

DIE ELEKTRONENBANDENVERSCHIEBUNG VON 3-AMINOPHTHALIMID UND 3-METHYLAMINOPHTHALIMID IN BENZOL-CHLOROFORM- UND TETRACHLORKOHLSTOFF-CHLOROFORM-GEMISCHEN

The Shift of Electronic Band of 3-Aminophthalimide and 3-Methylaminophthalimide in Benzene-Chloroform- and Carbon Tetrachloride-Chloroform-Mixtures

VON A. KAWSKI

Institut für Experimentelle Physik der Pädagogischen Hochschule, Gdańsk*

(Eingegangen am 25. März 1970)

Die Wellenzahlverschiebungen der Absorptions- und Fluoreszenzmaxima von 3-Aminophthalimid und 3-Methylaminophthalimid in Benzol-Chloroform- und Tetrachlorkohlenstoff-Chloroform-Gemischen wurden gemessen, und mit der Theorie des Einflusses von verschiedenen Lösungsmitteln auf die Elektronenbanden der gelösten Moleküle verglichen. Die Abweichungen der Messergebnisse von der Theorie werden diskutiert.

1. Einleitung

Es ist interessant die Verschiebung von Absorptions- und Fluoreszenzspektren an weiteren Phthalimid-Derivaten in Lösungsmittelgemischen zu untersuchen, da sich hier die Natur des Solvens sukzessiv verändern lässt. Bisher haben wir [1], [2] nur die Wellenzahlverschiebungen der Absorptions- und Fluoreszenzmaxima von 4-Aminophthalimid vom Mischungsverhältnis von Lösungsmittelgemischen die aus einer unpolaren und polaren Komponente bestehen, gemessen. Aus der Vielzahl gewählter Lösungsmittelgemischen, nur bei Tetrachlorkohlenstoff-Chloroform-Gemischen stimmen am besten die erhaltenen Messergebnisse von 4-Aminophthalimid mit der Theorie [3], [4] der Lösungsmittelinflusses. Dagegen im Falle solcher Lösungsmittelgemische wie z.B. Benzol+Methanol, stimmen die Versuchsergebnisse mit der Theorie nicht überein, weil hier die "spezifischen" Lösungsmittelleffekte vorliegen.

* Adresse des Verfassers: Instytut Fizyki, Uniwersytet Gdański, Gdańsk, Sobieskiego 18, Polska.

Im folgenden werden die weiteren Messergebnisse dieser Art an der Verschiebung von 3-Aminophthalimid und 3-Methylaminophthalimid in verschiedenen Lösungsmittelgemischen (wie Benzol+Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff+Chloroform) mittgeteilt und diskutiert.

2. Experimentelles

Die Absorptions- und Fluoreszenzspektren wurden mit den bereits beschriebenen spektroskopischen Methoden gemessen [5]. 3-Aminophthalimid bzw. 3-Methylaminophthalimid wurde in Benzol-Chloroform- und Tetrachlorkohlenstoff-Chloroform-Gemischen gelöst. Die angewandten Lösungsmitteln waren sorgfältig gereinigt. Die Dielektrizitätskonstanten ϵ der untersuchten Lösungsmittelgemischen wurden aus der Literatur [6] entnommen, dagegen die Brechungsindexe der Gemische mit Hilfe des Abbe-Refraktometers gemessen.

Die erhaltenen Absorptions- und Fluoreszenzspektren von 3-Aminophthalimid und 3-Methylaminophthalimid in einigen Benzol-Chloroform- und Tetrachlorkohlenstoff-Chloroform-Gemischen sind in den Abb. 1-8 dargestellt. In den Tab. I und II sind die Maxima der Absorptions- und Fluoreszenzspektren der zwei untersuchten Verbindungen in Gemischen zusammengestellt. Die Anregung der Fluoreszenz erfolgte mit der Strahlung des Wellenlängenbereichs 365 nm.

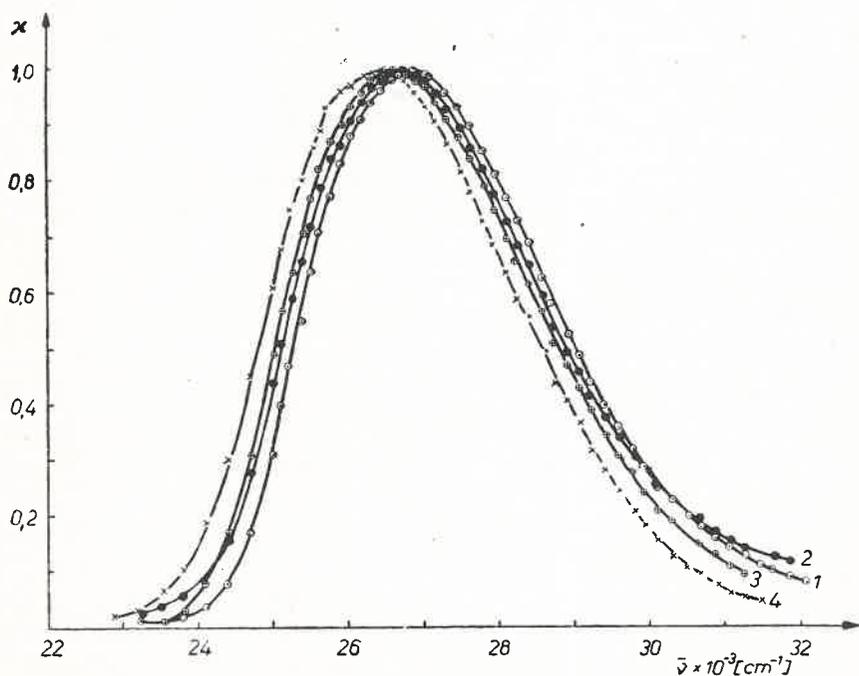


Abb. 1. Absorptionsspektren von 3-Aminophthalimid in Benzol-Chloroform-Gemischen: 1 — Benzol, 2 — 40 Mol% Chloroform, 3 — 80 Mol% Chloroform, 4 — Chloroform

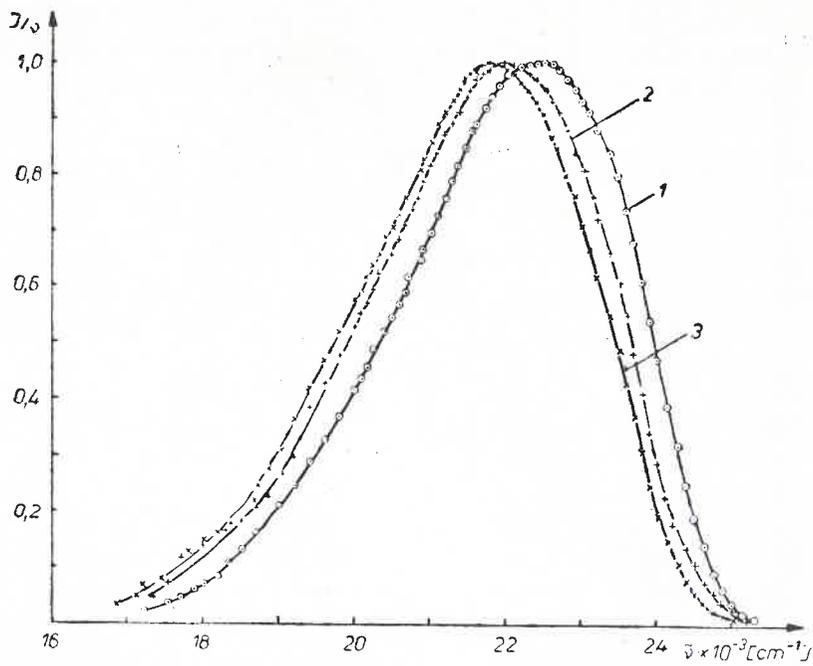


Abb. 2. Fluoreszenzspektren von 3-Aminophthalimid in Benzol-Chloroform-Gemischen: 1 — Benzol, 2 — 20 Mol% Chloroform, 3 — Chloroform

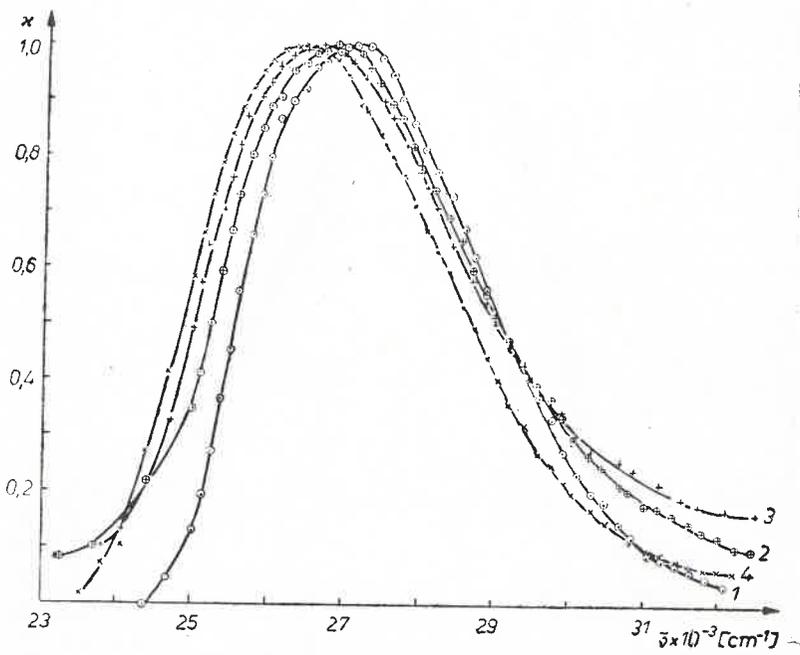


Abb. 3. Absorptionsspektren von 3-Aminophthalimid in Tetrachlorkohlenstoff-Chloroform-Gemischen: 1 — Tetrachlorkohlenstoff, 2 — 25 Mol% Chloroform, 3 — 75 Mol% Chloroform, 4 — Chloroform

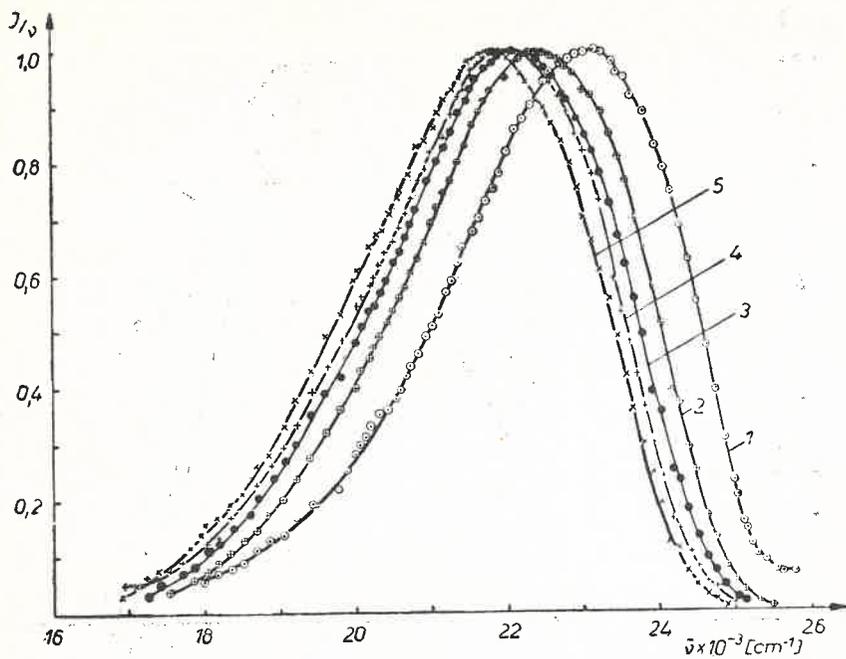


Abb. 4. Fluoreszenzspektren von 3-Aminophthalimid in Tetrachlorkohlenstoff-Chloroform-Gemischen: 1 — Tetrachlorkohlenstoff, 2 — 25 Mol% Chloroform, 3 — 50 Mol% Chloroform, 4 — 75 Mol% Chloroform, 5 — Chloroform

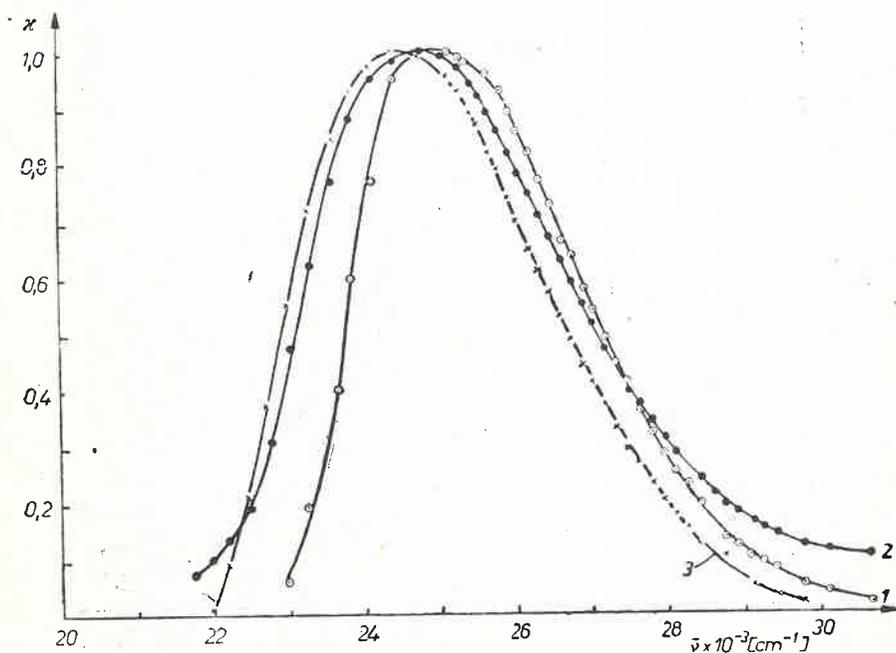


Abb. 5. Absorptionsspektren von 3-Methylaminophthalimid in Benzol-Chloroform-Gemischen: 1 — Benzol, 2 — 40 Mol% Chloroform, 3 — Chloroform

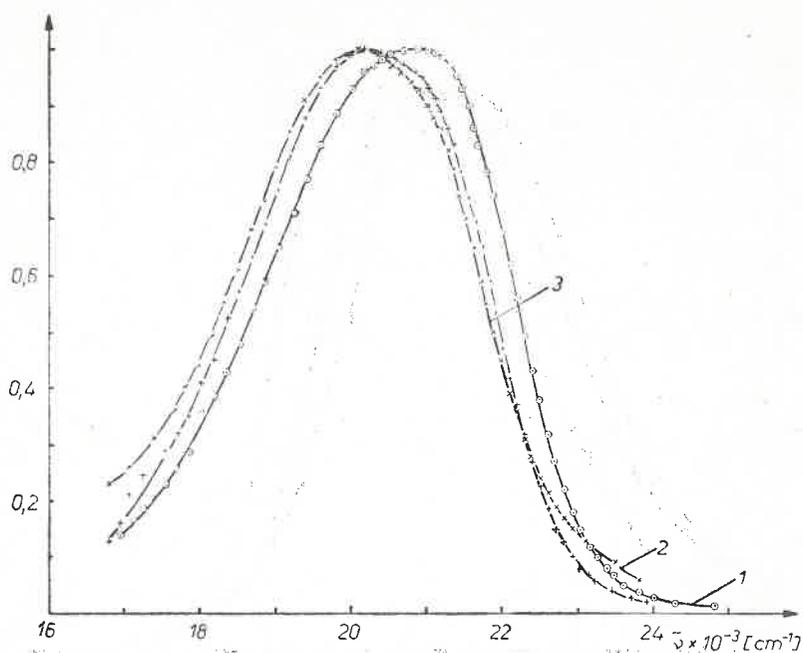


Abb. 6. Fluoreszenzspektren von 3-Methylaminophthalimid in Benzol-Chloroform-Gemischen: 1 — Benzol, 2 — 20 Mol% Chloroform, 3 — Chloroform

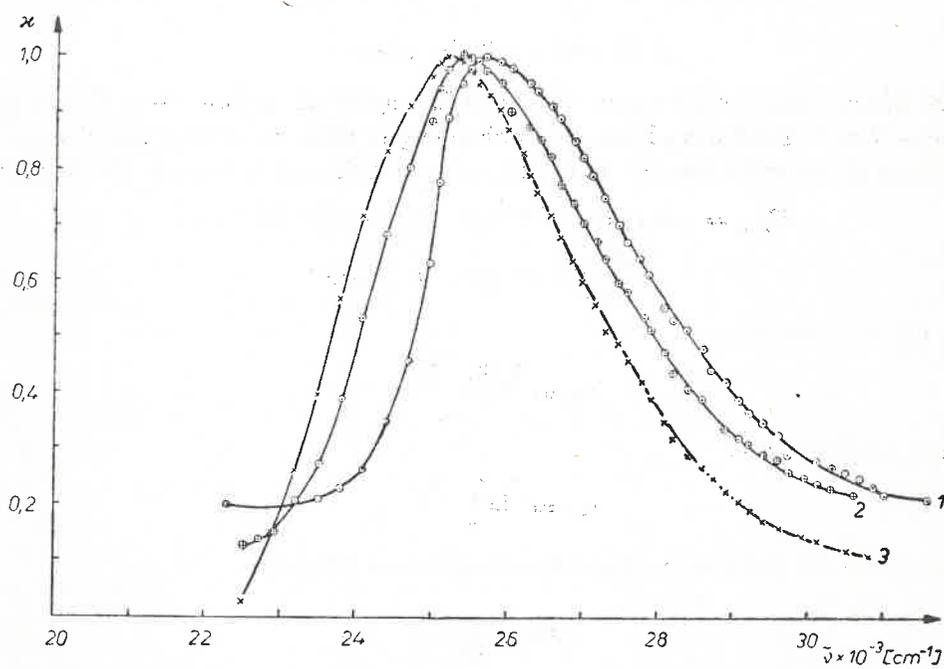


Abb. 7. Absorptionsspektren von 3-Methylaminophthalimid in Tetrachlorkohlenstoff-Chloroform-Gemischen: 1 — Tetrachlorkohlenstoff, 2 — 25 Mol% Chloroform, 3 — Chloroform

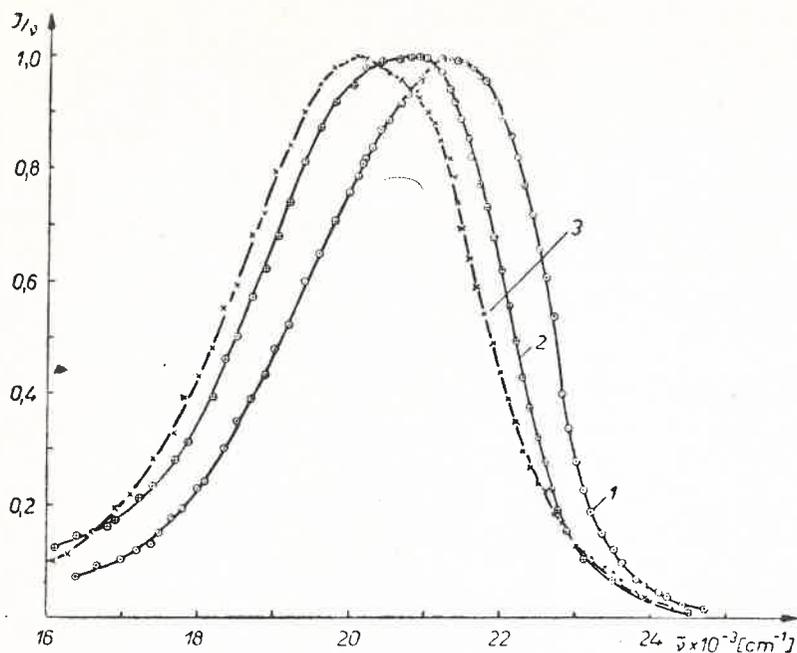


Abb. 8. Fluoreszenzspektren von 3-Methylaminophthalimid in Tetrachlorkohlenstoff-Chloroform-Gemischen
1 — Tetrachlorkohlenstoff, 2 — 25 Mol% Chloroform, 3 — Chloroform

3. Vergleich mit der Theorie

Die Theorie [3] des Einflusses verschiedener Lösungsmitteln auf die o — o Elektronenbanden — Verschiebungen von Fluoreszenzverbindungen, wenn die mittlere Lebensdauer τ_e viel grösser als die Relaxationszeit τ_R des Lösungsmittels ist, ergibt folgende Gleichungen:

$$\Delta\tilde{\nu}_{A,F} = -m_{A,F} (1 - \alpha f')^{-1} [f(1 - \alpha f)^{-1} - f'(1 - \alpha f')^{-1}] - \frac{(\mu_e^2 - \mu_g^2)}{2hc} (2 - \alpha f') f' (1 - \alpha f')^{-2}, \quad (1)$$

wobei bei der Absorption

$$m_A = \frac{\vec{\mu}_g(\vec{\mu}_e - \vec{\mu}_g)}{hc}, \quad (2)$$

und bei der Fluoreszenz

$$m_F = \frac{\vec{\mu}_e(\vec{\mu}_e - \vec{\mu}_g)}{hc}, \quad (3)$$

ist. Die in der Gl. (1) auftretenden Abkürzungen sind folgende:

$$f = \frac{2}{a^3} \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1}, \quad (4)$$

$$f' = \frac{2}{a^3} \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1}. \quad (5)$$

$\vec{\mu}_g$ — das Dipolmoment im Grundzustand, $\vec{\mu}_e$ — das Dipolmoment im Anregungszustand, α — die mittlere Polarisierbarkeit des gelösten Moleküls, a — der Onsagerwechselwirkungsradius, ϵ — die Dielektrizitätskonstante, n — der Brechungsindex des Lösungsmittels, h — die Plancksche Konstante und c — die Vakuumlichtgeschwindigkeit ist.

Bei der Annahme, dass $\frac{a^3}{\alpha} = 2$ ist, bekommt man aus der Gl. (1), für die Wellenzahldifferenz der Absorptions- und Fluoreszenzmaxima $\tilde{\nu}_A - \tilde{\nu}_F$, und für die o-o Fluoreszenzverschiebung $\Delta\tilde{\nu}_F$, folgende Gleichungen:

$$\tilde{\nu}_A - \tilde{\nu}_F = m_1 \cdot f(\epsilon, n) + \text{const.} \quad (6)$$

und

$$-\Delta\tilde{\nu}_F = \frac{m_1 + m_2}{2} f(\epsilon, n) + m_2 g(n), \quad (7)$$

wobei

$$m_1 = \frac{2(\vec{\mu}_e - \vec{\mu}_g)^2}{hca^3}, \quad (8)$$

$$m_2 = \frac{2(\mu_e^2 - \mu_g^2)}{hca^3}, \quad (9)$$

$$f(\epsilon, n) = \frac{2n^2 + 1}{n^2 + 2} \left(\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right), \quad (10)$$

$$g(n) = \frac{3(n^4 - 1)}{2(n^2 + 2)^2} \quad (11)$$

ist.

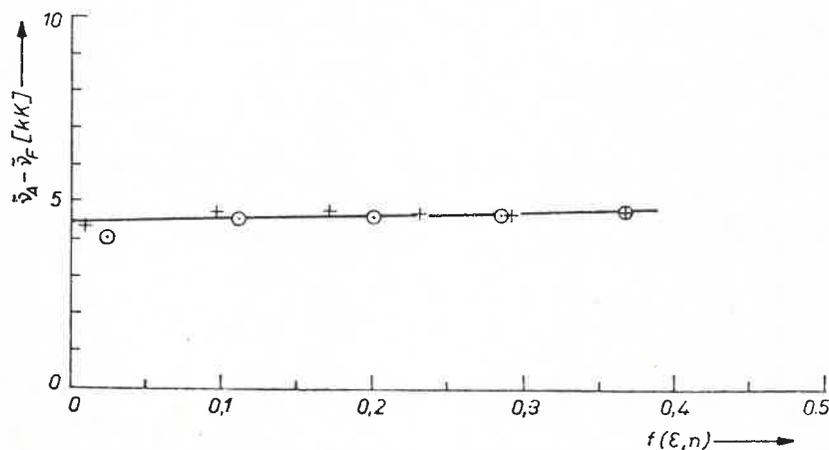


Abb. 9. Wellenzahldifferenz zwischen Absorptions- und Fluoreszenzmaximum von 3-Aminophthalimid in Gemischen: + — Benzol + Chloroform, o — Tetrachlorkohlenstoff + Chloroform, als Funktion $f(\epsilon, n)$ (Gl.(6))

Zum Vergleich mit der Theorie, wurden in den Abb. 9 und 10 die Wellenzahldifferenzen $\tilde{\nu}_A - \tilde{\nu}_F$, von 3-Aminophthalimid und 3-Methylaminophthalimid in Abhängigkeit von $f(\epsilon, n)$ (Gl. (10)) dargestellt.

Nach Bachschiev [7] bekommt man folgende Werte für die Konstanten: 3-Aminophthalimid $C^{a-f} = m_1 = 1600 \text{ cm}^{-1}$ und $-2C_2 = m_2 = 4000 \text{ cm}^{-1}$, 3-Methylaminophthalimid $C^{a-f} = m_1 = 1600 \text{ cm}^{-1}$ und $-2C_2 = m_2 = 3300 \text{ cm}^{-1}$. Durch die Messpunkte, auf den Abb. 9 und 10, haben wir eine Gerade mit der Neigung $m_1 = 1600 \text{ cm}^{-1}$ durchgeführt. Dagegen in den Abb. 11 und 12 haben wir die beobachteten Wellenzahlen $\tilde{\nu}'_F - \tilde{\nu}_F$ der Fluoreszenzmaxima von 3-Aminophthalimid und 3-Methylaminophthalimid als Funktion

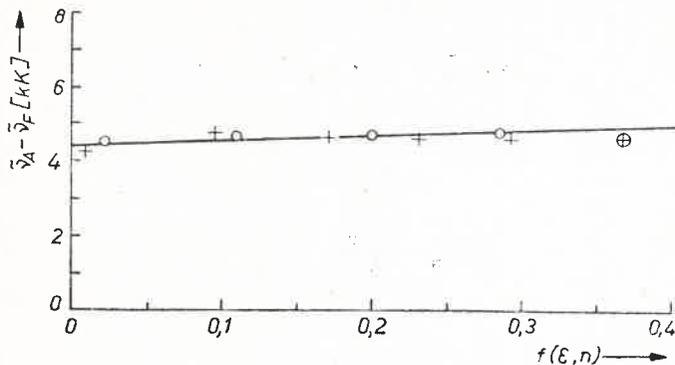


Abb. 10. Wellenzahldifferenz zwischen Absorptions- und Fluoreszenzmaximum von 3-Methylaminophthalimid in Gemischen: + — Benzol + Chloroform, O — Tetrachlorkohlenstoff + Chloroform, als Funktion $f(\epsilon, n)$ (Gl. (6))

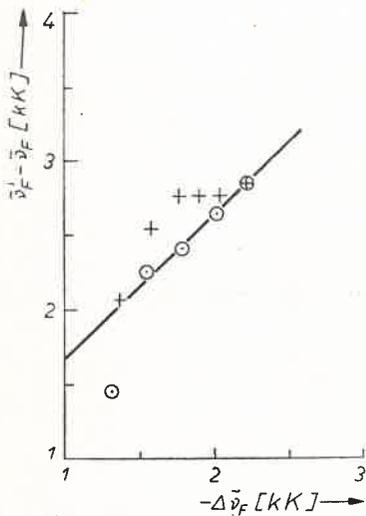


Abb. 11

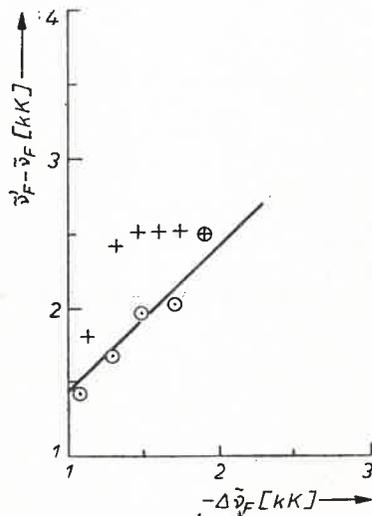


Abb. 12

Abb. 11. Beobachtete Wellenzahldifferenz $\tilde{\nu}'_F - \tilde{\nu}_F$ als Funktion der berechneten $-\Delta\tilde{\nu}_F$ der Fluoreszenzmaxima von 3-Aminophthalimid in Gemischen: + — Benzol + Chloroform, O — Tetrachlorkohlenstoff + Chloroform
Abb. 12. Beobachtete Wellenzahldifferenz $\tilde{\nu}'_F - \tilde{\nu}_F$ als Funktion der berechneten $-\Delta\tilde{\nu}_F$ der Fluoreszenzmaxima von 3-Methylaminophthalimid in Gemischen: + — Benzol + Chloroform, O — Tetrachlorkohlenstoff + Chloroform

der aus der Gl. (7) (mit den Werten $m_1 = 1600 \text{ cm}^{-1}$ und $m_2 = 4000 \text{ cm}^{-1}$ bzw. $m_1 = 1600 \text{ cm}^{-1}$ und $m_2 = 3300 \text{ cm}^{-1}$ entsprechend) berechneten Grössen $-\Delta\tilde{\nu}_F$, dargestellt. Die Wellenzahldifferenzen $\tilde{\nu}'_F - \tilde{\nu}_F$ wurden auf die Wellenzahl des Fluoreszenzmaximums für das Gasspektrum von 3-Aminophthalimid ($\tilde{\nu}'_F = 24600 \text{ cm}^{-1}$ nach [8]) und von 3-Methylaminophthalimid ($\tilde{\nu}'_F = 22600 \text{ cm}^{-1}$ nach [8]) entsprechend bezogen. Man sieht, dass die Messpunkte für 3-Aminophthalimid und 3-Methylaminophthalimid in den Lösungsmittelgemischen Tetrachlorkohlenstoff+Chloroform die Gln. (6) und (7) befriedigend erfüllen. Dagegen im Falle derselben Phthalimidverbindungen in Benzol-Chloroform-Gemischen stimmen die Messergebnisse mit der Theorie nicht überein. Die anomale Stokessche Rotverschiebung der Spektren hängt von der Grösse der Orientierungspolarisation des Lösungsmittels $f(\epsilon, n)$ und von der Differenz $\Delta\vec{\mu} = \vec{\mu}_e - \vec{\mu}_g$ der Dipolmomente im Anregungs- und Grundzustand ab. Bei 4-Aminophthalimid in denselben Lösungsmittel-Gemischen haben wir [1], [2] einen viel grösseren Verschiebungseffekt beobachtet, da für diese Verbindung die Differenz von $\Delta\vec{\mu}$ grösser ist.

4. Diskussion

Besonders schlecht verhalten sich die Fluoreszenz-Verschiebungen von Phthalimiden in Benzol-Chloroform-Gemischen (Abb. 11 und 12). Auf Grund der vorliegenden Ergebnisse lässt sich entnehmen, dass sich die Phthalimidmoleküle in Benzol-Chloroform-Gemischen

TABELLE I

Wellenzahlen der Absorptions- und Fluoreszenzmaxima von 3-Aminophthalimid und 3-Methylaminophthalimid in Benzol-Chloroform-Gemischen bei 26°C

Nr	Mol % Chloroform in Benzol	ϵ	n_D	3-Aminophthalimid		3-Methylamino- phthalimid	
				$\tilde{\nu}_A$ in cm^{-1}	$\tilde{\nu}_F$ in cm^{-1}	$\tilde{\nu}_A$ in cm^{-1}	$\tilde{\nu}_F$ in cm^{-1}
1	0	2,278	1,4971	26880	22520	25125	20880
2	20	2,696	1,4861	26740	22025	24875	20160
3	40	3,105	1,4711	26670	21835	24750	20080
4	60	3,518	1,4648	26595	21835	24690	20080
5	80	3,998	1,4525	26595	21835	24690	20080
6	100	4,770	1,4413	26525	21740	24690	20080

mit einer Solwathülle umgeben. Die Zugabe von ungefähr 20 Mol % des polaren Chloroforms ($\mu = 1,15$ Debye) zu dem unpolaren Benzol, bewirkt eine relativstarke Fluoreszenzverschiebung von 3-Aminophthalimid sowie von 3-Methylaminophthalimid. Weitere Zugabe des Chloroforms gibt mehr keine wesentliche Verschiebung des Fluoreszenzmaximums, obgleich die "makroskopische" Dielektrizitätskonstante sich deutlich ändert (siehe Tab. I.). Ganz anders verhalten sich die Fluoreszenzverschiebungen von Phthalimiden in Tetrachlorkohlenstoff-

TABELLE II

Wellenzahlen der Absorptions- und Fluoreszenzmaxima von 3-Aminophthalimid und 3-Methylaminophthalimid in Tetrachlorkohlenstoff-Chloroform-Gemischen bei 25°C

Nr	Mol % Chloroform in CCl ₄	ϵ	n_D	3-Aminophthalimid		3-Methylamino- phthalimid	
				$\tilde{\nu}_A$ in cm ⁻¹	$\tilde{\nu}_F$ in cm ⁻¹	$\tilde{\nu}_A$ in cm ⁻¹	$\tilde{\nu}_F$ in cm ⁻¹
1	0	2,320	1,45724	27175	23150	25705	21185
2	25	2,682	1,45433	26880	22320	25575	20930
3	50	3,215	1,45062	26810	22170	25380	20620
4	75	3,901	1,44720	26670	21930	25315	20575
5	100	4,770	1,44394	26525	21740	24690	20080

TABELLE III

Die lokalen Temperaturen von 3-Aminophthalimid in Benzol-Chloroform-Gemischen bei Lösungsmitteltemperatur 26°C

Nr	Mol % Chloroform in Benzol	T^* (°K)	ΔT (°K)
1	0	295	-4
2	20	330	31
3	40	355	56
4	60	350	51
5	80	300	1
6	100	305	6

TABELLE IV

Die lokalen Temperaturen von 3-Aminophthalimid in Tetrachlorkohlenstoff-Chloroform-Gemischen bei Lösungsmitteltemperatur 25°C

Nr	Mol % Chloroform in Tetrachlorkohlenstoff	T^* (°K)	ΔT (°K)
1	0	295	-3
2	25	305	7
3	50	303	5
4	75	303	5
5	100	305	7

Chloroform-Gemischen (Ab. 11 und 12). Hier beobachtet man, dass die Zugabe des Chloroforms zum Tetrachlorkohlenstoff bewirkt eine proportionale Fluoreszenzverschiebung zu dem Chloroformmolenbruch. Das weist darauf hin, dass die gemessene Mischungsdielektrizitätskonstante (Tab. II.) ungefähr der "mikroskopischen" Dielektrizitätskonstante entspricht.

Ob wir im Falle der Benzol-Chloroform-Gemischen wirklich mit Solvatation der Phthalimidmoleküle zu tun haben, kann man noch mit der Stepanovschen [9] Beziehung zwischen der spektralen Fluoreszenzverteilung $f(\nu)$ und der Absorption $\varepsilon(\nu)$:

$$F(\nu) \equiv \ln \frac{f(\nu)}{\nu^3 \cdot \varepsilon(\nu)} = - \frac{h\nu}{kT} + \text{const.} \quad (12)$$

feststellen. Aus den Untersuchungen von Altajskaja, Bachschiev und Pitserskaja [10], sowie von unseren [11], [12] folgt, dass die lokale Temperatur T^* der Lumineszenzmoleküle in

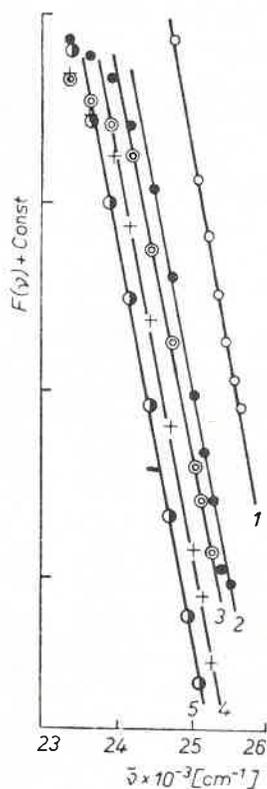


Abb. 13. Verlauf der Funktion $F(\nu)$ der Stepanovschen Beziehung (12) zwischen Absorptions- und Fluoreszenzspektren von 3-Aminophthalimid in Tetrachlorkohlenstoff + Chloroform-Gemischen: 1 — Tetrachlorkohlenstoff, 2 — 25 Mol % Chloroform, 3 — 50 Mol % Chloroform, 4 — 75 Mol % Chloroform, 5 — 100 Mol % Chloroform

Lösungsmittelgemischen grösser als die Umgebungstemperatur ist. Die von uns aus den Neigungen der Geraden $F(\nu, 1/T)$ bestimmten lokalen Temperaturen T^* (nach Gl. (12)), sind bei 3-Aminophthalimid in Benzol-Chloroform- und Tetrachlorkohlenstoff-Chloroform-Gemischen in den Tab. III und IV zusammengestellt.

In der Abb. 13 wurden beispielweise die der Gl. (12) entsprechenden Geraden von 3-Aminophthalimid in Tetrachlorkohlenstoff-Chloroform-Gemischen dargestellt. Die in der

Tab. III enthaltenen T^* Werte sind im Falle der Benzol-Chloroform-Gemischen bei 20, 40 und 60 Mol % von Chloroform, höher als die wahre Temperatur T der Lösungen. Es sei bemerkt, dass die logarithmische Auswertungsmethode (Gl. (12)) nicht sehr empfindlich ist. Der Fehler beträgt ungefähr $\pm 10^\circ\text{K}$. Trotz dem sind die bestimmten lokalen Temperaturen T^* bei den erwähnten Benzol-Chloroform-Gemischen höher, als die Umgebungstemperatur T . Dagegen bei 3-Aminophthalimid in Tetrachlorkohlenstoff-Chloroform-Gemischen haben wir keine wesentliche Temperaturerhöhung festgestellt (Tab. IV). Auch diese Untersuchungen weisen darauf hin, dass bei den Phthalimiden in Benzol-Chloroform-Gemischen eine Nahordnung von Lösungsmitteln auftritt. Es folgt also, dass die Mischung von Benzol + Chloroform nicht homogen ist. Dagegen die Tetrachlorkohlenstoff- und Chloroform-Moleküle sind wahrscheinlich rundum des Phthalimidmoleküls gleichartig verteilt. Die Chloroform- und Tetrachlorkohlenstoff-Moleküle sind kleiner als das Benzolmolekül. In Volumina von der Grösse der gelösten Phthalimidmoleküle befindet sich also bei Benzol-Chloroform-Gemischen eine grössere Anzahl von Chloroformmolekülen als bei den Tetrachlorkohlenstoff-Chloroform-Gemischen.

Bei den Messungen der Spektren hat mir Frau M. Grochowska wesentliche Hilfe geleistet.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] A. Kawski, *Acta Phys. Polon.*, **28**, 647 (1965).
- [2] A. Kawski, U. Stefanowska, *Acta Phys. Polon.*, **28**, 809 (1965).
- [3] L. Bilot, A. Kawski, *Z. Naturforsch.*, **17a**, 621 (1962).
- [4] L. Bilot, A. Kawski, *Z. Naturforsch.*, **18a**, 256 (1963).
- [5] A. Kawski, *Acta Phys. Polon.*, **24**, 641 (1963).
- [6] J. Timmermans, *The Physico-Chemical Constants of Binary System in Concentrated Solutions*, Int. Publ. INC, New York 1959, Vol. I, S. 228 und 309.
- [7] N. G. Bachschiev, *Optika i Spektrosk.*, **13**, 192 (1962).
- [8] N. G. Bachschiev, *Optika i Spektrosk.*, **12**, 350 (1962).
- [9] B. I. Stepanov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **112**, 839 (1957); *Izv. Akad. Nauk SSSR*, **22**, 1367 (1958).
- [10] A. W. Altajskaja, N. G. Bachschiev, I. W. Piterskaja, *Optika i Spektrosk.*, **27**, 1013 (1969).
- [11] A. Kawski, *Acta Phys. Polon.*, **A37**, 651 (1970).
- [12] A. Kawski, J. Kukielski, *Z. Naturforsch.*, **25a** (1970); (im Druck).