

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

A. Kawska 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.<sup>1,2</sup> ist die starke Rotverschiebung der Fluoreszenzbande von Indol und auch von Tryptophan<sup>3</sup> 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 Navon<sup>4</sup> 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 Lösungsmittelgemischen 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 gemessen<sup>5</sup>. Zur Aufnahme der Absorptions- und Fluoreszenzspektren bei höheren Temperaturen als 20 °C wurde eine spezielle Hochdruckküvette mit 5 mm dicken Quarzfenstern verwandt<sup>5</sup>. Die Küvette wurde durch Siliconöl aus einem Umlaufthermostaten auf konstanter Temperatur ( $\pm 1$  °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-Bu-

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



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 digitized 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.

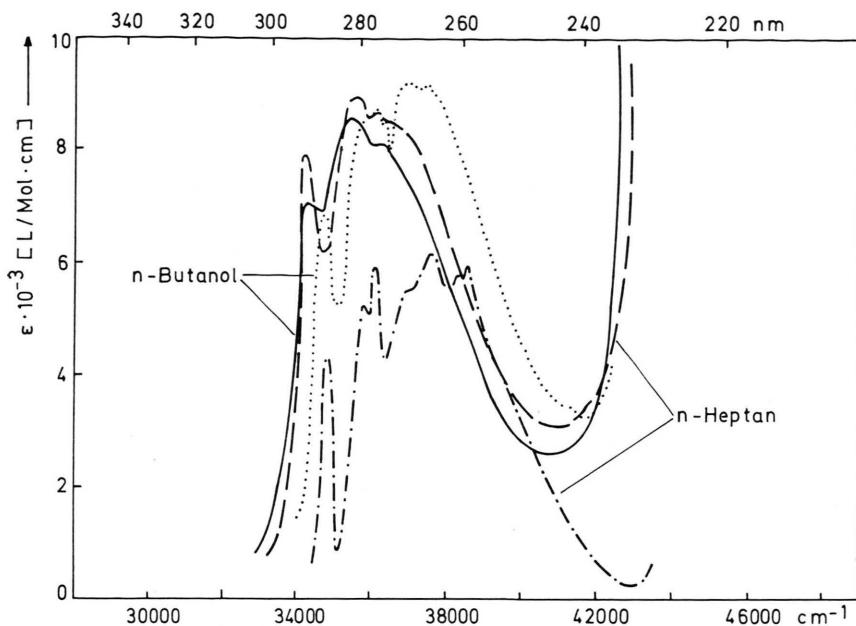


Abb. 1. Absorptionsspektren von Indol ..... und von 1,2-Dimethylindol - - -, — in n-Heptan und n-Butanol bei 20 °C.

nol bei 20 °C dargestellt. Die schmale langwellige  $^1L_b$ -Bande ist durch die wenig strukturierte breite  $^1L_a$ -Bande stark überdeckt<sup>6</sup>. 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<sup>7,8</sup>. 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,  $\delta\tilde{\nu}_F = 2470 \text{ cm}^{-1}$ ),

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

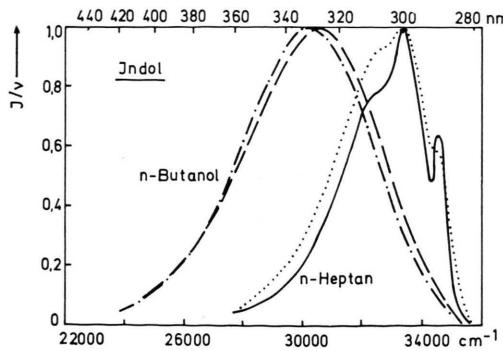


Abb. 2. Fluoreszenzspektren von Indol in n-Heptan und n-Butanol bei 20 °C, (—, - · - · -) und 120 °C (···, - - -).

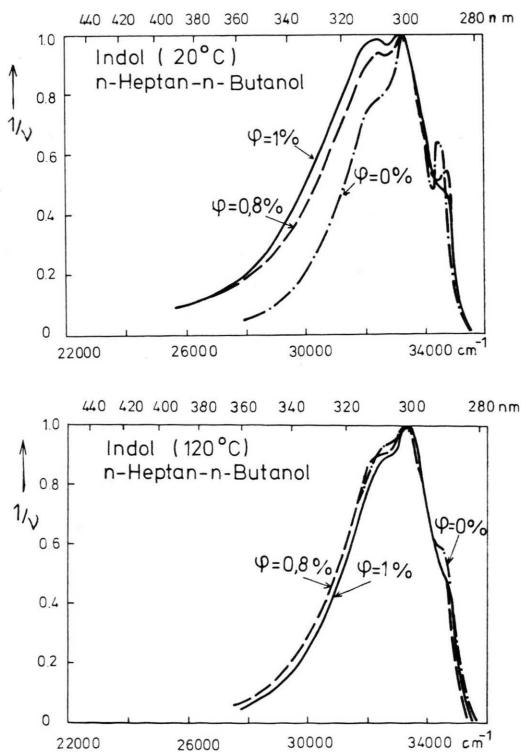


Abb. 3. Fluoreszenzspektren von Indol in n-Heptan-n-Butanol-Gemischen bei verschiedenen Volumenprozenten  $\varphi$  des n-Butanols in n-Heptan ( $\varphi = 0, 0,8$  und  $1,0\%$ ) und bei 20 °C und 120 °C.

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 verursachte 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  $\varphi$  von n-Butanol (Abbildung 4).

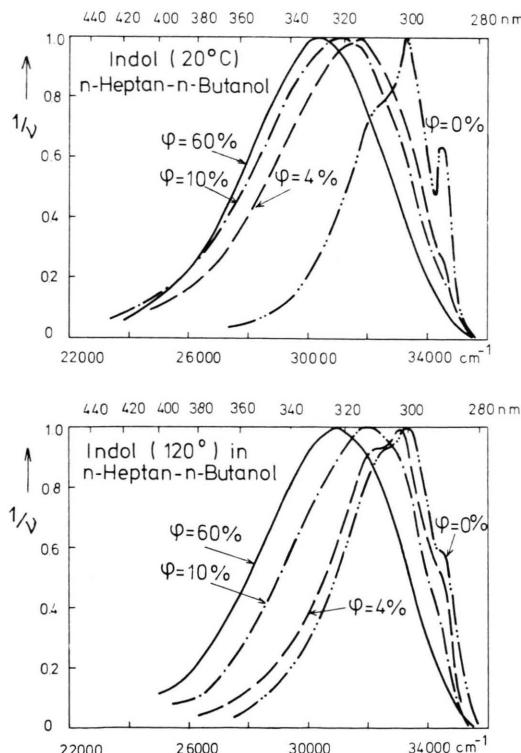


Abb. 4. Fluoreszenzspektren von Indol in n-Heptan – n-Butanol-Gemischen bei verschiedenen Volumenprozenten des n-Butanols in n-Heptan ( $\varphi = 0, 4, 10$  und  $60\%$ ) und bei 20 °C und 120 °C.

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 kurzwelligerer Richtung verschoben

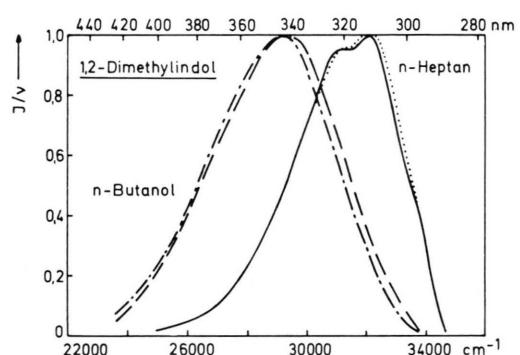


Abb. 5. Fluoreszenzspektren von 1,2-Dimethylindol in n-Heptan und n-Butanol bei 20 °C und 120 °C.

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

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 sein<sup>9</sup>. 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 Vergrößerung der n-Butanol-Assoziation.

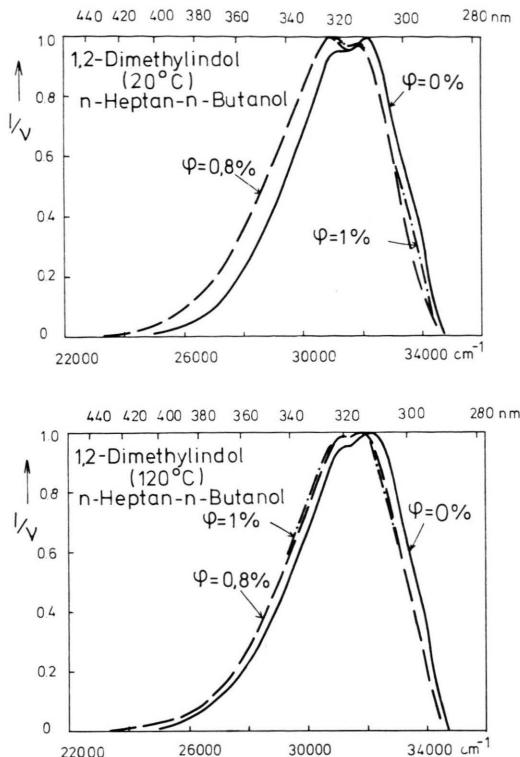


Abb. 6. Fluoreszenzspektren von 1,2-Dimethylindol in n-Heptan-n-Butanol-Gemischen bei verschiedenen Volumenprozenten  $\varphi$  des n-Butanols in n-Heptan ( $\varphi = 0, 0,8$  und  $1\%$ ) und bei 20 °C und 120 °C.

### 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<sup>10, 11</sup>:

- 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.

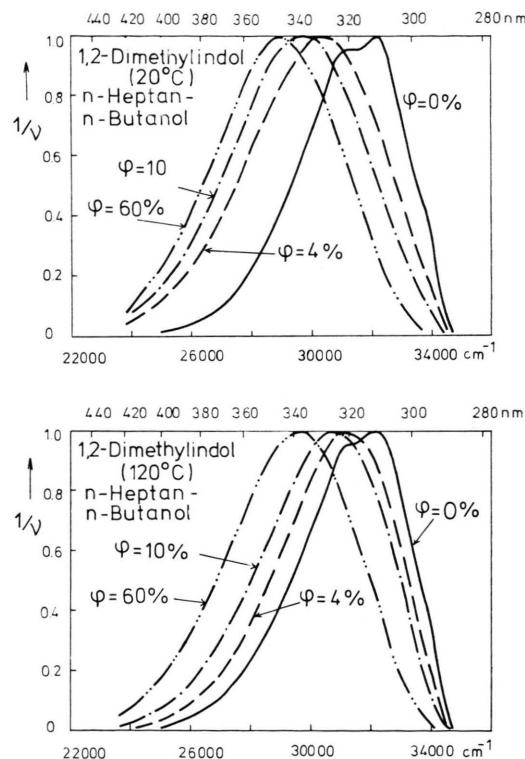


Abb. 7. Fluoreszenzspektren von 1,2-Dimethylindol in n-Heptan-n-Butanol-Gemischen bei verschiedenen Volumenprozenten des n-Butanols in n-Heptan ( $\varphi = 0, 4, 10$  und  $60\%$ ) und bei 20 °C und 120 °C.

Die Theorie über den Lösungsmitteleinfluß auf die Elektronenübergänge ergibt<sup>12</sup> in diesem Falle für die Verschiebung  $\delta\nu_{A,F}$  der Absorptions- und Fluoreszenzbanden

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

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 Stelle<sup>12–14</sup> angegebenen Gleichungen bestimmt werden.

Nach einigen Umformungen folgt aus (1)

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

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  $\langle \varepsilon_I \rangle$  der Solvathülle kann annähernd dargestellt werden durch<sup>10, 11</sup>

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

wobei  $\varepsilon_I$  und  $\varepsilon_{II}$  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

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

mit  $\langle \varepsilon_I \rangle$  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<sup>-1</sup> und des Fluoreszenzspektrums von 850 cm<sup>-1</sup> beim Übergang vom n-Heptan zum n-Butanol. In allen drei Fällen beobachtet man bei 20 °C und geringem n-Butanol-Zusatz eine starke

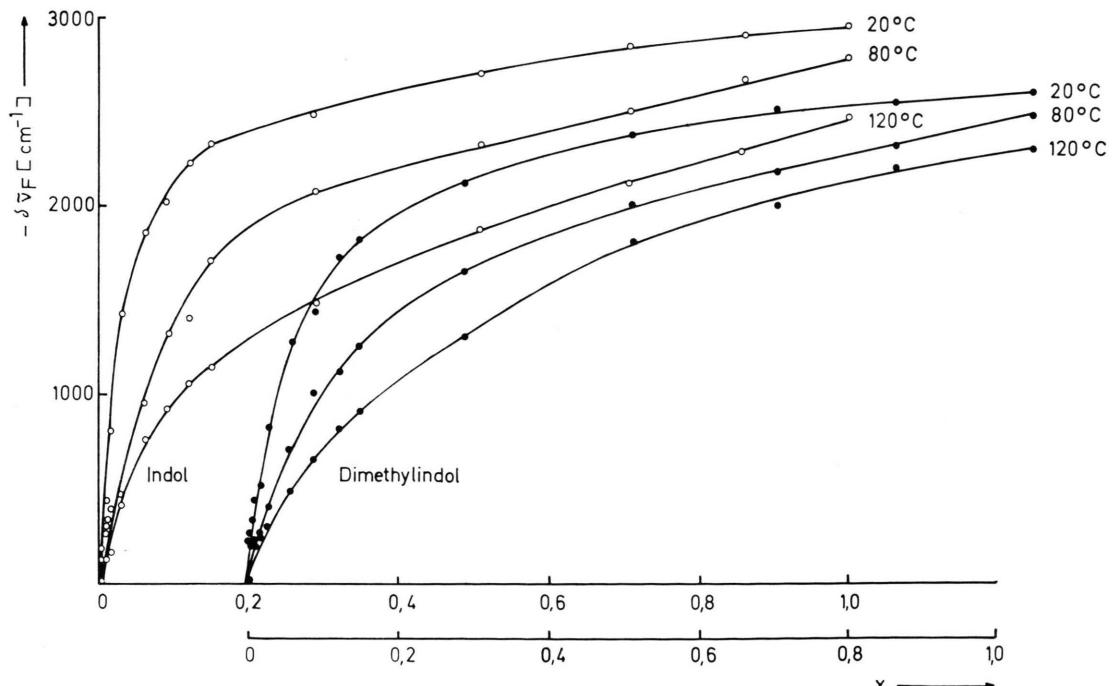


Abb. 8. Verschiebung des Fluoreszenzmaximums von Indol und von 1,2-Dimethylindol in n-Heptan – n-Butanol-Gemischen bei 20 °C, 80 °C und 120 °C (siehe Tab. 1 und 2).

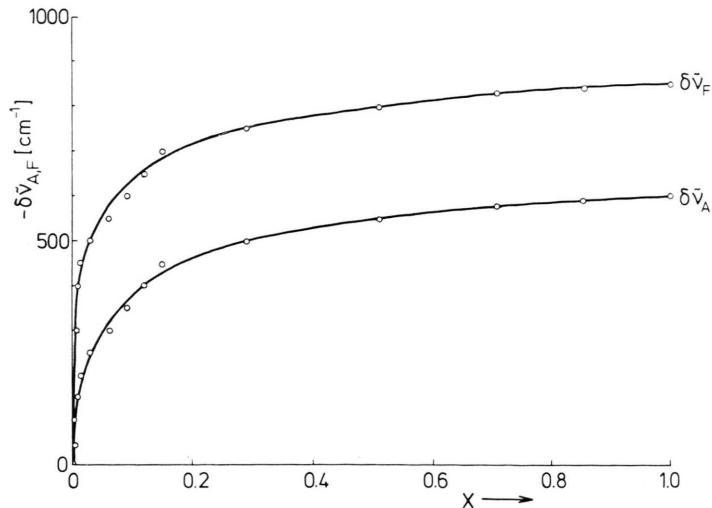


Abb. 9. Verschiebung des Fluoreszenzmaximums  $\delta\tilde{\nu}_F$  und des Absorptionsmaximums  $\delta\tilde{\nu}_A$  von 2-Phenylindol in n-Heptan-n-Butanol-Gemischen bei 20 °C.

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 Orientierungs-Wechselwirkung 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  $\varphi$  (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 Meßwerte<sup>11</sup> der makroskopischen DK  $\epsilon$  bei verschiedenen Werten von  $\varphi$  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. Volumantei-

Tab. 1. Rotverschiebung der Frequenz (in  $\text{cm}^{-1}$ ) 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  $\varphi$  (Molenbrüche  $x$ ) des n-Butanols in n-Heptan und drei verschiedenen Temperaturen.

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

Tab. 2. Rotverschiebung der Frequenz (in  $\text{cm}^{-1}$ ) des Fluoreszenzmaximums  $-\delta\tilde{\nu}_F$  von 1,2-Dimethylindol in n-Heptan-n-Butanol-Gemischen, die DK  $\langle\varepsilon_1\rangle$  und der mittlere Ausfüllungsgrad  $\langle\gamma\rangle$  bei verschiedenen Volumenprozenten  $\varphi$  (Molenbrüche  $x$ ) des n-Butanols in n-Heptan und drei verschiedenen Temperaturen.

| No. | $\varphi$<br>[%] | X      | 20 °C  |                               | 80 °C                  |  | 120 °C                        |                        |      |
|-----|------------------|--------|--|-------------------------------|------------------------|--|-------------------------------|------------------------|------|
|     |                  |        | $-\delta\tilde{\nu}_F$<br>[ $\text{cm}^{-1}$ ] | $\langle\varepsilon_1\rangle$ | $\langle\gamma\rangle$ | $-\delta\tilde{\nu}_F$<br>[ $\text{cm}^{-1}$ ] | $\langle\varepsilon_1\rangle$ | $\langle\gamma\rangle$ |      |
| 1   | 0,0              | 0,0000 | 0  | 1,918                         | 0                      | 1,841  | 0                             | 1,783                  | 0    |
| 2   | 0,1              | 0,0016 | 210  | 2,232                         | 1,98                   | 50   | 1,952                         | 0,94                   | 30   |
| 3   | 0,2              | 0,0032 | 220  | 2,241                         | 2,04                   | 100  | 2,013                         | 1,46                   | 80   |
| 4   | 0,4              | 0,0064 | 270  | 2,315                         | 2,51                   | 180  | 2,068                         | 1,92                   | 150  |
| 5   | 0,6              | 0,0095 | 330  | 2,397                         | 3,03                   | 200  | 2,142                         | 2,55                   | 180  |
| 6   | 0,8              | 0,0127 | 440  | 2,517                         | 3,78                   | 220  | 2,167                         | 2,76                   | 200  |
| 7   | 1,0              | 0,0158 | 510  | 2,700                         | 4,94                   | 260  | 2,227                         | 3,27                   | 250  |
| 8   | 2,0              | 0,0316 | 820  | 3,290                         | 8,67                   | 400  | 2,429                         | 4,99                   | 300  |
| 9   | 4,0              | 0,0624 | 1270   | 4,455                         | 16,02                  | 700  | 3,019                         | 9,99                   | 480  |
| 10  | 6,0              | 0,0925 | 1440   | 5,091                         | 20,04                  | 1000   | 3,600                         | 14,92                  | 650  |
| 11  | 8,0              | 0,1220 | 1720   | 6,400                         | 28,31                  | 1110   | 3,863                         | 17,15                  | 810  |
| 12  | 10,0             | 0,1500 | 1820   | 6,950                         | 31,78                  | 1250   | 4,259                         | 23,90                  | 910  |
| 13  | 20,0             | 0,2895 | 2120   | 9,371                         | 47,08                  | 1650   | 5,770                         | 33,32                  | 1300 |
| 14  | 40,0             | 0,5133 | 2380   | 12,765                        | 74,82                  | 2000   | 7,856                         | 51,00                  | 1500 |
| 15  | 60,0             | 0,7073 | 2510   | 15,355                        | 84,87                  | 2180   | 9,185                         | 62,27                  | 2000 |
| 16  | 80,0             | 0,8646 | 2540   | 16,099                        | 89,57                  | 2320   | 11,286                        | 80,09                  | 2200 |
| 17  | 100,0            | 1,0000 | 2600   | 17,750                        | 100,00                 | 2480   | 13,634                        | 100,00                 | 2300 |

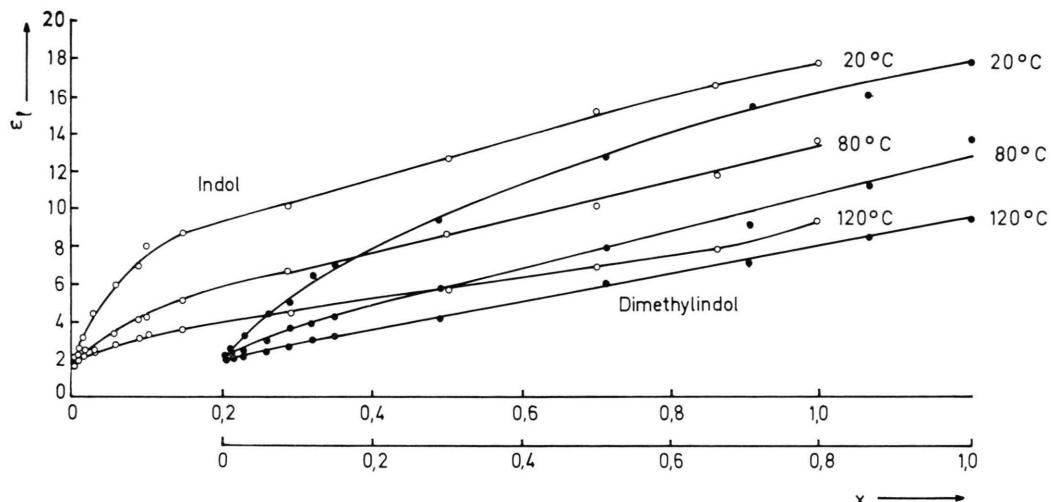


Abb. 10. Effektive lokale DK  $\langle\varepsilon_1\rangle$  von n-Heptan-n-Butanol-Gemischen in Anwesenheit von Indol und von 1,2-Dimethylindol im Anregungszustand bei verschiedenen Temperaturen (20, 80 und 120 °C).

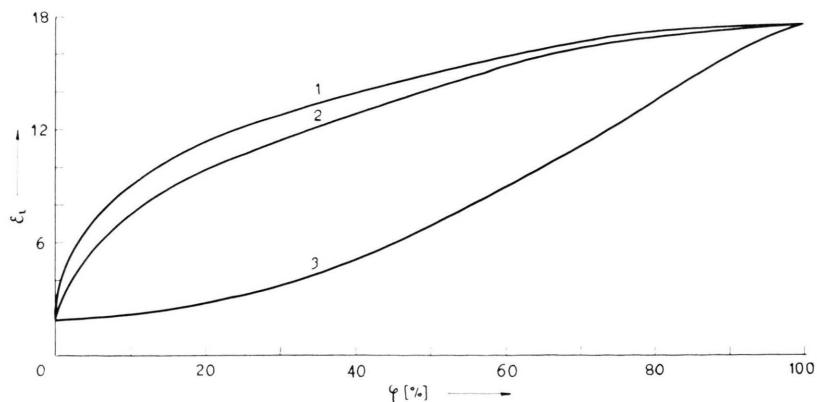


Abb. 11. Effektive lokale DK  $\langle\varepsilon_1\rangle$  von n-Heptan-n-Butanol-Gemischen in Anwesenheit von 2-Phenylindol im Anregungszustand (Kurve 1) und im Grundzustand (Kurve 2) und die gemessene mittlere DK  $\varepsilon$  (Kurve 3) bei 20 °C.

Tab. 3. Rotverschiebung der Frequenz (in  $\text{cm}^{-1}$ ) des Fluoreszenzmaximums  $-\delta\tilde{\nu}_F$  und des Absorptionsmaximums  $-\delta\tilde{\nu}_A$  von 2-Phenylindol in n-Heptan-n-Butanol-Gemischen, die DK  $\langle\varepsilon_1\rangle$  und  $\varepsilon$  und der mittlere Ausfüllungsgrad  $\langle\gamma\rangle$ , bei verschiedenen Volumenprozenten  $\varphi$  des n-Butanols in n-Heptan und bei  $20^\circ\text{C}$ .

| $\varphi$<br>[%] | Anregungszustand<br>$-\delta\tilde{\nu}_F$<br>[ $\text{cm}^{-1}$ ] | $\langle\varepsilon_1\rangle$ | $\gamma$<br>[%] | Grundzustand<br>$-\delta\tilde{\nu}_A$<br>[ $\text{cm}^{-1}$ ] | $\langle\varepsilon_1\rangle$ | $\gamma$<br>[%] | $\varepsilon$<br>gemessen |
|------------------|--|-------------------------------|-----------------|--|-------------------------------|-----------------|---------------------------|
| 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  $\varphi$ ) des n-Butanols in n-Heptan viel größer als die gemessene<sup>11</sup> mittlere DK für das betrachtete System (Abbildung 10 u. 11). Bei höheren Temperaturen (z. B. bei  $120^\circ\text{C}$ ) beobachtet man im Anregungszustand fast einen linearen Verlauf von  $\langle\varepsilon_1\rangle$  mit der Konzentration der polaren Komponente (Abbildung 10).

Zur weiteren Erklärung unserer Ergebnisse wird die Masurenko-Theorie<sup>15</sup>, 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 Voraussetzungen<sup>15</sup>:

- 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 Auswechselung 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 Masurenko<sup>15</sup> für die Verteilung der Ausfüllungswahrscheinlichkeit der Zellen mit polaren und unpolaren Molekülen im Gleichgewichtszustand den Ausdruck

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

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 zu<sup>15</sup>

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

bestimmt. Dabei bedeuten  $\tilde{\nu}_u$ ,  $\tilde{\nu}_p$  und  $\tilde{\nu}$  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 Masurenko<sup>15</sup> aus folgender Beziehung abschätzen:

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

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  $\gamma_F$  [Gl. (13)] und die daraus ermittelten Werte  $-\Delta F_m(e)$  und  $N_m$  [nach Gl. (14)] für Indol und 1,2-Dimethylindol bei drei verschiedenen Temperaturen sind in Tab. 4 zusammengestellt.

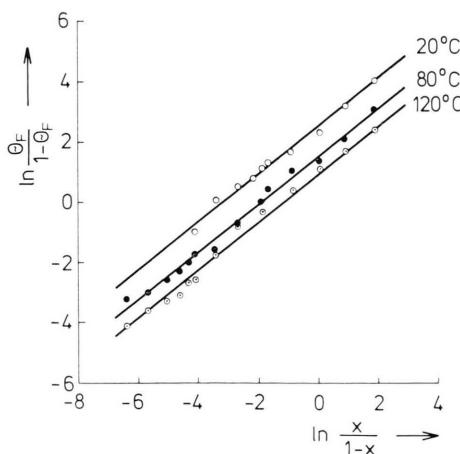


Abb. 12. Vergleich der experimentellen Fluoreszenzdaten von Indol in n-Heptan-n-Butanol-Gemischen bei verschiedenen Temperaturen mit dem Verlauf der Funktion  $\ln[\Theta_F/(1 - \Theta_F)]$  der Masurenko-Beziehung (12).

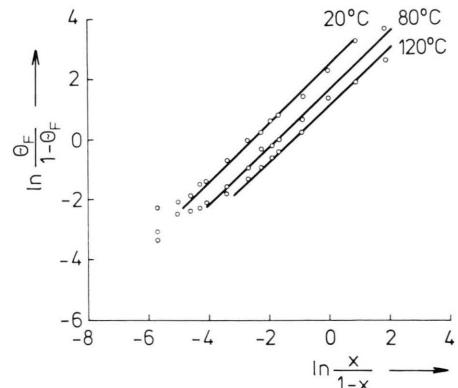


Abb. 13. Vergleich der experimentellen Fluoreszenzdaten von 1,2-Dimethylindol in n-Heptan-n-Butanol-Gemischen bei verschiedenen Temperaturen mit dem Verlauf der Funktion  $\ln[\Theta_F/(1 - \Theta_F)]$  der Masurenko-Beziehung (12).

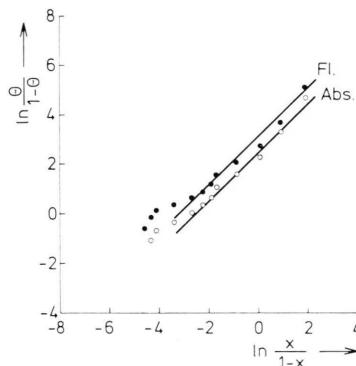


Abb. 14. Vergleich der experimentellen Absorptions- und Fluoreszenzdaten von 2-Phenylindol in n-Heptan-n-Butanol-Gemischen bei 20 °C mit dem Verlauf der Funktion  $\ln[\Theta_{A,F}/(1 - \Theta_{A,F})]$  der Masurenko-Beziehung (12).

denen Temperaturen sind in Tab. 4 zusammengestellt. Für 2-Phenylindol wurde  $\gamma_A$  und  $\gamma_F$  (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<sup>16, 17</sup> verursacht eine Änderung der gegenseitigen Orientierungs-Wechselwirkung und so-

Tab. 4.

| No. | Verbindung        | Lösungsmittel-mischung | T<br>[°K] | Spektren    | $\tilde{r}_u - \tilde{r}_p$<br>[cm <sup>-1</sup> ] | $\gamma_{A, F}$ | $-\Delta F_m$<br>[cm <sup>-1</sup> ] | N <sub>m</sub> |
|-----|-------------------|------------------------|-----------|-------------|--|-----------------|--------------------------------------|----------------|
| 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 Auswechselung der Lösungsmittelmoleküle in der unmittelbaren Nachbarschaft (der Solvathülle) des GM bedarf einer gewissen Relaxationszeit  $\tau_t$ , die von der Diffusionsgeschwindigkeit der Moleküle abhängt. Aus den Untersuchungen folgt, daß die Zeit  $\tau_t$  für den Umbau viel kürzer als die mittlere Lebensdauer des GM  $\tau_F$  sein muß ( $\tau_t \ll \tau_F$ ). Beim Indol und 1,2-Dimethylindol beobachtet man mit der Temperaturerhöhung eine Verkleinerung von  $\gamma_F$ . 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  $\Theta_F$  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<sup>5, 16, 17</sup> 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  $\epsilon$  der Lösungsmittelmischung ab.

3. Die Temperaturerhöhung verursacht eine Verkleinerung 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. Sepioł danken wir für die Reinigung der Substanzen und Frl. Mgr. M. Ahrens für die Messungen der Spektren von 2-Phenylindol.

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