}$).

Da 1,2-Dimethylindol keine Wasserstoff-Brückenbindungen mit n-Butanol-Molekülen bilden kann, müssen die Fluoreszenz-Bandenverschiebungen bei geringem n-Butanol-Zusatz durch die Orientierungspolarisation verursacht sein⁹. Dagegen können bei Indol in n-Heptan – n-Butanol-Mischungen neben den freien Molekülen auch durch H-Brücken verbundene Moleküle vorliegen. Das Indol-Molekül kann mit den n-Butanolmolekülen ein neues Molekül liefern. Nur in dieser Weise kann man das unterschiedliche Verhalten der Fluoreszenzspektren von Indol (Abb. 3) und 1,2-Dimethylindol (Abb. 6) in n-Heptan – n-Butanol-Mischungen erklären. Die Ergebnisse deuten darauf hin, daß in Lösungsmittelmischungen in der Nachbarschaft gelöster Moleküle eine Nahordnung im Lösungsmittel auftritt. Mit zunehmender Temperatur wird die H-Brückenkoppelung gelöst. Die Stokessche Rotverschiebung der Fluoreszenzbanden von Indol und 1,2-Dimethylindol

(bei 80 °C und 120 °C) verhält sich analog. Außerdem verursacht die Temperaturerhöhung eine Verringerung der n-Butanol-Assoziation.

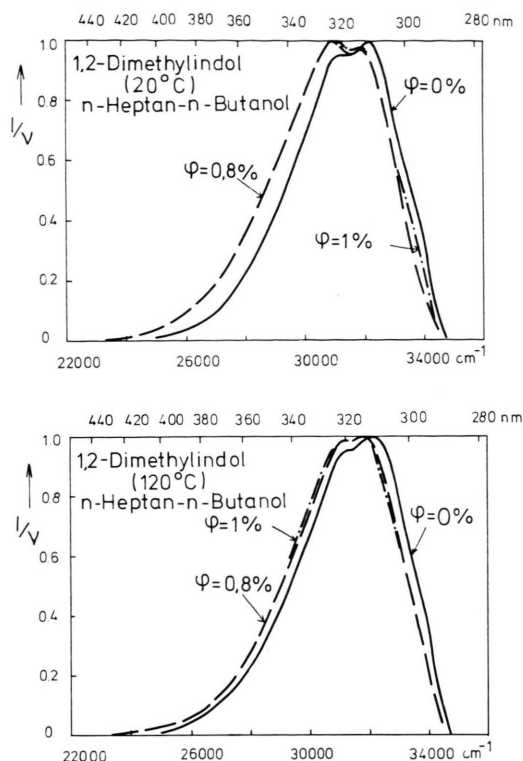


Abb. 6. Fluoreszenzspektren von 1,2-Dimethylindol in n-Heptan-n-Butanol-Gemischen bei verschiedenen Volumenprozenten φ des n-Butanols in n-Heptan ($\varphi = 0, 0,8$ und 1%) und bei 20 °C und 120 °C.

3. Vergleich der Meßdaten mit Modellvorstellungen

Besonders interessant erscheint ein Vergleich mit den Modellvorstellungen einer ternären Lösung. Er liefert Aussagen über folgende Eigenschaften der Solvathülle gelöster Moleküle:

1. Die effektive lokale DK der ersten Koordinationssphäre $\langle \epsilon_1 \rangle$,
2. die Zusammensetzung der Solvathülle (der mittlere Ausfüllungsgrad $\langle \gamma \rangle$ der Solvathülle mit polaren Lösungsmittelmolekülen),
3. die mittleren Koordinationszahlen N_m der untersuchten Substanzen,
4. die mittleren Wechselwirkungsenergien des gelösten Moleküls mit den Lösungsmittelmolekülen im Grund- und Anregungszustand.

Um die effektive lokale DK und den mittleren Ausfüllungsgrad $\langle \gamma \rangle$ der Solvathülle zu bestimmen, wird folgendes vorausgesetzt^{10, 11}:

- a) Die Brechungsindizes der beiden Lösungsmittel n-Heptan (I) und n-Butanol (II) sind ungefähr gleich ($n_I = n_{II} = n$).
- b) Jedes unpolare Lösungsmittelmolekül aus der ersten Koordinationssphäre der Solvathülle kann durch das polare ersetzt werden (die Molekülradien r_I und r_{II} sind ungefähr gleich); dieser Austausch ist begleitet von einem gleichen Energiegewinn pro Molekül.

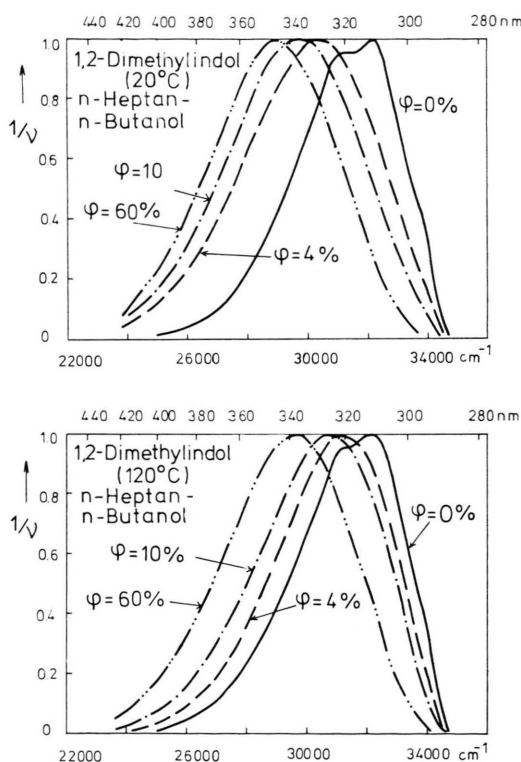


Abb. 7. Fluoreszenzspektren von 1,2-Dimethylindol in n-Heptan-n-Butanol-Gemischen bei verschiedenen Volumenprozenten des n-Butanols in n-Heptan ($\varphi = 0, 4, 10$ und 60%) und bei 20 °C und 120 °C.

Die Theorie über den Lösungsmiteleinfluß auf die Elektronenübergänge ergibt¹² in diesem Falle für die Verschiebung $\delta \tilde{\nu}_{A,F}$ der Absorptions- und Fluoreszenzbanden

$$\begin{aligned} \delta \tilde{\nu}_{A,F} &= (\Delta \tilde{\nu}_{A,F}^{I+II} - \Delta \tilde{\nu}_{A,F}^I) \\ &= -C_{A,F} \left(\frac{2n^2 + 1}{n^2 + 2} \right) \left(\frac{\langle \epsilon_1 \rangle - 1}{\langle \epsilon_1 \rangle + 2} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right), \quad (1) \end{aligned}$$

mit

$$C_A = \frac{1}{2}(m_2 - m_1), \quad (2)$$

$$C_F = \frac{1}{2}(m_1 + m_2), \quad (3)$$

wobei die unabhängigen Parameter m_1 und m_2 mit den Dipolmomenten im Grund- und angeregten Zustand verbunden sind und aus einem Vergleich mit an anderer Stelle¹²⁻¹⁴ angegebenen Gleichungen bestimmt werden.

Nach einigen Umformungen folgt aus (1)

$$\langle \varepsilon_1 \rangle = (n^2 - 2 \Delta \tilde{\nu}_{A,F}) / (1 + \Delta \tilde{\nu}_{A,F}). \quad (4)$$

Dabei ist

$$\Delta \tilde{\nu}_{A,F} = \frac{\delta \tilde{\nu}_{A,F}}{C_{A,F}} \frac{(n^2 + 2)^2}{3(2n^2 + 1)}. \quad (5)$$

Die effektive lokale DK $\langle \varepsilon_1 \rangle$ der Solvathülle kann annähernd dargestellt werden durch^{10, 11}

$$\langle \varepsilon_1 \rangle \approx \varepsilon_I \langle \gamma_I \rangle + \varepsilon_{II} \langle \gamma_{II} \rangle, \quad (6)$$

wobei ε_I und ε_{II} die DK von n-Heptan und n-Butanol, $\langle \gamma_I \rangle$ und $\langle \gamma_{II} \rangle$ die mittleren Ausfüllungsgrade der ersten Koordinationssphäre mit den unpolaren (I) und polaren (II) Lösungsmittelmolekülen bedeuten.

Der mittlere Ausfüllungsgrad wird durch die Beziehung definiert

$$\langle \gamma_{II} \rangle = 1 - \langle \gamma_I \rangle = \langle z_{II} \rangle / (\langle z_I \rangle + \langle z_{II} \rangle), \quad (7)$$

wobei $\langle z_I \rangle$ und $\langle z_{II} \rangle$ die mittleren Anzahlen der Lösungsmittelmoleküle I und II sind.

Aus (6) und (7) ergibt sich

$$\langle \gamma_{II} \rangle = (\langle \varepsilon_1 \rangle - \varepsilon_I) / (\varepsilon_{II} - \varepsilon_I) \quad (8)$$

mit $\langle \varepsilon_1 \rangle$ aus (4) und (5) auf Grund der spektroskopischen Messungen. In Abb. 8 sind die Fluoreszenzverschiebungen $\delta \tilde{\nu}_F$ für Indol und 1,2-Dimethylindol in n-Heptan–n-Butanol-Gemischen bei drei verschiedenen Temperaturen (20, 80 und 120 °C) in Abhängigkeit vom Molenbruch der polaren Komponente dargestellt. Einen ähnlichen Verlauf bei 20 °C zeigen die Absorptionsverschiebungen $\delta \tilde{\nu}_A$ und Fluoreszenzverschiebungen $\delta \tilde{\nu}_F$ von 2-Phenylindol in n-Heptan–n-Butanol-Gemischen (Abbildung 9). Im Falle des 2-Phenylindols beobachtet man eine Rotverschiebung des Absorptionsspektrums von 600 cm⁻¹ und des Fluoreszenzspektrums von 850 cm⁻¹ beim Übergang vom n-Heptan zum n-Butanol. In allen drei Fällen beobachtet man bei 20 °C und geringem n-Butanol-Zusatz eine starke

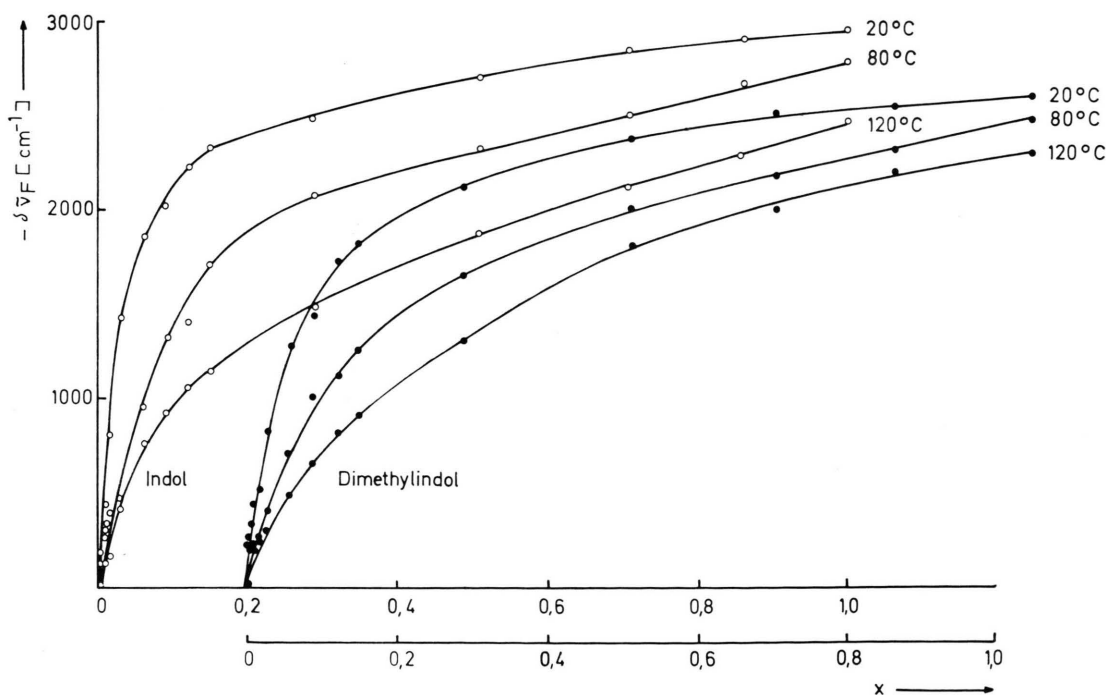


Abb. 8. Verschiebung des Fluoreszenzmaximums von Indol und von 1,2-Dimethylindol in n-Heptan–n-Butanol-Gemischen bei 20 °C, 80 °C und 120 °C (siehe Tab. 1 und 2).

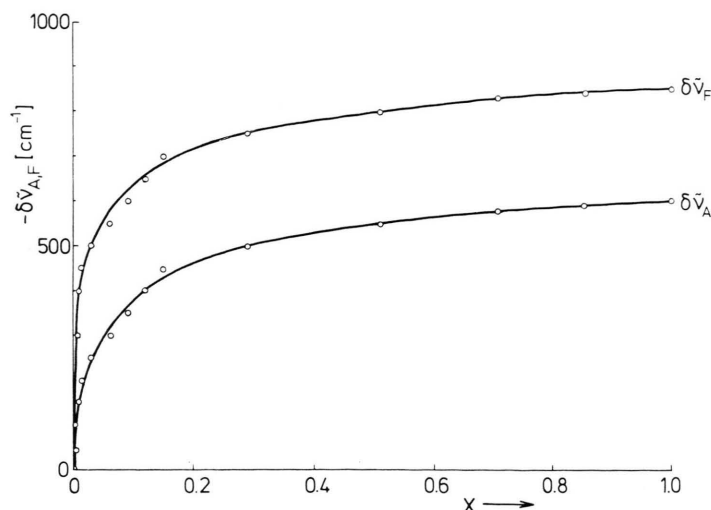


Abb. 9. Verschiebung des Fluoreszenzmaximums $\delta\tilde{\nu}_F$ und des Absorptionsmaximums $\delta\tilde{\nu}_A$ von 2-Phenylindol in n-Heptan—n-Butanol-Gemischen bei 20 °C.

Wellenzahlverschiebung der Fluoreszenz $\delta\tilde{\nu}_F$. Bei höheren Temperaturen ist die Fluoreszenzverschiebung $\delta\tilde{\nu}_F$ bedeutend kleiner. Diese Erscheinung kann man damit erklären, daß infolge der Orientierungswechselwirkung die effektive Konzentration der polaren n-Butanol-Moleküle in der Solvathülle des polaren gelösten Moleküls viel größer als ihre mittlere Konzentration in der Lösung ist.

In den Tab. 1, 2 und 3 sind die Fluoreszenzverschiebungen $\delta\tilde{\nu}_F$ bzw. Absorptionsverschiebungen $\delta\tilde{\nu}_A$ und die aus den Gln. (4) und (8) berechneten Werte von $\langle\epsilon\rangle$ und $\langle\gamma\rangle \equiv \langle\gamma_{II}\rangle$ bei verschiedenem

Volumanteil φ (bzw. Molenbruch x) für die drei untersuchten Verbindungen dargestellt. Zwecks Berechnung der Werte von $\langle\epsilon_1\rangle$ nach (4) wurden zuerst C_F und C_A für die reinen unpolaren (n-Heptan) und polaren (n-Butanol) Lösungen bestimmt. In der Tab. 3 sind auch zum Vergleich die Meßwerte¹¹ der makroskopischen DK ϵ bei verschiedenen Werten von φ zusammengestellt.

Wegen der Anreicherung der polaren n-Butanol-Moleküle in unmittelbarer Nachbarschaft des polaren gelösten Moleküls (GM) ist die lokale DK bei nicht zu großen Molenbrüchen x (bzw. Volumanteil

Tab. 1. Rotverschiebung der Frequenz (in cm^{-1}) des Fluoreszenzmaximums $-\delta\tilde{\nu}_F$ von Indol in n-Heptan—n-Butanol-Gemischen, die DK $\langle\epsilon_1\rangle$ und der mittlere Ausfüllungsgrad $\langle\gamma\rangle$ bei verschiedenen Volumenprozenten φ (Molenbrüche x) des n-Butanols in n-Heptan und drei verschiedenen Temperaturen.

No.	φ [%]	$X \cdot 10^2$	20 °C $-\delta\tilde{\nu}_F$ [cm^{-1}]	$\langle\epsilon_1\rangle$	$\langle\gamma\rangle$	80 °C $-\delta\tilde{\nu}_F$ [cm^{-1}]	$\langle\epsilon_1\rangle$	$\langle\gamma\rangle$	120 °C $-\delta\tilde{\nu}_F$ [cm^{-1}]	$\langle\epsilon_1\rangle$	$\langle\gamma\rangle$
1	0,0	0,000	0	1,918	0,00	0	1,841	0,00	0	1,783	0,00
2	0,1	0,159	25	1,920	0,15	30	1,900	1,33	40	1,888	1,37
3	0,2	0,319	50	1,950	0,41	55	1,940	1,52	60	1,910	1,66
4	0,4	0,637	150	2,010	1,12	100	1,980	1,98	80	1,934	1,97
5	0,6	0,955	250	2,220	1,60	250	2,172	2,80	100	1,953	2,22
6	0,8	1,270	430	2,478	3,53	330	2,268	3,62	120	1,981	2,59
7	1,0	1,588	800	3,053	7,16	400	2,364	4,43	160	2,051	3,51
8	2,0	3,159	1420	4,433	15,88	470	2,454	5,20	420	2,331	7,17
9	4,0	6,244	1850	5,932	25,35	950	3,232	11,79	760	2,838	15,10
10	6,0	9,255	2050	6,904	31,49	1320	4,035	18,60	920	3,061	16,71
11	8,0	12,200	2230	8,006	38,45	1400	4,248	20,41	1060	3,384	20,94
12	10,0	15,000	2330	8,741	43,09	1700	5,182	28,33	1140	3,548	23,08
13	20,0	28,950	2480	10,071	51,49	2070	6,787	41,94	1480	4,385	34,03
14	40,0	51,330	2700	12,754	68,44	2230	8,632	49,95	1870	5,731	51,62
15	60,0	70,730	2840	15,189	83,82	2500	10,180	70,71	2120	6,933	67,34
16	80,0	86,460	2900	16,500	92,10	2670	11,854	84,90	2280	7,897	79,95
17	100,0	100,000	2950	17,750	100,00	2790	13,634	100,00	2470	9,430	100,00

Tab. 2. Rotverschiebung der Frequenz (in cm^{-1}) des Fluoreszenzmaximums $-\delta\tilde{\nu}_F$ von 1,2-Dimethylindol in n-Heptan–n-Butanol-Gemischen, die DK $\langle\epsilon_1\rangle$ und der mittlere Ausfüllungsgrad $\langle\gamma\rangle$ bei verschiedenen Volumenprozenten φ (Molenbrüche x) des n-Butanols in n-Heptan und drei verschiedenen Temperaturen.

No.	φ [%]	X	20 °C $-\delta\tilde{\nu}_F$ [cm^{-1}]	$\langle\epsilon_1\rangle$	$\langle\gamma\rangle$	80 °C $-\delta\tilde{\nu}_F$ [cm^{-1}]	$\langle\epsilon_1\rangle$	$\langle\gamma\rangle$	120 °C $-\delta\tilde{\nu}_F$ [cm^{-1}]	$\langle\epsilon_1\rangle$	$\langle\gamma\rangle$
1	0,0	0,0000	0	1,918	0	0	1,841	0	0	1,783	0
2	0,1	0,0016	210	2,232	1,98	50	1,952	0,94	30	1,881	1,28
3	0,2	0,0032	220	2,241	2,04	100	2,013	1,46	80	1,941	2,07
4	0,4	0,0064	270	2,315	2,51	180	2,068	1,92	150	2,023	3,14
5	0,6	0,0095	330	2,397	3,03	200	2,142	2,55	180	2,057	3,58
6	0,8	0,0127	440	2,517	3,78	220	2,167	2,76	200	2,087	3,98
7	1,0	0,0158	510	2,700	4,94	260	2,227	3,27	250	2,149	4,79
8	2,0	0,0316	820	3,290	8,67	400	2,429	4,99	300	2,212	5,61
9	4,0	0,0624	1270	4,455	16,02	700	3,019	9,99	480	2,466	8,93
10	6,0	0,0925	1440	5,091	20,04	1000	3,600	14,92	650	2,736	12,46
11	8,0	0,1220	1720	6,400	28,31	1110	3,863	17,15	810	3,020	16,18
12	10,0	0,1500	1820	6,950	31,78	1250	4,259	23,90	910	3,217	18,79
13	20,0	0,2895	2120	9,371	47,08	1650	5,770	33,32	1300	4,160	31,08
14	40,0	0,5133	2380	12,765	74,82	2000	7,856	51,00	1500	6,004	55,20
15	60,0	0,7073	2510	15,355	84,87	2180	9,185	62,27	2000	7,102	69,56
16	80,0	0,8646	2540	16,099	89,57	2320	11,286	80,09	2200	8,519	88,09
17	100,0	1,0000	2600	17,750	100,00	2480	13,634	100,00	2300	9,430	100,00

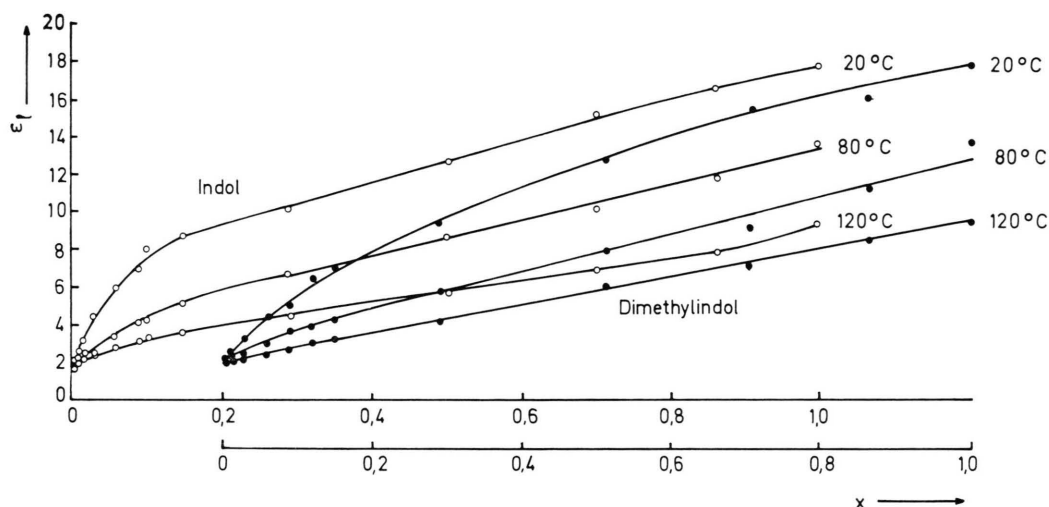


Abb. 10. Effektive lokale DK $\langle\epsilon_1\rangle$ von n-Heptan–n-Butanol-Gemischen in Anwesenheit von Indol und von 1,2-Dimethylindol im Anregungszustand bei verschiedenen Temperaturen (20, 80 und 120 °C).

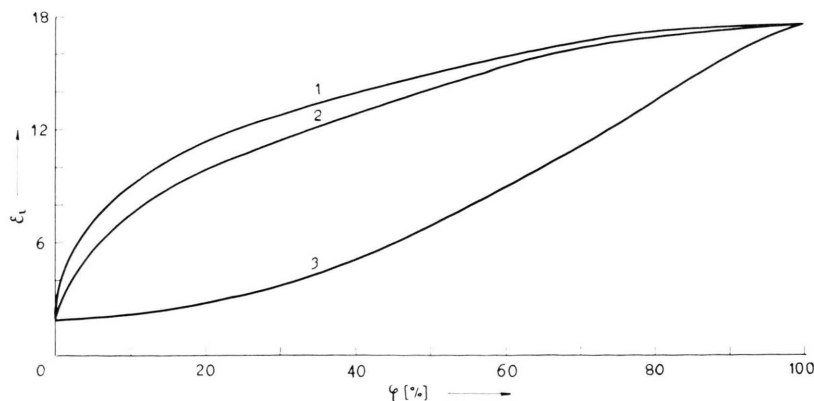


Abb. 11. Effektive lokale DK $\langle\epsilon_1\rangle$ von n-Heptan–n-Butanol-Gemischen in Anwesenheit von 2-Phenylindol im Anregungszustand (Kurve 1) und im Grundzustand (Kurve 2) und die gemessene mittlere DK ϵ (Kurve 3) bei 20 °C.

Tab. 3. Rotverschiebung der Frequenz (in cm^{-1}) des Fluoreszenzmaximums $-\delta\tilde{\nu}_F$ und des Absorptionsmaximums $-\delta\tilde{\nu}_A$ von 2-Phenylindol in n-Heptan–n-Butanol-Gemischen, die DK $\langle\epsilon_1\rangle$ und ϵ und der mittlere Ausfüllungsgrad $\langle\gamma\rangle$, bei verschiedenen Volumenprozenten φ des n-Butanols in n-Heptan und bei 20 °C.

φ [%]	Anregungszustand			Grundzustand			ϵ gemessen
	$-\delta\tilde{\nu}_F$ [cm^{-1}]	$\langle\epsilon_1\rangle$	γ [%]	$-\delta\tilde{\nu}_A$ [cm^{-1}]	$\langle\epsilon_1\rangle$	γ [%]	
0,0	0	1,918	0	0	1,918	0	1,918
0,1	0	1,918	0	0	1,918	0	1,935
0,2	0	1,918	0	0	1,918	0	
0,3	50	2,131	1,33	30	2,096	1,11	1,940
0,4	100	2,341	2,66	50	2,213	1,85	
0,5	220	2,961	6,58	100	2,538	3,90	1,950
0,6	300	3,489	9,79	125	2,720	5,05	
0,8	400	4,312	15,10	150	2,916	6,29	1,956
1,0	450	4,829	18,37	200	3,365	9,13	1,962
2,0	500	5,430	22,17	250	3,786	11,79	1,970
4,0	550	6,165	26,81	300	4,560	16,68	2,008
6,0	600	7,050	32,40	350	5,380	21,86	2,063
8,0	650	8,150	39,35	400	6,438	28,56	2,128
10,0	700	9,558	48,19	450	7,848	36,82	2,198
20,0	750	11,416	59,98	500	9,522	48,02	2,698
40,0	800	13,984	76,21	550	12,800	68,73	5,170
60,0	830	16,062	89,38	580	15,422	85,28	8,980
80,0	845	17,371	97,6	595	17,116	96,0	13,550
100,0	850	17,750	100,0	600	17,750	100,0	17,750

len φ) des n-Butanols in n-Heptan viel größer als die gemessene¹¹ mittlere DK für das betrachtete System (Abbildung 10 u. 11). Bei höheren Temperaturen (z. B. bei 120 °C) beobachtet man im Anregungszustand fast einen linearen Verlauf von $\langle\epsilon_1\rangle$ mit der Konzentration der polaren Komponente (Abbildung 10).

Zur weiteren Erklärung unserer Ergebnisse wird die Masurenko-Theorie¹⁵, die dieses Problem auf Grund der statistischen Mechanik betrachtet, angewandt. Wenn das GM ein großes Dipolmoment besitzt und das Lösungsmittel sich aus einer unpolaren und polaren Flüssigkeit zusammensetzt, dann wird die Anhäufung der polaren Lösungsmittelmoleküle in der Nachbarschaft des GM energetisch begünstigt, und außer den Dispersions- und Induktions-Wechselwirkungen (ihre Energie kann man annähernd als unabhängig von der Art der Lösungsmittel betrachten) wird Orientierungs-Wechselwirkung auftreten. Die thermische Bewegung wirkt gegen eine Anhäufung.

Das Masurenko-Modell enthält folgende Voraussetzungen¹⁵:

- Das Lösungsmittel wird als einfaches Käfig-Modell einer Zweikomponentenflüssigkeit betrachtet.
- In der Nähe des GM kann eine gewisse Anzahl N_m von Zellen des Lösungsmittels ausgesondert werden; die Auswechslung eines unpolaren durch ein polares Molekül ist begleitet von einer

Veränderung der effektiven Wechselwirkungsenergie.

- Der Austausch eines unpolaren durch ein polares Molekül in jeder beliebigen der N_m -Zellen führt annähernd zum gleichen Energiegewinn; im extremen Falle des reinen polaren Lösungsmittels wird die Orientierungsenergie der gegenseitigen Wechselwirkung durch N_m -polare Moleküle bestimmt.

Auf Grund dieser Voraussetzungen kann man in der Lösung ein statistisches Untersystem, welches sich aus den GM- und N_m -„effektiven“ Zellen, die durch polare und unpolare Lösungsmittelmoleküle besetzt werden können, zusammensetzt, annehmen. Das übrigbleibende Lösungsmittel wird als thermisches Reservoir betrachtet. Mit Hilfe der Methoden der statistischen Mechanik bekam Masurenko¹⁵ für die Verteilung der Ausfüllungswahrscheinlichkeit der Zellen mit polaren und unpolaren Molekülen im Gleichgewichtszustand den Ausdruck

$$\Phi^{eq}(N) = \frac{N_m!}{N!(N_m - N)!} \Theta^N (1 - \Theta)^{N_m - N} \quad (9)$$

mit

$$\frac{\Theta}{1 - \Theta} = \frac{x}{1 - x} \exp\left(-\frac{F_m}{k T N_m}\right) \quad (10)$$

und $N + N' = N_m$. N und N' sind die Anzahlen der polaren und unpolaren Lösungsmittelmoleküle, x und x' die Molenbrüche der polaren und unpolaren

Lösungsmittelmoleküle. F_m ist ein minimaler Wert der freien Energie der Orientierungs-Wechselwirkung, der der vollen Ausfüllung der N_m -Zellen mit polaren Lösungsmittelmolekülen entspricht. Die Größe $\Theta = \bar{N}/N_m$ wurde bei Anwendung des Onsager-Modells zu¹⁵

$$\Theta = (\tilde{r}_u - \tilde{r}) / (\tilde{r}_u - \tilde{r}_p) \quad (11)$$

bestimmt. Dabei bedeuten \tilde{r}_u , \tilde{r}_p und \tilde{r} die Wellenzahlen der Maxima von Absorptions- bzw. Fluoreszenzbanden des GM in unpolaren, polaren bzw. gemischten Lösungsmitteln.

Bei Bearbeitung der experimentellen Ergebnisse ist es günstiger, die Gl. (10) zu logarithmieren:

$$\ln[\Theta_{A,F}/(1 - \Theta_{A,F})] = \ln[x/(1 - x)] + \gamma_{A,F} \quad (12)$$

mit

$$\gamma_{A,F} = -F_{m(g,e)}/kT N_m = -\Delta F_{m(g,e)}/kT. \quad (13)$$

Es sind dies je eine Gleichung für die aus Absorptions- bzw. Fluoreszenzdaten gewonnenen und mit den Indices A, g bzw. F, e bezeichneten Größen.

Die Größe N_m kann man nach Masurenko¹⁵ aus folgender Beziehung abschätzen:

$$N_m = h c (\tilde{r}_u^F - \tilde{r}_p^F + \tilde{r}_u^A - \tilde{r}_p^A) / 2 k T (\gamma_F - \gamma_A). \quad (14)$$

Die Auftragung von $\ln[\Theta/(1 - \Theta)]$ als Funktion von $\ln[x/(1 - x)]$ (Abb. 12–14) ergibt die Größen $\gamma_{A,F}$ [nach Gl. (12)]. Die in dieser Weise erhaltenen Werte γ_F [Gl. (13)] und die daraus ermittelten Werte $-\Delta F_{m(g,e)}$ und N_m [nach Gl. (14)] für Indol und 1,2-Dimethyldiol bei drei verschie-

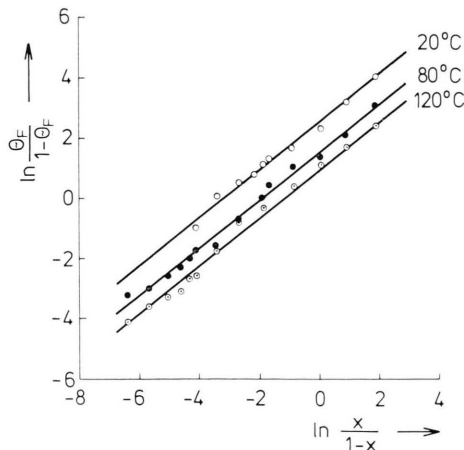


Abb. 12. Vergleich der experimentellen Fluoreszenzdaten von Indol in n-Heptan–n-Butanol-Gemischen bei verschiedenen Temperaturen mit dem Verlauf der Funktion $\ln[\Theta_F/(1 - \Theta_F)]$ der Masurenko-Beziehung (12).

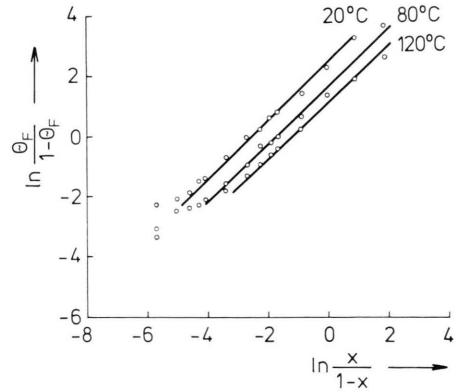


Abb. 13. Vergleich der experimentellen Fluoreszenzdaten von 1,2-Dimethyldiol in n-Heptan–n-Butanol-Gemischen bei verschiedenen Temperaturen mit dem Verlauf der Funktion $\ln[\Theta_F/(1 - \Theta_F)]$ der Masurenko-Beziehung (12).

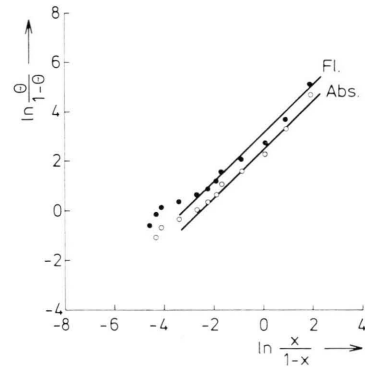


Abb. 14. Vergleich der experimentellen Absorptions- und Fluoreszenzdaten von 2-Phenylindol in n-Heptan–n-Butanol-Gemischen bei 20 °C mit dem Verlauf der Funktion $\ln[\Theta_{A,F}/(1 - \Theta_{A,F})]$ der Masurenko-Beziehung (12).

denen Temperaturen sind in Tab. 4 zusammengestellt. Für 2-Phenylindol wurde γ_A und γ_F (bei 20 °C) bestimmt, da man in diesem Falle sowohl eine Verschiebung der Absorptions- als auch der Fluoreszenzbande beobachtet. Die erhaltene Koordinationszahl N_m für eine Flüssigkeit bedeutet die mittlere Anzahl von Lösungsmittelmolekülen in unmittelbarer Nachbarschaft des polaren GM. In unserem Falle ist der Begriff der Koordinationszahl ein statistischer Begriff. Die unterschiedlichen Werte von $\gamma_{A,F}$ (Tab. 4) bei 2-Phenylindol beziehen sich auf die Absorption und Fluoreszenz derselben Lösungsmittelmischung und weisen darauf hin, daß beim Übergang vom Grund- zum Anregungszustand ein Umbau der Solvathülle stattfindet. Die Änderung des elektrischen Dipolmomentes während des Elektronenübergangs^{16,17} verursacht eine Änderung der gegenseitigen Orientierungs-Wechselwirkung und so-

Tab. 4.

No.	Verbindung	Lösungsmittel- mischung	T [°K]	Spektren	$\tilde{\nu}_u - \tilde{\nu}_p$ [cm ⁻¹]	$\gamma_{A,F}$	$-\Delta F_m$ [cm ⁻¹]	N_m
1	Indol	n-Heptan	293	Fluoreszenz	2950	2,5	590	2,9
		+ n-Butanol	353	Fluoreszenz	2790	1,55	380	3,7
			393	Fluoreszenz	2470	0,95	265	4,8
2	1,2-Dimethylindol	n-Heptan	293	Fluoreszenz	2600	2,5	508	2,6
		+ n-Butanol	353	Fluoreszenz	2480	1,7	417	3,0
			393	Fluoreszenz	2300	1,2	329	3,6
3	2-Phenylindol	n-Heptan	293	Absorption	600	2,5	509	5,1
		+ n-Butanol		Fluoreszenz	850	3,2	652	

mit der Verteilungsfunktion $\Phi^{eq}(N)$. Es wird also unmittelbar nach der Anregung des GM ein Umbau der unmittelbaren Nachbarschaft des GM in Richtung einer neuen Gleichgewichtsverteilung $\Phi_e^{eq}(N)$ stattfinden. Die Auswechslung der Lösungsmittelmoleküle in der unmittelbaren Nachbarschaft (der Solvathülle) des GM bedarf einer gewissen Relaxationszeit τ_t , die von der Diffusionsgeschwindigkeit der Moleküle abhängt. Aus den Untersuchungen folgt, daß die Zeit τ_t für den Umbau viel kürzer als die mittlere Lebensdauer des GM τ_F sein muß ($\tau_t \ll \tau_F$). Beim Indol und 1,2-Dimethylindol beobachtet man mit der Temperaturerhöhung eine Verkleinerung von γ_F . Das hängt zusammen mit dem Unterschied zwischen der Verteilung in unmittelbarer Nachbarschaft des GM und der mittleren Verteilung der Lösungsmittelmoleküle in der Lösung, der mit steigender Temperatur abnimmt und zur Verkleinerung der relativen Bandenverschiebung Θ_F führt.

In ternären Lösungen können, besonders bei kleinen Konzentrationen der polaren Komponente, Solvathüllen mit verschiedenen Anzahlen N der polaren Lösungsmittelmoleküle (verschiedene Lumineszenzzentren) und somit verschiedene Bandenverschiebungen des GM auftreten. Der Bandenverschiebungseffekt der einzelnen Lumineszenzzentren bewirkt eine Verbreiterung der gesamten Fluoreszenzbande, und zwar eine unsymmetrische Verbreiterung, wodurch auch das Maximum der Bande verschoben werden kann (Abb. 3 und 6).

4. Folgerungen

Aus den vorliegenden experimentellen Ergebnissen lassen sich einige wichtige Schlüsse ziehen:

1. Die außerordentlich große Rotverschiebung der Fluoreszenzbanden von Indol, 1,2-Dimethylindol und 2-Phenylindol ist durch die große Differenz der Di-

polmomente im Anregungs- und Grundzustand^{5, 16, 17} sowie durch die Anzahl der polaren Lösungsmittelmoleküle in der Solvathülle, die während der Lebensdauer des Anregungszustandes sich reorientieren können, verursacht.

2. Wegen der Anreicherung der polaren Lösungsmittelmoleküle in der Nachbarschaft eines gelösten Moleküls weicht die lokale effektive DK $\langle \epsilon_l \rangle$ bei 20 °C erheblich von der mittleren DK ϵ der Lösungsmittelmischung ab.

3. Die Temperaturerhöhung verursacht eine Verringerung der lokalen effektiven DK $\langle \epsilon_l \rangle$ und eine teilweise Vernichtung der Solvathüllen. Bei 120 °C wurde eine Linearität zwischen $\langle \epsilon_l \rangle$ und dem Molenbruch x der polaren Komponente festgestellt.

4. Der Umbau der Solvathülle muß während der Lebensdauer des angeregten GM erfolgen und hängt von der Diffusionsgeschwindigkeit der Lösungsmittelmoleküle ab.

5. Die Solvationsenergie ändert sich bei der Anregung des polaren GM.

6. Die unsymmetrische Verbreiterung der gesamten Fluoreszenzbande des GM in Lösungsmittelmischungen, bei kleinen Molenbrüchen der polaren Komponente, ist durch Bildung verschiedener Lumineszenzzentren (das GM mit verschiedener Anzahl polarer Lösungsmittelmolekülen in der Solvathülle), die verschiedenen Anteil zur Bandenverschiebung liefern, verursacht.

Die Ergebnisse dieser Arbeit wurden von A. Kawski im Colloquium der Institute für Physikalische Chemie der Universität Mainz im Juni 1973 vorgetragen. Es wird an dieser Stelle Herrn Professor W. Liptay für die Einladung und dem Deutschen Akademischen Austauschdienst für die Gewährung eines Stipendiums gedankt. Herrn Mgr. J. Sepiö danken wir für die Reinigung der Substanzen und Fr. Mgr. M. Ahrens für die Messungen der Spektren von 2-Phenylindol.

- ¹ M. S. Walker, T. W. Bednar u. R. Lumry, J. Chem. Phys. **45**, 3455 [1966].
- ² M. S. Walker, T. W. Bednar u. R. Lumry, J. Chem. Phys. **47**, 1020 [1967].
- ³ J. W. Longworth, Photochem. Photobiol. **7**, 587 [1968].
- ⁴ J. Eisinger u. G. Navon, J. Chem. Phys. **50**, 2069 [1969].
- ⁵ A. Kowski u. G. Karcz-Jacyno, Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Math. Astron. Phys. **21**, 289 [1973].
- ⁶ H. Zimmermann u. H. Joop, Z. Elektrochem. **65**, 61 [1961].
- ⁷ S. V. Konev, Fluorescence and Phosphorescence of Proteins and Nucleic Acids, Plenum Press, Inc., New York 1967.
- ⁸ E. H. Strickland, C. Billups u. E. Kay, Biochemistry **11**, 3657 [1972].
- ⁹ A. Kowski, I. Janić u. J. Czajko, Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Math. Astron. Phys. **21**, 589 [1973].
- ¹⁰ N. G. Bachschiev, W. P. Wolkov u. A. W. Altajskaja, Opt. Spekt. **28**, 51 [1970].
- ¹¹ A. Kowski u. C. Strzałkowska, Z. Naturforsch. **27 a**, 916 [1972].
- ¹² A. Kowski, Acta Phys. Polon. **25**, 285 [1964].
- ¹³ L. Bilot u. A. Kowski, Z. Naturforsch. **17 a**, 621 [1962]; **18 a**, 10, 256 [1963].
- ¹⁴ W. Liptay, Z. Naturforsch. **20 a**, 1441 [1965].
- ¹⁵ Ju. T. Masurenko, Opt. Spekt. **33**, 1060 [1972].
- ¹⁶ A. Kowski u. J. Sepiół, Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Sci. Math. Astron. Phys. **20**, 707 [1972].
- ¹⁷ A. Kowski, J. Czajko u. I. Janić, Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Math. Astron. Phys. **21**, 777 [1973].