

50280

50280/1133

ACTA UNIVERSITATIS SZEGEDIENSIS

---

# ACTA PHYSICA ET CHEMICA

NOVA SERIES

TOMUS XXIV

FASCICULUS 4

AUSHAF 24 (421—500) (4) (1978)

HU ISSN 0001—6721



1982 JAN 13

SZEGED, HUNGARIA  
1978

---



ACTA UNIVERSITATIS SZEGEDIENSIS

---

# ACTA PHYSICA ET CHEMICA

NOVA SERIES

TOMUS XXIV

FASCICULUS 4

AUSHAF 24 (4) 421—500 (1978)

HU ISSN 0001—6721

SZEGED, HUNGARIA  
1978

---

Adiuvantibus

M. BARTÓK, G. BERNÁTH, L. CSÁNYI, J. CSÁSZÁR, P. FEJES, F. GILDE, P. HUHN,  
I. KETSKEMÉTY, F. MÁRTA, F. SOLYMOSI, L. SZALAY et F. SZÁNTÓ

Redigit

PÁL FEJES

Edit

Facultas Scientiarum Naturalium Universitatis Szegediensis de  
Attila József nominatae

Editionem curant

J. ANDOR, J. HORVÁTH, M. BÁN, I. BÁRDI,  
Á. MOLNÁR, B. NÉMET et Á. SÜLI

Nota

Acta Phys. et Chem. Szeged

---

Szerkeszti

FEJES PÁL

A szerkesztő bizottság tagjai:

BARTÓK M., BERNÁTH G., CSÁNYI L., CSÁSZÁR J., FEJES P., GILDE F., HUHN P.,  
KETSKEMÉTY I., MÁRTA F., SOLYMOSI F., SZALAY L., és SZÁNTÓ F.

Kiadja

a József Attila Tudományegyetem Természettudományi Kara  
(Szeged, Aradi Vértanúk tere 1.)

Szerkesztő bizottsági titkárok:

ANDOR J., HORVÁTH J., BÁN M., BÁRDI I.,  
MOLNÁR Á., NÉMET B. és SÜLI Á.

Kiadványunk rövidítése:

Acta Phys. et Chem. Szeged

## ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ РОДАМИНА 6Ж ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Э. ВАРГА, Л. КОЗМА, Э. ФАРКАШ и М. МОЛНАР  
Институт Экспериментальной физики университета им. А. Йожефа, г. Сегед

*(Поступило в редакцию 1 ноября 1978 г.)*

Компоненты заводского препарата родамина 6Ж разделили хроматографическим методом и доказали с помощью спектров поглощения и люминесценции, что они возникают при фотохимическом разложении.

Причиной дополнительного поглощения в длинноволновой части полосы поглощения и красной полосы люминесценции, возникающей при антистоксовом возбуждении, нельзя принять ни один из отдельных компонентов, явление вызывается агрегатами образующимися между красителем и продуктами фотореакции.

Исследовали химические реакции родамина 6Ж хроматографическим методом, структуру продуктов определили ЯМР и ИК спектроскопией.

Сравнивая продукты фотохимического и разных термических реакций установили, что в процессах выцветания в кислородсодержащих спиртовых растворах главную роль играют фотоокисление и фотогидролиз.

При спектрографическом исследовании растворов родамина 6Ж ряд авторов [1, 2] определил, что в длинноволновой области спектров поглощения обнаруживается дополнительное поглощение, которое легко показать при логарифмического изображения спектра. Соответствующая кривая отклоняется от линейного хода. В процессах излучения также проявляются необычные явления: падение квантового выхода начинается при малых длинах волн [4] и в красной области спектра появляется дополнительная полоса испускания с максимумом при 665 нм [1].

Как показывают наши предыдущие исследования [4], эти неожиданные явления не наблюдаются при тщательно очищенных красителях. Таким образом можно считать маловероятным, что обнаруженные явления вызываются димерами и ассоциатами [1]. Антистоксовое падение люминесценции проявляется и при тщательно очищенных веществах, однако, в значительно более длинноволновой области и скорость падения немного меньше [5].

До сих пор не выяснено, что примеси заводских препаратов возникают при технологических процессах или образуются после изготовления красителя фотохимическим путем. Также не известно спектроскопическое влияние компонентов. На основе опубликованных раньше экспериментальных результатов можно предполагать, что среди компонентов родамина 6Ж существуют такие соединения, которые сильно поглощают в антистоксовой области его спектра поглощения и испускают красную полосу люминесценции. Также может иметь место непосредственное влияние компонентов через увеличение заселенности

триплета, или вследствие образования ассоциатов, возникающих между молекулами красителя и компонентов [2].

Дальнейшее исследование вопроса основывается на том факте, что выход лазеров на красителях зависит в значительной мере от влияния примесей [2,6]. Фотопродукты во время генерации снова возникают поэтому важно выяснить природу фотопродуктов для исключения их влияния. В научной литературе разные авторы предполагали разные механизмы для объяснения обнаруженных экспериментальных фактов, так например, фотовосстановление, фотоокисление [7] или фотоагрегация [8, 6].

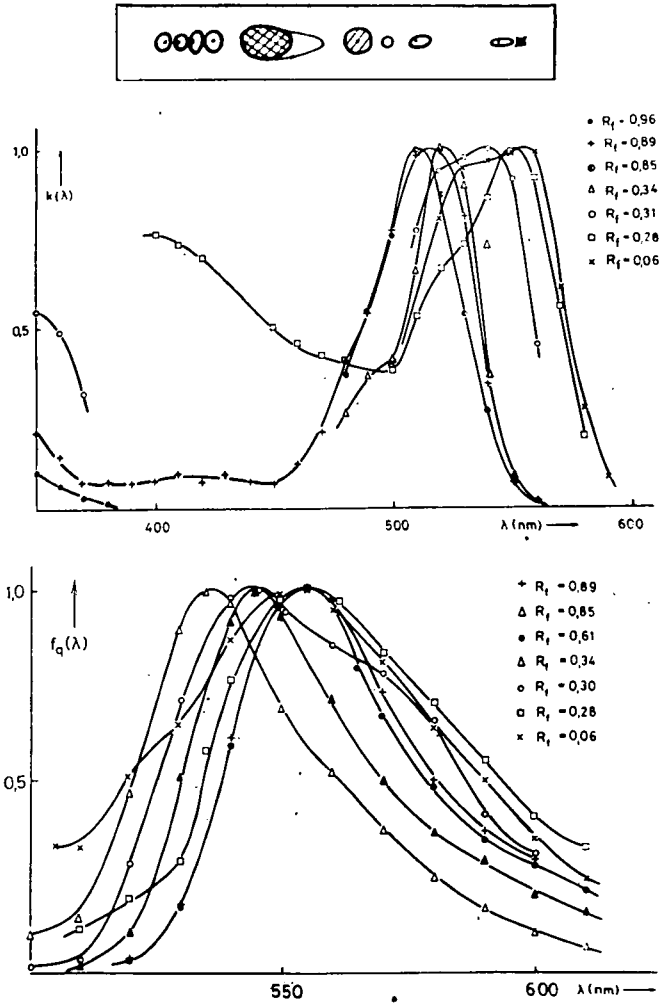


Рис. 1. Заводской родамин 6Ж: а) хроматограмма (хлороформ-метанол 7:3), б) спектр поглощения и в) люминесценция компонентов

Мы исследовали несколько реакций красителя затем природу и характеристики полученных продуктов сравнивали с продуктами фотопроцессов. Хроматографическим методом определили, что заводские препараты (фирмы «Merck», качества «р.а.») содержат несколько компонентов. Тонкослойная хроматограмма красителя (в смеси хлороформа и метанола 7:3), а также спектры поглощения и люминесценции компонентов, разделенных комбинацией тонкослойной и обычной хроматографии, изображены на рис. 1. При измерениях спектров в качестве растворителя использовали этанол.

На основе показанных спектров можно установить, что большинство компонентов — ксантоновые соединения, всего в нескольких случаях находится полоса поглощения в ультрафиолетовой области, т. е. молекулы этих компонентов имеют другую структуру. Самое большое количество (3—5%) получено у компонента  $R_f=0,34$ . Необходимо отметить, что сам родамин 6Ж является смесью трех изомеров, которые хроматографическим методом разделяются. С помощью ЯМР спектров мы определили их структуру, которые соответствуют литературным данным [9].

При исследовании примесей облучили большую поверхность раствора родамина 6Ж ртутной лампой (тип: HgV 125) чтобы избежать возможность поглощения двух фотонов в одной молекуле, которое также вызывает полное выцветание раствора [10]. Ход фотохимических процессов прослеживали тонкослойной хроматографией, и определили, что первичным фотопродуктом является  $R_f=0,69$  (в смеси хлороформа и метанола 7:3), количество которого вначале быстро увеличивается, а после 16 часов облучения начинает уменьшаться и одновременно появляются несколько компонентов в небольших количествах. Этот компонент в заводском препарате не обнаружен, так как он неустойчив и из него возникают все примеси.

Продолжали облучение в течение 36 часов, а затем обычной и тонкослойной хроматографией разделили фотопродукты. Тонкослойная хроматограмма, спектры поглощения и люминесценции представлены на рис. 2.

Основные характеристики спектров компонентов заводских препаратов и облученного, вначале однокомпонентного красителя, представлены в таблице I.

Таблица I

Длины волны максимумов спектров поглощения и люминесценции

Компоненты заводского препарата				Компоненты фотолизированного красителя			
$R_f$	поглощение	люминесценция		$R_f$	поглощение	люминесценция	
	$\lambda_{\text{макс}}$ (нм)	$\lambda_{\text{макс}}$ (нм)	$\lambda_{\text{в}}$		$\lambda_{\text{макс}}$ (нм)	$\lambda_{\text{макс}}$ (нм)	$\lambda_{\text{в}}$
0,96	350	—	—	0,96	350	520	450
0,93	—	—	—	0,93	350	490	385
0,90	518	555	490	0,90	520	557	350
0,86	510	536	500	0,86	510	535	385
0,69	—	—	—	0,69	510	532	350
0,61	—	556	490	0,61	525	557	350
0,34	524	545	490	0,34	523	545	350
0,30	540	548	500	0,30	540	552	385
0,28	548	550	500	0,28	543	550	470
0,06	545	555	500	0,06	540	565	350

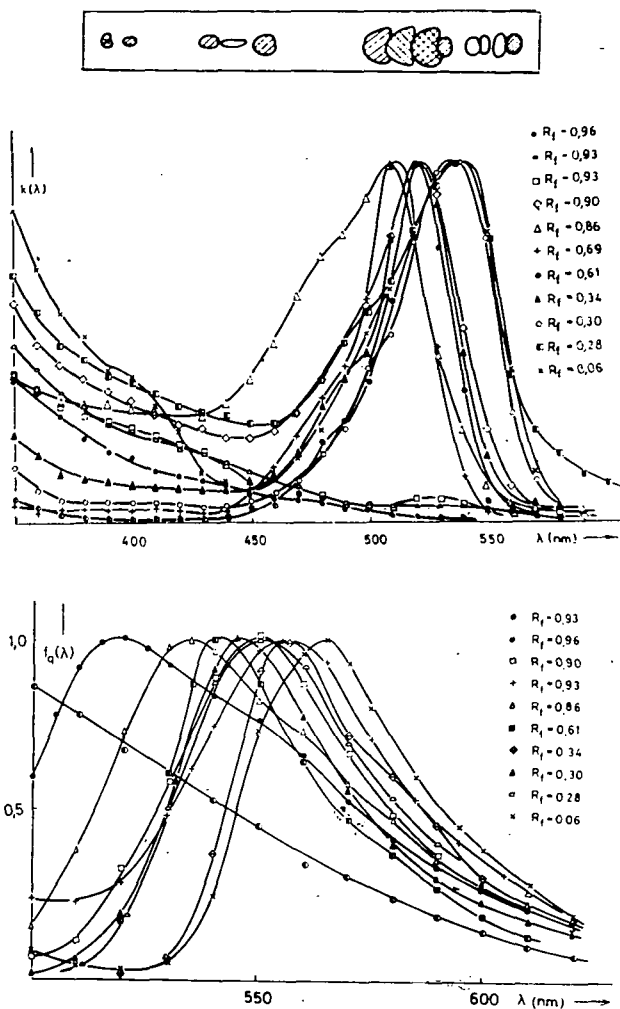


Рис. 2. Фотолизованный родамин 6Ж: а) хроматограмма (хлороформ-метанол 7:3), б) спектр поглощения и в) люминесценция компонентов

Из данных таблицы видно, что в обоих случаях получают компоненты с одинаковыми спектральными свойствами, из которого следует вывод: примеси красителя родамина 6Ж возникают вследствие фотохимических процессов.

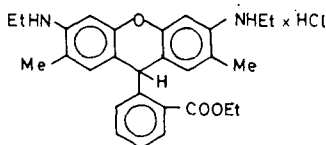
Облучая ртутной лампой, или рассеянным комнатным светом вещества в кристаллическом или растворенном состоянии получают такие же примеси, однако, происходящие фотопроецессы протекают немного медленнее. В темноте разложение не наблюдается ни в кристаллическом, ни в растворенном состоянии, всего лишь отношение изомеров меняется до равновесного значения.



Из рисунков видно, что спектры поглощения и люминесценции отдельных компонентов близко расположены к соответствующим полосам родамина 6Ж, но наблюдаемое дополнительное поглощение нельзя связывать их влиянием. Среди компонентов нет такого, который излучал бы красную полосу люминесценции. По всей вероятности эти экспериментальные факты, вызываются непосредственно примесями, а также, например, агрегацией, увеличивая вероятность внутренней конверсии.

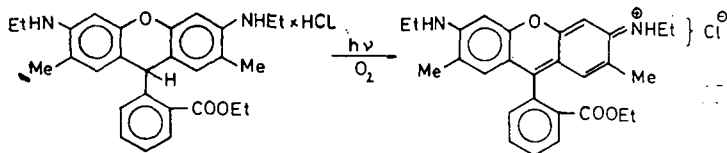
Количество компонентов мало, поэтому мы не смогли разделить достаточное количество для изучения структуры обычными методами. Мы не ставили перед собой цель определения структуры фотопродуктов. Для выяснения природы происходящих фотореакций мы косвенным путем искали данные, сравнивая их с разными термическими реакциями. Хотя продукты и механизм фото- и термических процессов могут различаться, в этом случае, этим методом мы могли получить данные, которые подтверждали измерения кинетики реакций и изучения влияния примесных материалов на скорость фотореакций.

На основе условий облучения и структуры родамина 6Ж самыми вероятными реакциями оказываются процессы фотовосстановления, фотоокисления и фотогидролиза. В литературе больше всего изучено фотовосстановление. Хиноидальная часть родамина 6Ж легко восстанавливается химическим путем и в качестве продукта получается лейко-родамин 6Ж, который имеет следующую структуру:

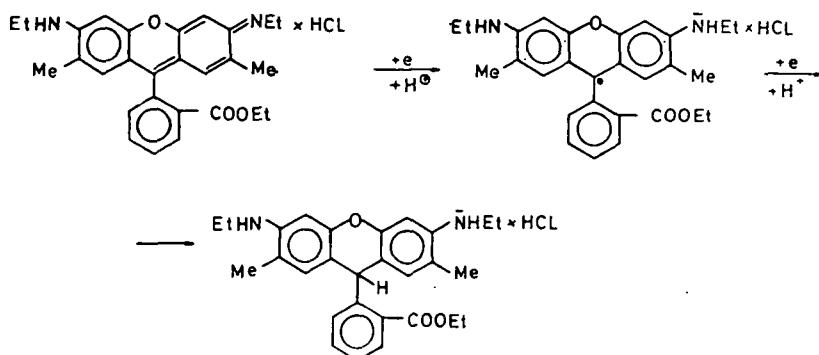


Восстановление производили следующим образом: 1 г красителя растворяли в 10 мл уксусной кислоты, потом медленно добавляли 0,5 г порошка Zn-а. Температуру смеси стабилизировали при 40 °С сначала охлаждением, а потом нагреваем. Через 30 минут раствор полностью выпцветает, тогда смесь нейтрализовали пиридином и в вакууме сушили при температуре 30—35 °С. Вещество разделяли на столбе «Кисельгур 40», в смеси хлороформ-метанол (7:3). Полученные фракции, содержащие основное соединение высушивали. Лейко-соединение имеет белый цвет, а его раствор в спирте приобретает желтый цвет. Это вещество чувствительное на облучение, поэтому вышеописанную работу необходимо проводить при освещении специальной лампой.

Структуру лейко-родамина 6Ж определяли методами ЯМР и ИК спектроскопии, измеряли электро-колебательный спектр поглощения, который имеет максимум  $\lambda = 295$  нм. Если раствор лейко-красителя облучаем в присутствии кислорода, увеличивается поглощение в области длинноволновой полосы родамина 6Ж и, одновременно, уменьшается в ультрафиолетовой области.



Восстановление, вероятно, происходит через семихиноновую промежуточную структуру:



Для подтверждения этого предположения проводили полярографические исследования (в Бриттон-Робинзон буфере, при концентрации родамина 6Ж равной  $10^{-4}$  М/л). В щелочной среде получались двухступенные полярограммы ( $E_{1/2} = 0,92$  В и 1,47 В).

Спектр поглощения лейко-красителя полученного описанным методом хорошо совпадает со спектром продукта импульсного фотолиза красителя [7],

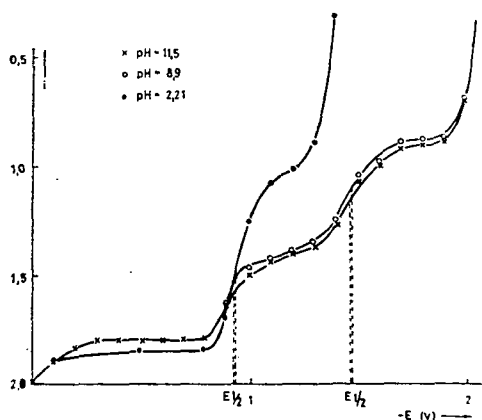


Рис. 3. Полярограмма растворов родамина 6Ж: (Концентрация  $10^{-4}$  М/л, растворитель буфер Бриттона-Робинсона)  $\times$  — рН = 11,5,  $\circ$  — рН = 8,9,  $\dots$  — рН = 2,21

проведенного в обескислороженном растворе. Другая полоса полученная импульсным фотолизом ( $\lambda \approx 400$  нм) вызвано семихиноновым соединением. В применяемых нами экспериментальных условиях (кислородсодержащий раствор, длительное облучение) тонкослойной хроматографией наличие лейкородамина 6Ж нельзя показать. Как установили исследования скорости фото-реакций и в этом случае первым актом является фотовосстановление, однако, в присутствии кислорода стабильность лейко-соединения мало и за короткое время окисляется в оригинальную форму красителя. Этот процесс сенсibiliзирует и присутствие не реагирующих молекул красителя.

При восстановлении металлическим натрием, вследствие сильной щелочности среды, происходит гидролиз эфирной группы и образуются родамин 6Ж-карбоновая кислота. Методом ЯМР и ИК спектроскопии определили структурную формулу этого соединения. Характер этих веществ близко к лейко-родамину 6Ж, например, спектры поглощения практически одинаковые. Фотокисление лейко-соединения приводит к образованию родамина 6Ж-карбонов-

ой кислоты, максимум полосы поглощения которой находится при  $\lambda = 525$  нм. Это соединение образуется при гидролизе родамина 6Ж в щелочной и кислотной среде, однако, химическая реакция в последнем случае немного медленнее. Мы вещество родамин 6Ж-карбоновую кислоту готовили следующим образом: 0,1 г родамина 6Ж растворяли в 5 мл спирта и в раствор добавляли 1 мл 1N NaOH. Реакционную смесь рефлюксировали на водяной бане. Через час осадок фильтровали, промывали а потом вещества прекристаллизовывали. На основе ЯМР и ИК спектров определили структуры молекул и измеряли электро-колебательные спектры поглощения и люминесценции. Установили, что это вещество идентично с веществом присутствующим в самом большом количестве в заводском и фотолизированном красителе ( $R_f = 0,34$ ). Спектр поглощения этих веществ видно на рис. 4.

Продукт гидролиза в небольшом количестве содержит еще вещества, которые мы детально не изучали ( $R_f = 0,30; 0,94; 0,88$ ), но, очевидно, что они присутствуют и в заводском, и в фотолизированном красителе. Можно предполагать, что эти компоненты возникают дезалкилизацией этиламиновой группы и разложением гетероскелета.

Добавляя в спиртовой раствор родамина 6Ж окисляющих агентов ( $KMnO_4$  или  $H_2O_2 + Cu^{2+}$ ) раствор выцветает и цвет люминесценции станет зеленым. Хроматографическим методом установили, что количество первичного продукта имеющего  $R_f = 0,69$  в начале увеличивается и достигая максимума начинает уменьшаться, причем появляются вторичные компоненты.

Рис. 5 показывает положение пятен конечных продуктов на тонкослойной хроматограмме (хлороформ-метанол 7:3) при разных реакциях: а) чистый родамин 6Ж, б) щелочной гидролиз, в) кислотный гидролиз, д) фотовыцветание, е) заводский продукт, з) окисление.

Рисунок однозначно показывает идентичность продуктов термического окисления фотолиза и заводских препаратов. Первичные продукты фотолиза и окисления не имеют в заводских препаратах, так как они разложились.

Из результатов вышеописанных исследований можно установить, что присутствующие примеси в оригинальных заводских препаратах родамина 6Ж в первую очередь возникают вследствие фотохимических процессов. Спектральное влияние примесных компонентов из-за их небольшого количества незначительное, в спектральной области длинноволновой полосы поглощения и люминесценции родамина 6Ж, в УФ области их поглощение играет большую роль. Один из главных влияний примесей вызывают межмолекулярные взаимодействия между молекулами родамина 6Ж и примесей (ассоциаты, увеличение вероятности внутренней конверсии).

Фотолиз спиртовых растворов довольно сложный процесс, в котором главную роль играет фотоокисление. В кислородсодержащих растворах также происходит фотовосстановление, однако, возникающий лейко-родамин 6Ж за ко-

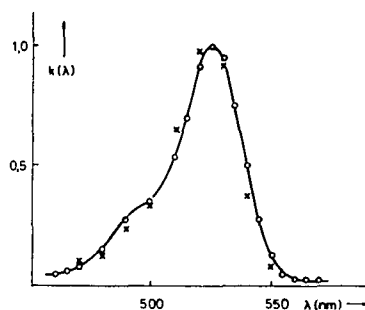


Рис. 4. Спектры поглощения родамина 6Ж-карбоновой кислоты о — родамин 6Ж-карбонильная кислота, продукт темного гидролиза, х — компонент заводского препарата  $R_f = 0,34$

роткое время окисляется. Присутствие этого процесса, приводящего к равновесию, показывает увеличение количества  $H_2O_2$  и уксусной кислоты во время облучения [6, 10]. Эта реакция не может служить причиной необратимого выцветания родамина 6Ж, а его вызывают фотоокисление и связанный с ним фотогидролиз.

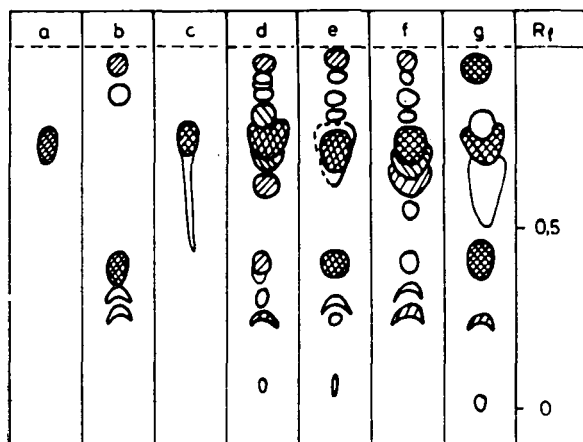


Рис. 5. Хроматограммы конечных продуктов родамина 6Ж, полученных разными методами: а) очищенный родамин 6Ж, б) кислотный гидролиз, в) щелочной гидролиз, д) фотолиз, е) заводской краситель, з) окисление с  $KMnO_4$ , ж) восстановление с  $Na/этанол$

#### Литература

- [1] Ericson, L. E.: J. Lumin. **5**, 1 (1973).
- [2] Drake, J. M., R. I. Morse: Opt. Commun. **13**, 109 (1975).
- [3] Пинтер, Ф., И. Кечкемети, Э. Фаркаш, Л. Козма: Ж. прикл. спектр. **19**, 246 (1973).
- [4] Козма, Л., Э. Фаркаш, И. Кечкемети, М. Молнар: Acta Phys. et Chem. Szeged **22**, 33 (1976).
- [5] Jain, R. K., C. Hu, T. K. Gustafson, S. S. Elliot, M. S. Chang: J. Appl. Phys. **44**, 3157 (1973).
- [6] Мостовников, В. А., А. Н. Рубинов, Г. Р. Гиневич, С. С. Ануфрик, А. Ф. Абрамов: Квантовая электроника **3**, 2064 (1976).
- [7] Ippen, E. P., C. V. Shank, A. Dienes: IEEE J. Quantum Electron. QE-7, 178 (1971); Yamashita, M., H. Kashiwagi: IEEE J. Quantum Electron. QE-12, 90 (1976); Dempster, D. N., T. Morrow, M. F. Quinn: J. Photochem. **2**, 343 (1973).  
Снегов, М. И., А. С. Черкасов: Ж. физ. хим. **48**, 462 (1974; *ibid* **49**, 2935 (1975), **49**, 2249 (1975).
- [8] Britt, A. D., W. B. Moniz: IEEE J. Quantum Electron. QE-8, 913 (1972); Beer, D., J. Weber: Opt. Commun. **5**, 307 (1972); Weber, J.: Phys. Lett. **37A**, 179 (1971).
- [9] Абрамов, А. Ф., С. С. Ануфрик, Г. Р. Гиневич, В. А. Мостовников, А. Н. Рубинов: Ж. прикл. спектр. **24**, 17 (1977).
- [10] Варга, Э., Л. Козма, Э. Фаркаш, М. Молнар: Acta Phys. et Chem. Szeged **24**, 370 (1978).

THE STUDY OF PHOTOCHEMICAL PROCESSES RHODAMIN 6G  
BY CHROMATOGRAPHIC METHOD

*E. Varga, L. Kozma, E. Farkas and M. Molnár*

Impurity components of commercial Rhodamin 6G were isolated by chromatographic method, and it was proved by absorption and emission spectroscopy, that they come from photochemical decomposition. The anomalies in the red tail of absorption and emission spectra of Rhodamin 6G may not be due to the absorption and emission of an individual compound, it is caused by aggregates within Rhodamin 6G and impurities.

The chemical reactions of Rhodamin 6G were studied by chromatographic method, the products were identified by NMR and IR spectroscopy.

From comparison of products of photochemical and dark reactions we concluded, that the fading of Rhodamin 6G in oxygen containing ethanol solutions is caused by photooxidation, connected with hydrolysis processes.



# КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЙ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ В РАСТВОРАХ МЕРОЦИАНИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

А. Н. РУБИНОВ, Б. А. БУШУК и А. П. СТУПАК  
Институт физики АН БССР, Минск

(Поступило в редакцию 1. августа 1978 г.)

В работе с помощью метода пикосекундного лазерного фотолиза исследована кинетика максимума спектра поглощения этанольного раствора мероцианинового красителя после возвращения в основное состояние молекул красителя, возбужденных мощным пикосекундным импульсом света. Длинноволновый сдвиг спектра поглощения в течение 60 псек обусловлен нарастанием специфических взаимодействий межмолекулярного характера в растворе.

Специфические взаимодействия, имеющие место в растворах сложных органических соединений, существенным образом влияют как на спектральные характеристики излучения и поглощения, так и на квантовый выход люминесценции. Изучение специфических взаимодействий в плане выяснения механизмов тушения люминесценции и спектральных изменений весьма актуально. Поскольку специфические взаимодействия при фотовозбуждении развиваются весьма быстро, то прямое наблюдение кинетики спектральных изменений, обусловленных этими взаимодействиями, удастся осуществлять методами пикосекундного лазерного фотолиза.

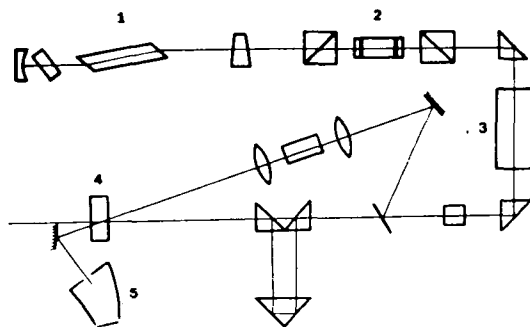


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 — лазер на неодимовом стекле, работающий в режиме пассивной синхронизации мод, 2 — электрооптический затвор, 3 — оптический квантовый усилитель на неодимовом стекле, 4 — кювета с образцом, 5 — спектрограф

В настоящей работе приведены результаты исследования спектроскопических характеристик растворов мероцианина, полученные с помощью техники пикосекундного фотолиза. Основой экспериментальной установки, схема которой представлена на рис. 1, является лазер на неодимовом стекле (1), работающий в режиме пассивной синхронизации мод и излучающий последовательность импульсов света с длительностью отдельного импульса  $\sim 6$  псек. С помощью электрооптического затвора (2) на основе эффекта По克尔са производилось выделение одиночного импульса излучения из пуга. Импульс усиливался в трехпроходовом усилителе (3) до энергии  $\sim 0,03$  дж. После удвоения частоты в кристалле КДР излучение второй гармоники направлялось через регулируемую оптическую линию задержки и использовалось для возбуждения раствора. Инфракрасный импульс отсылался в зондирующий канал и, проходя через кювету, наполненную  $D_2O$ , генерировал импульс пикосекундного континуума [1]. Излучение пикосекундного континуума со спектром, перекрывающимся с полосой поглощения и флуоресценции красителя служило зондирующим излучением. Объектом исследования являлись растворы мероцианиновых красителей. Эти красители обладают сольватохромией, что обуславливает небольшие сдвиги в спектрах поглощения рассматриваемых соединений в различных растворителях. На рис. 2 представлены спектры поглощения мероцианина в толуольном (1) и этанольном (2) растворах. Максимум спектра поглощения в толуоле — 544 нм, а в этаноле — 558 нм. Согласно результатам работы [2] сольватация мероцианиновых красителей происходит, главным образом, за счет специфиче-

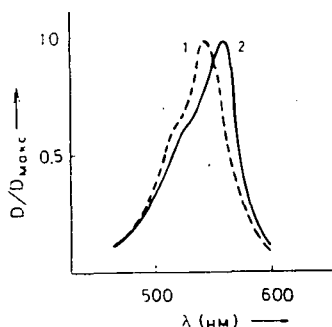


Рис. 2. Спектры поглощения мероцианинового красителя: 1 — толуольный раствор, 2 — этанольный раствор

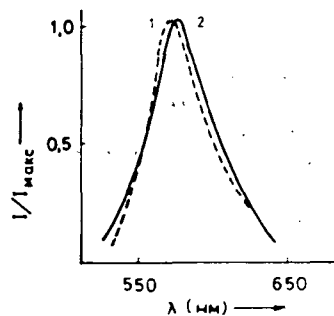


Рис. 3. Спектры флуоресценции мероцианинового красителя: 1 — толуольный раствор, 2 — этанольный раствор

ческого взаимодействия атома кислорода роданинового остатка с молекулами растворителя. Это взаимодействие является очень сильным, так что молекулу спирта можно рассматривать как фактически жестко связанную с атомом кислорода. На рис. 3 приведены спектры флуоресценции исследуемого соединения в толуоле (1) и этаноле (2). Сдвиг в максимумах спектров флуоресценции не такой значительный как в спектрах поглощения и составляет 5 нм. Время жизни возбужденного состояния красителя, измеренное нами по кинетике пропускания зондирующего излучения, попадающего в полосу поглощения раствора краси-



теля, составляло  $\sim 10$  пс. На рис. 4 приведена спектральная кинетика максимума поглощения раствора мероцианинового красителя, зарегистрированная после возвращения молекул в основное состояние. Из графика видно, что в первоначальный момент времени спектр поглощения сдвинут в коротковолновую сторону и его максимум приближен к максимуму спектра поглощения толуольного раствора. В течение 60 псек максимум спектра релаксирует в длинноволновую сторону и принимает положение, соответствующее максимуму спектра поглощения этанольного раствора.

Наблюдаемые спектральные изменения могут быть объяснены с нескольких точек зрения. Рассмотрим некоторые из них. Известно, что мероцианиновые красители в растворах склонны к фотоизомеризации. Импульсное фотовозбуждение растворов в толооле приводит к появлению двух (короткоживущего и долгоживущего) промежуточных продуктов. Однако, в этанольном растворе образуется только один долгоживущий изомер. Более того, эффективность изомеризации невелика ( $\sim 10\%$ ) и константа скорости распада этого изомера для различных мероцианиновых красителей составляет  $4-2 \text{ сек}^{-1}$ , т. е. изомер живет очень долго [3]. С другой стороны, зарегистрированные спектральные изменения могут носить ориентационную природу. Дело в том, что мгновенное возбуждение молекулы приводит к тому, что в первоначальный момент после возбуждения ориентация молекул сольватной оболочки неравновесна. В нашем случае молекула живет в возбужденном состоянии очень мало и за это время не произойдет ориентационная релаксация сольвата до равновесного состояния, соответствующего возбужденной молекуле. Этот процесс длится в этанольном растворе красителей  $\sim 300$  псек. Таким образом, молекула, переходя из возбужденного состояния в основное, застаёт там ту же конфигурацию сольватной оболочки, что и до возбуждения.

Вся приведенная совокупность экспериментальных данных свидетельствует о том, что при возбуждении этанольного раствора мероцианина разрывается водородная связь между молекулами красителя и этанола. При возвращении молекул красителя в основное состояние мы регистрируем кинетику образования межмолекулярной водородной связи в молекулярном ансамбле, обусловленную диффузионным механизмом.

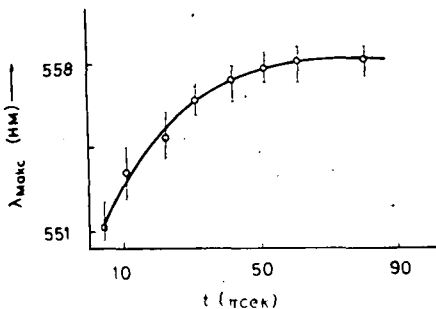


Рис. 4. Кинетика максимума спектра поглощения

## Литература

- [1] *Bush, G. E., R. P. Jones, P. M. Rentzepis*: Chem. Phys. Lett. **18**, 178 (1972).
- [2] *Kamras, F. J.*: Chem. Phys. Lett. **26**, 334 (1974).
- [3] *Кузьмин, Б. А., А. М. Виноградов, Я. Н. Малкин, М. А. Альперович, И. И. Левкоев*: ДАН СССР **227**, 380 (1976).

KINETICS OF INTRAMOLECULAR H-BOND FORMATION  
IN MEROCYANINE DYE SOLUTIONS

*A. N. Rubinov, B. A. Bushchuk and A. P. Stupak*

The kinetics of absorption maxima of merocyanine dye in ethanol was investigated by means of picosecond laser photolysis method. A long wavelength shift in the absorption spectrum was observed in 60 psec which can be attributed to specific intermolecular interactions in the solution.

# MEASUREMENT OF FLUORESCENCE DECAY BY TEA uv NITROGEN LASER EXCITATION

By

K. SZÜCS, B. RÁCZ, B. NÉMET, L. KOZMA, I. SÁNTA and M. HILBERT  
Institute of Experimental Physics, Attila József University, Szeged

(Received October 1, 1978)

A simple and inexpensive pulse fluorometer based on transversely excited atmospheric nitrogen (TEA N<sub>2</sub>) laser of 1 ns pulse width is described, and the pulse fluorometric method is discussed. The fluorescence decay times of a series of solutions were measured using this arrangement. Correction for secondary fluorescence is emphasized, if the quantum yield and the overlap of absorption and fluorescence spectra of the compounds are considerable, or the concentration and the thickness of the solutions are large.

## Introduction

Fluorescence decay investigations are important for both molecular luminescence and laser theory [1, 2]. The published decay time values are very different [3—7]. Earlier measurements were performed using phase and modulation fluorometers [5—8]. The disadvantage of these methods is that the decay process cannot be directly observed. Different pulse fluorometers have recently been applied for decay studies using either a single photon counting system with flash pulser [9—11] or a mode-locked laser system [12—17]. With these techniques the decay of the fluorescent solutions are recorded on the screen of an oscilloscope and a teletype, and so the decay process can be observed immediately. There are a few results with pulse nitrogen lasers, too [18, 19]. For fluorescence excitation we applied a transversely excited atmospheric nitrogen (TEA N<sub>2</sub>) laser, developed very recently in our institute [20]. In this paper we report the experimental arrangement and our first experiences; to evaluate the sensitivity and the accuracy of the system we measured a series of fluorescence decays.

## Experimental set up

1. *Excitation source*: The pulse of the excitation source (TEA N<sub>2</sub> laser  $\lambda_{ex} = 337$  nm) had a typical output power of approximately 250 kW and a half-width ( $\delta$ ) of 1.0 ns. The photon density near the output was  $3 \cdot 10^{15}$  cm<sup>-3</sup> and the maximum power flux density was about 5 MW/cm<sup>2</sup> without focusing, because of the laser beam geometry,  $3 \times 1$  mm<sup>2</sup>. The beam divergence was  $6 \times 2$  mrad. The repetition

rates were 10, 25 and 50 Hz. The observed laser pulse shape ( $I_p^{obs}(t)$ ) may be fitted well by a gaussian function (Fig. 1):

$$I_p^{cal}(t) = \exp[-(t/0.6)^2]. \quad (1)$$

It has to be taken into account with laser pulse excitation of very high power flux density, that perceptible gain ensues in the observed dye solution already with  $N_1/N_0=0.01$  (where  $N_1$  — the population of the excited,  $N_0$  — the ground states), and this values can be achieved with a power flux density of  $5 \text{ kW/cm}^2$  [2]. To eliminate the amplified spontaneous emission we enlarged the laser beam to  $1 \text{ cm}^2$  and reduced thereby its intensity to one tenth.

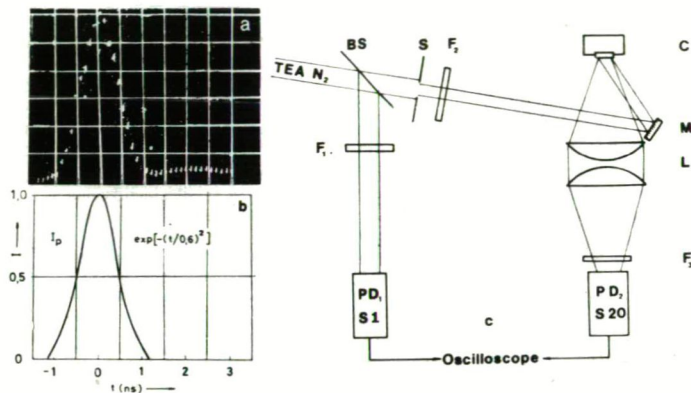


Fig. 1. Oscillogram of the TEA  $N_2$  nitrogen laser pulse —  $I_p^{obs}(t)$  (a). Time scale: 0.5 ns/div. Gaussian curve —  $I_p^{cal}(t) = \exp[-(t/0.6)^2]$  (b). Experimental arrangement for decay measurement (c): PD<sub>1</sub>, PD<sub>2</sub> — photodiodes, F<sub>1</sub>, F<sub>2</sub> — neutral reducing filters, F<sub>3</sub> — GG 18 filter, L — lenses, C — dye cell, M — mirror.

2. *Experimental arrangement*: The laser beam passed the experimental arrangement for the measurement of the fluorescence decay as shown in Fig. 1. The laser light was split into two beams by a quartz beamsplitter (BS). The reflected laser light passed through neutral reducing filters (F<sub>1</sub>) and was monitored by an ITL TF 50 M1 vacuum photodiode (PD<sub>1</sub>), which triggered an oscilloscope. The homogeneous middle part of the unreflected beam, cut by a slit (S) passed through reducing filters (F<sub>2</sub>) and was deflected by an aluminized flat mirror (M) to the dye cell (C). We applied "front"-surface geometry for excitation and observation of the solutions, which were in a cylindrical cuvette. The thickness of the sample ( $d$ ) was 0.200, 0.100 and 0.050 cm, and so the optical density of the solutions were less than 0.5 at the excitation wavelength ( $\lambda_{ex}$ ) ( $\alpha = k(\lambda_{ex}) \cdot d$ ) and less than 3.0 at the maximum of the absorption spectra ( $\gamma_{max} = k_{max}(\lambda) \cdot d$ ) (Table I). The emitted light (the total spectrum) was focused with two lenses (L) onto the ITL vacuum coaxial photodiode (HSD 1850 type, PD<sub>2</sub>). This photodiode was chosen because of its short rise time (0.1 ns). A GG 18 filter was applied for filtering out the scattered laser light (F<sub>3</sub>). We connected the photodiodes both to a real time oscilloscope (S7—10) and a sampling one (S7—8),

with an overall time resolution of 0.4 and 0.2 ns, respectively. For recording we photographed the screen of the oscilloscopes, 3000 shots with S7—10 (25 Hz, 2 min) and 50—300 shots with S7—8.

### Materials

To test our system we choosed perylene, quinine bisulphate and 9-amino-acridine, decay time of which are all well known; the measurements were relatively simply, well reproducible, and easily evaluable [5—7]. In addition we also studied the decay of a few dyes: rhodamine 6G (Rh 6G), fluorescein (Fl), rose bengal, rhodamine B (Rh B), acridine orange, acridine yellow and 7-diethylamino-4-methylcoumarin (7-Dea-4-MC). The solvents were ethanol (EtOH), methanol (MeOH), benzene, 1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, and 0.1N NaOH in water. The concentrations were 10<sup>-4</sup> M/l or less in every case. We decreased the concentration of the solutions and the cuvette thickness to the lowest value possible.

### Evaluation method

To determine  $G(t)$ , the fluorescence response function of any molecular system is the aim of decay time measurements [21]. The observed intensity-time function of the laser pulse is  $I_P^{obs}(t)$ , the instrumental response function to the exciting light pulse. The observed decay (by the same detector)  $I_F^{obs}(t)$ , the response function of the luminescing molecular system, is modified by both the detector and the optical pumping, *i.e.* what we can record on the photographs is the *convolute* of the excitation shape with the emission decay [21], [22]:

$$I_F^{obs}(t) = \int_0^t I_P^{obs}(t')G(t-t')dt' \quad (2)$$

The evaluation method, *i.e.* the calculation of the decay time  $\tau$  from the decay data, was different according to relation of the exciting light profile —  $I_P^{obs}(t)$  to  $I_F^{obs}(t)$  [16]. If we investigate decays with first-order kinetics (*i.e.*  $I_F^{obs}(t)$  may be written by a single-exponential function:

$$G_F^{cal}(t) = I_{F0} \cdot \exp[-(t/\tau)], \quad (3)$$

where the  $\tau$  is the decay time and  $I_{F0}$  is the initial light intensity) we can classify the experimental decay data, and thus the evaluation method, on the basis of the  $\delta/\tau$  ratio and/or of the form of the  $\ln I_F^{obs}(t)$  function:

1) The decay times can be determined by a *least-square fit* for long-lived emission, when  $\delta/\tau < 0.5$ .

a) If the points of  $\ln I_F^{obs}(t)$  *vs.*  $t$ , represented in diagram give a straight line from the maximum of  $I_F^{obs}(t)$ , the decay is called *undistorted*. In this case we can calculate the  $\tau$ -value from the slope of the straight line. We get undistorted decay if  $\delta/\tau < 0.1$ . We observed such a decay function with quinine bisulphate in 1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Fig. 2a).

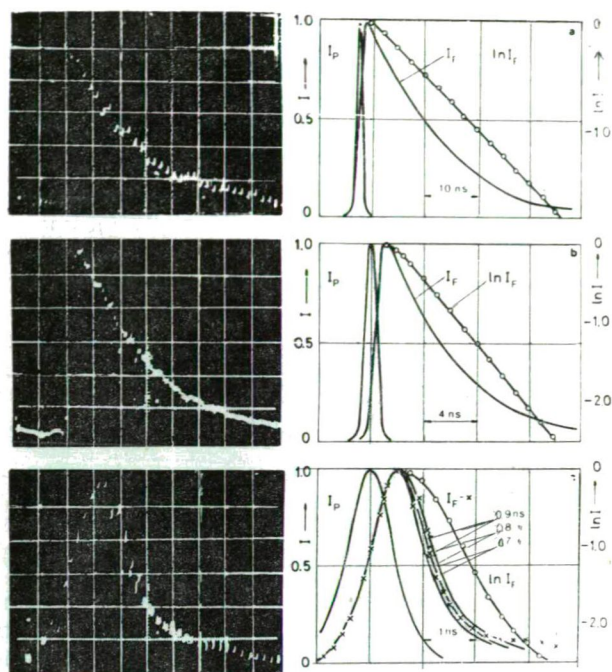


Fig. 2. Observed decay "curves" —  $I_F^{\text{obs}}(t)$  (left side) and their evaluation diagrams (right side).  $I_p$  — observed laser pulse,  $I_f$  — observed decay curve of compounds. a —  $10^{-4}$  M/l quinine bisulphate in 1N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , b —  $10^{-4}$  M/l perylene in benzene, c —  $10^{-4}$  M/l rose bengal in ethanol; the curves are convolutes of the calculated excitation shape ( $I_F^{\text{cal}}(t)$ ) with the single-exponential emission decay functions of  $\tau = 0.7, 0.8, 0.9$  ns values

b) If the decay is more rapid than in the former case, the  $\ln I_F^{\text{obs}}(t)$  vs.  $t$  plot gives straight line only at that part of the plot where effect of excitation can be neglected. We calculated the  $\tau$ -value only from these data points. This decay is called *partially distorted*, and is typically present when  $0.1 < \delta/\tau < 0.5$ . Fig. 2b shows the decay profile of perylene in benzene.

In these two cases we determined  $\tau$  not only geometrically from the figures, but by a least-squares fit of  $I_F^{\text{obs}}(t)$  vs.  $t$  to an exponential curve by means of a computer program, too.

2) When  $\ln I_F^{\text{obs}}(t)$  is not a straight line at all, *i.e.* for short-lived emission ( $0.5 < \delta/\tau < 2$ ), the previous procedures cannot be applied. This is the case of the *totally distorted* decay; we received such decay with rose bengal in ethanol (Fig. 2c). To process the decay data a convolute- and compare procedure was employed using the following equation:

$$I_F^{\text{cal}}(t) = \int_0^t I_p^{\text{cal}}(t') G_F^{\text{cal}}(t-t') dt' \quad (4)$$

We calculated the convolutions changing the value of  $\tau$  from 0.1 ns to 2.0 ns, in 0.01 ns steps. We compared the normalized  $I_F^{obs}(t)$  plot with the series of calculated  $I_F^{cal}(t)$  simulations and derived the  $\tau$ -value by visual superposition of the projected oscillograph upon a computer plot. This is a simple *iterative convolution method* [18, 23].

### Results and discussion

We examined first the influence the power flux density ( $F$ ) of the laser pulse on the measured decay data with  $1 \cdot 10^{-4}$  M/l Rh 6G. There was no change in decay when  $F$  was less than  $10 \text{ kW/cm}^2$ , but the decay time decreased with increasing  $F$ .

Several decay time results obtained under different experimental circumstances are summarized in Table I indicating the name of the fluorescing compound and its solvent, the concentration ( $c$ ), the cuvette thickness ( $d$ ), the optical density of the solution at excitation wavelength ( $\alpha = k(\lambda_{ex}) \cdot d$ ), the absorption maximum ( $\gamma_{max} = k_{max}(\lambda) \cdot d$ ), and the absolute quantum yield ( $\eta$ ). In column  $\tau_{ph}^{cor}$  the experimental values obtained with a phase fluorometer in our institute are given (these values were corrected for secondary fluorescence [8, 25]). The  $\tau_p^{obs}$  values are our experimental results without correction and in the last column we have collected the decay data from the literature.

For discussion we divide Table I into three parts, to the first part of which those substances belong (1—4 in Table I) which are proposed as fluorescence standard [7], and they are thus suitable to evaluate the accuracy of the system. Quinine bisulphate in 1N sulphuric acid is a stable solution under prolonged irradiation and there is a very small overlap between the absorption and fluorescence spectra. Perylene and 9-aminoacridine have a high quantum yield near 1.0, but there is a partial overlap between their absorption and emission spectra. Rose bengal has a very little  $\eta$  ( $< 0.1$ ). Table I indicates that our experimental data are in good agreement with the literature data.

Fluorescein and rhodamine 6G belong to the second group of Table I. They are the most popular dyes for both molecular luminescence and dye laser studies. There is a large overlap between their absorption and fluorescence spectra, the fluorescence quantum yields are not far from 1.0. The obtained decay data were smaller (the difference was more than 1.0 ns), when the thickness was decreased from 2.00 mm to 0.50 mm ( $10^{-4}$  M/l). There was a similarly significant decrease in observed time ( $\sim 1.5$  ns with F1, and  $\sim 2.2$  ns with Rh 6G) when the dye concentrations were lowered from  $10^{-4}$  M/l to  $5 \cdot 10^{-6}$  M/l. These data can be considered as indication of strong *self-absorption* and *secondary* fluorescence, an effect which increases the duration of the observed decay [8, 13, 17, 24, 25]. It is very likely that the large deviation in literature data obtained in different experimental circumstance without correction for secondary fluorescence can be attributed to this effect.

Budó *et al.* [24] have treated mathematically the effect of self-absorption and secondary fluorescence on the fluorescence decay time, and derived formula for phase fluorometers. A simpler form of the mentioned correction for secondary fluorescence was given in [25], and we applied this method to correct the observed data. The calculated decay times were  $\sim 4.2$  ns (Rh 6G) and  $\sim 4.0$  ns (F1). These were higher than those reported in [8, 25]. Our experimental circumstances

Table I

	Name of compounds	c (M) Solvent	d (mm)	$\alpha$	$\gamma_{\max}$	$\eta$	$\tau_{\text{ph}}^{\text{cor}}$	$\tau_{\text{p}}^{\text{obs}}$	Literature
1	Quinine bisulphate	$10^{-4}$ 1NH <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2.00 0.50	0.40 0.10	2.55 0.64	0.54 [7]	20.2	20.5±0.5	20.1 [3] 19.4 [6] [7]
2	Perylene	$10^{-4}$ Benzene	2.00 0.50	0.05 0.01	1.88 0.47	0.89 [7]	3.5	5.0±0.2	4.79 [5] 5.02 [6] [7] 4.9 [3]
3	9-aminoacridine	$10^{-4}$ EtOH	2.00 0.50			0.99 [7]	14.2 14.2	15.5±0.5	13.9 [5] 15.1 [6] [7]
4	Rose bengal	$10^{-4}$ EtOH	2.00 0.50	0.08 0.02	1.00 0.25	0.3 [3]	0.8	0.8±0.1	0.93 [15]
5	Rhodamine 6G MeOH	$10^{-4}$	2.00 0.50	0.27 0.07	4.70 1.17	1.0 [14]	3.78	6.8±0.3 5.6±0.2	6.8 [13] 6.7 [16] 4.8 [14]
		$2 \cdot 10^{-5}$	2.00 0.50	0.05 0.01	0.94 0.24	1.0 [14]	3.78	5.1±0.2 4.7±0.2	4.1 [15] 6.0 [13] 3.1 5.8 [18][14]
		$5 \cdot 10^{-6}$	2.00 0.50	0.01	0.24 0.06	1.0 [14]	3.78	4.6±0.2	3.1 [14] 4.1 [15]
6	Fluorescein 0.01 N NaOH H <sub>2</sub> O	$10^{-4}$	2.00 0.50	0.24 0.06	3.88 0.97	0.93 [6]	3.1	5.8±0.2 4.7±0.2	4.5 [18] 6.8 [12] 7.0 6.8 [12]
		$2 \cdot 10^{-5}$	2.00 0.50	0.05 0.01	0.78 0.19	0.93 [6]	3.1	4.8±0.2	
		$5 \cdot 10^{-6}$	2.00	0.01	0.19	0.93 [6]	3.1	4.4±0.1	4.02 [5] 4.62 [5]
7	Rhodamine B	$10^{-4}$ EtOH	2.00 0.50	0.20 0.05	2.20 0.55	0.97 [5]	2.54	3.0±0.2	2.9 [15] 3.2 [3] 3.2 2.3 [10] [18]
8	7-Dea-4-MeC	$10^{-4}$ EtOH	2.00	0.40	1.60		2.14	3.6±0.15	
9	Acridine yellow	$10^{-4}$ EtOH	2.00	0.02	0.80		4.20	6.0±0.2	5.1 [3]
10	Acridine orange	$10^{-4}$ EtOH	2.00	0.03	0.64			3.0±0.2	4.7 [18]



for excitation and observation are a little different from that of the phase modulation technique, and for this reason very likely a modified correction will be needed for us. The application of these corrections in our evaluation procedure requires further studies. We hope to report these results in a forthcoming paper.

The third part of Table I contains decay times of further dye solutions.

In conclusion, we believe that the simplicity of fluorescence decay time measurements using TEA N<sub>2</sub> pulses recommends itself as a routine method.

\* \* \*

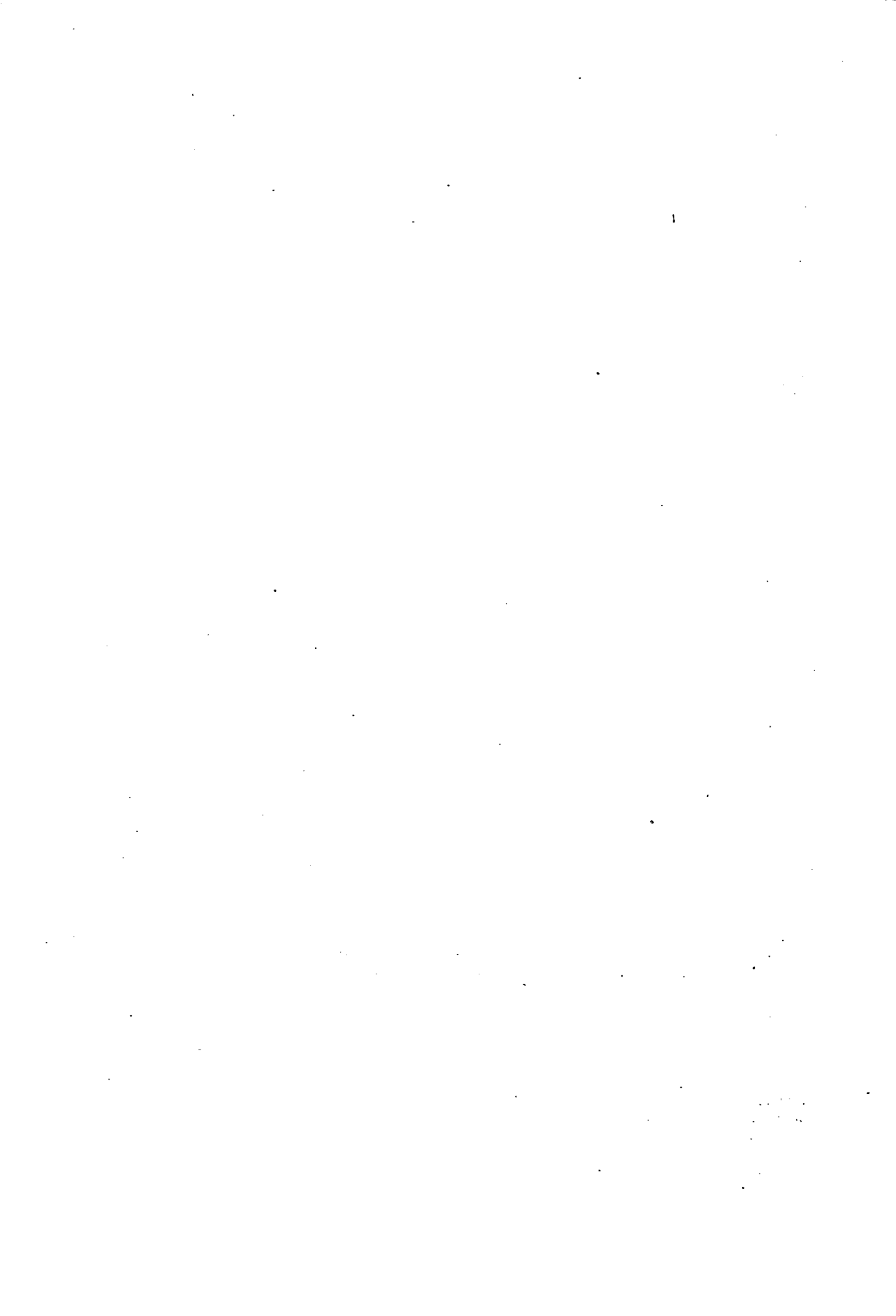
#### References

- [1] Birks, J. B.: *Photophysics of Aromatic Molecules* (Wiley—Interscience, London 1970).
- [2] Schäfer, F. P.: *Dye Laser* (Springer—Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1973).
- [3] Berlman, I. B.: *Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules* (Academic Press, New York, London, 2nd edition, 1971).
- [4] Landolt—Börnstein: *Group II, vol. 3, Luminescence of Organic Substances* (Springer—Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1967).
- [5] Strickler, S. J., R. A. Berg: *J. Chem. Phys.* **37**, 814 (1962).
- [6] Ware, W. R., B. A. Baldwin: *J. Chem. Phys.* **40**, 1703 (1964).
- [7] Birks, J. B.: *J. Res. Nat. Bur. Stand. — A. Phys. Chem.* **80A**, 389 (1976).
- [8] Gáti, L.: *Acta Phys. et Chem. Szeged* **15**, 5 (1969); Gáti, L.: *Candidate Dissertation* (Szeged, 1968).
- [9] Knight, A. E. W., B. K. Selinger: *Aust. J. Chem.* **26**, 1 (1973).
- [10] Harting, P. R., K. Sauer, C. C. Lo, B. Leskovar: *Rev. Sci. Instrum.* **47**, (1976).
- [11] Stadelman, H. R.: *J. Lumin.* **3**, 143 (1970).
- [12] Mack, M. E.: *J. Appl. Phys.* **39**, 2483 (1968).
- [13] Cirkel, H.—J. Ringwiesli, L. F. P. Schäfer: *Z. physik. Chem. Neue Folge* **81**, 158 (1972).
- [14] Alfano, R. R., S. L. Shapiro, W. Yu: *Opt. Commun.* **7**, 191 (1973).
- [15] Mourou, G., M. M. Malley: *Opt. Commun.* **11**, 282 (1974).
- [16] Harris, J. M., F. E. Lytle: *Rev. Sci. Instrum.* **48**, 1469 (1977).
- [17] Selinger, K. A., J. T. Falnes, T. Sikkeland: *J. Phys. Chem.* **81**, 1960 (1977).
- [18] Kashnow, R. A., J. A. Sousa: *J. Appl. Phys.* **42**, 2128 (1971).
- [19] Theiss, F.—J., J. Weber: *Opt. Commun.* **12**, 368 (1974).
- [20] Sánta, I., B. Rácz, L. Kozma, B. Németh: *Acta Phys. et Chem. Szeged* **24**, 395 (1978).
- [21] Ware, W. R., L. J. Doemeny, T. L. Nemzek: *J. Phys. Chem.* **77**, 2038 (1973).
- [22] McKinnon, A. E., A. G. Szabó, D. R. Miller: *J. Phys. Chem.* **81**, 1564 (1977).
- [23] Grinvald, A., I. Z. Steinberg: *Anal. Biochem.* **59**, 583 (1974).
- [24] Budó, A., I. Ketskeméty: *J. Chem. Phys.* **25**, 595 (1956); *Acta Phys. Hung.* **7**, 207 (1957); Budó, A., J. Dombi, L. Szöllösy: *Acta Phys. et Chem. Szeged* **2**, 18 (1956); Ketskeméty, I., J. Dombi, R. Horvai, J. Hevesi, L. Kozma: *Acta Phys. et Chem. Szeged* **7**, 17 (1961).
- [25] Budó, A., L. Szalay: *Z. Naturforsch.* **18a**, 90 (1963); Gáti, L., I. Szalma: *Acta Phys. et Chem. Szeged* **14**, 3 (1968).

#### ИЗМЕРЕНИЕ ВРЕМЕНИ ЗАТУХАНИЯ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ, ВОЗБУЖДЕННОЙ «uv TEA N<sub>2</sub>» ЛАЗЕРОМ

К. Сюч, Б. Рау, Б. Немет, Л. Козма, И. Шанта и М. Хилберт

Описан простой и недорогой флуорометр, применяющий азотный лазер возбужденный поперечным разрядом в УФ области при давлении 760 торр (uv TEA N<sub>2</sub>), время импульсов этого лазера 1 нсек, и разъяснена пульсо-флуорометрическая методика. Этим аппаратом измерено время затухания флуоресценции серии растворов. Необходимо ввести коррекцию на вторичную флуоресценцию, когда квантовый выход большой и спектр поглощения значительно покрыт спектром флуоресценции соединений, или когда концентрация и толщина растворов тоже большие.



# INVESTIGATIONS OF uv TEA N<sub>2</sub> LASERS, BASED ON CERAMIC CAPACITORS

By

B. NÉMET, I. SÁNTA, L. KOZMA and B. RÁCZ  
Institute of Experimental Physics, Attila József University, Szeged

(Received October 1, 1978)

Transversely excited atmospheric nitrogen (TEA N<sub>2</sub>) lasers with different length utilizing a "double" Blumlein-circuit, based on ceramic capacitors, and switched by spark gap were investigated. It has been shown that for optimum laser output not only the charging voltage, the repetition and the gas flow rate, but the separation and the angle of the laser electrodes has to be also taken into account. An attempt was made to determine the optimal conditions and the limit of the miniaturization with a given geometrical set up and electrical excitation.

## *Introduction*

To make simple, miniaturized and compact pulse laser designs it has recently been practicable to utilize transversely excited atmospheric nitrogen (TEA N<sub>2</sub>) lasers ( $\lambda = 337$  nm) [1—3]. The pulse power of these lasers is several hundred kW and the half-width of the pulses are about nanosecond or subnanosecond [4—6]. Of the possible applications it is enough to mention the TEA N<sub>2</sub> laser pumped tunable dye lasers which have subnanosecond impulses without the mode-locking technique.

We reported in a previous paper [7] on our preliminary experiments concerning mainly the TEA N<sub>2</sub> laser with flat-plate Blumlein-circuit. These investigations revealed that finding the optimum working conditions for TEA N<sub>2</sub> lasers is a complex problem. The output pulse energy ( $E$ ) and shape depend not only on the charging voltage ( $U$ ) and the repetition rate ( $f$ ), but also depend on the gas flow rate, the separation ( $d$ ), and the angle ( $\varphi$ ) of the laser electrodes [2—4], and the position of the spark gap, too. The first design with flat-plate transmission line was improved by applying discrete ceramic capacitors. In this paper we describe in details the results obtained with three different TEA N<sub>2</sub> lasers (varying the length) utilizing a "double" Blumlein-circuit, based on ceramic capacitors and switched by a triggered spark gap.

## *Experimental arrangements*

The electric exciting transmission line was a "double" Blumlein-type circuit (*i.e.* parallel connection of two Blumlein-circuit) based on barium titanate capacitors (KVI—12, 1 nF, 32 mm diam.  $\times$  12 mm).

In Fig. 1 the cross-section (a), the top view (b), and the circuit diagram (c) of our design built from  $4 \times 3$  capacitors are shown, respectively. For longer desings  $4 \times 5$  and  $4 \times 8$  capacitors were applied. The length of the electrodes of the three lasers was 11.5, 19, and 30 cm, respectively with an effective length of the discharging spaces ( $l_{\text{eff}}$ ) of 10, 17, and 28 cm. The laser electrodes (1) were made of 4 mm thick copper plates with circular profile (of 3 mm radius) and the remained edges were rounded off with 1 mm radius. The tips of the electrodes had a Rogowski-profile. The left electrode in Fig. 1 was fixed, while the right electrode was adjustable by two micrometers (3). The capacitors (2) were soldered on both sides of the electrodes and the outer terminals were connected with a flexible copper foil. The laser electrodes were closed between two fixed plexi glass plates (4). The nitrogen gas inlet (6) was either through the top plexi glass plate, or from side across the movable electrode (which was at ground potential), and so the gas flowed longitudinally forward and backward between the electrodes.

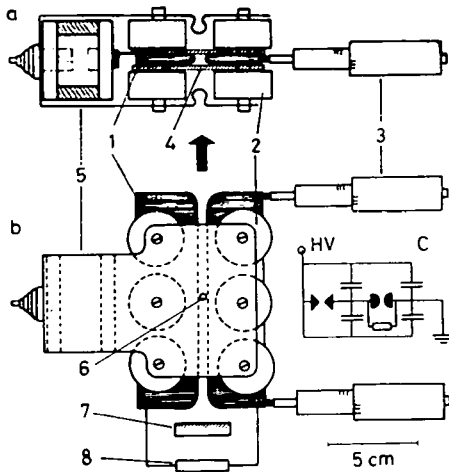


Fig. 1. Cross-section (a), top view (b), and circuit diagram (c) of TEA  $N_2$  laser with  $4 \times 3$  barium titanate capacitors in "double" Blumlein-circuit. 1 — pair of laser electrodes, 2 — capacitors, 3 — micrometers, 4 — plexi glass insulation, 5 — spark gap, 6 — gas inlet, 7 — flat mirror, 8 — resistor.

The Blumlein-circuit of our TEA  $N_2$  lasers were switched by a triggered spark gap (5), in which the ignition electrode was in the middle of one of the main electrodes. The distance between the end of the discharging space and the 1st surface-aluminized flat mirror (7) was 3 cm. Our measuring set up was the same as published earlier [7].

### Results and discussion

The importance of the setting of the laser electrodes to achieve optimum laser operation received little attention [3—6]. The present investigations were mainly focused onto the influence of spacing (we will use the following notations:  $d_f$ -rear,  $d_f$ -front electrode spacing) and angle of the laser electrodes on the laser pulse energy, the average power ( $P_a$ ) and the pulse shape. We consider first those results which were obtained with a given angle between the electrode-pair ( $d_f = d_r + 0.10$  mm) changing the total electrode separation (Fig. 2). (The flow rate of the nitrogen gas was at the minimum what was needed; the charging voltage was 14 kV with every experiments.)

As seen in Fig. 2 the optimum spacing of the electrodes with every laser is the same, 3.4—3.5 mm. If the difference from the optimum separation was  $\pm 0.4$  mm (this corresponded to 10—15% of the absolute spacing) the pulse energy was only the half of the maximum value 0.03, 0.08, and 0.2 mJ, respectively.

In Fig. 3a the dependence of the energy/pulse and the average power on  $d_f$ , with  $d_r=3.40$  mm, is shown.  $E$  and  $P_a$  exhibited maximum if the laser electrode spacing was slightly larger at the front, than at the mirror (rear) end. If we plot the energy data (normalized to maximum values) versus  $\varphi$  (Fig. 3b), the half-width of  $E(\varphi)$  became larger and larger by shortening the laser channel. The divergence of the output beam is determined by the geometry of the discharging space: if only a back-reflector was applied, the divergence of the radiation increased with decreasing  $l_{\text{eff}}$  ( $\sim 6, \sim 12, \sim 20$  mrad).

We also investigated the influence of the charging voltage on  $E$ , with an electrode separation of  $d_r=3.40$  mm and  $d_f=d_r+0.10$  mm, and with optimum gas flow rate in the case of each arrangement (Fig. 4a). In Fig. 4b the experimental data as a function of the effective length are shown. Fitting curves to the points of every voltage value and extrapolating to the  $l_{\text{eff}}$  axis, we can obtain the laser threshold from the point intersection and, thus, the limit of the size reduction in the case of every applied geometrical set up and electric exciting transmission line. According to Fig. 4b a TEA N<sub>2</sub> laser channel of 4–5 cm length could be built by applying higher charging voltages (14.5–15 kV). However, it may be a disadvan-

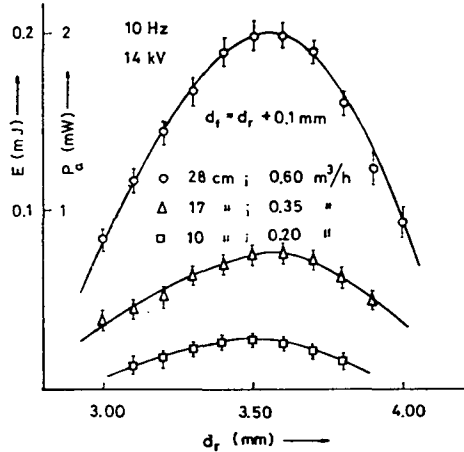


Fig. 2. Output energy/pulse ( $E$ ) and average power ( $P_a$ ) versus rear ( $d_r$ ) electrode separation with different effective length ( $\circ$  — 28,  $\Delta$  — 17,  $\square$  — 10 cm).  $d_f=d_r+0.10$  mm,  $f=10$  Hz,  $U=14$  kV and optimum gas flow.

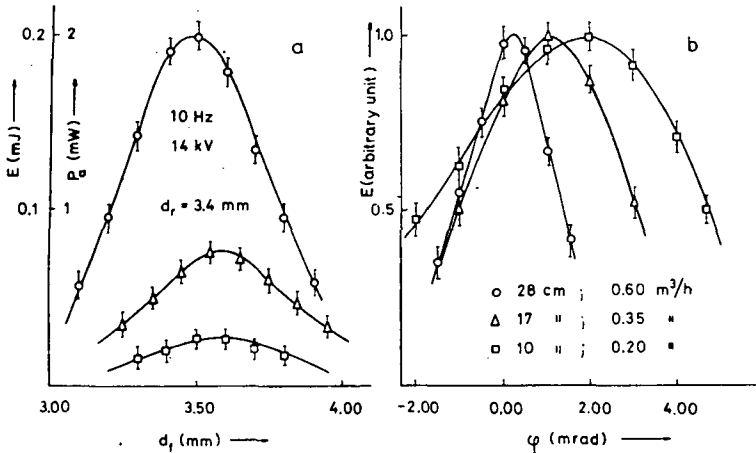


Fig. 3. Output energy/pulse ( $E$ ) and average power ( $P_a$ ) versus front ( $d_f$ ) electrode separation (a) and/or angle ( $\varphi$ ) between the pair of electrodes (b), respectively with several effective length ( $\circ$  — 28,  $\square$  — 17,  $\Delta$  — 10 cm).  $d_r=3.4$  mm,  $f=10$  Hz,  $U=14$  kV and optimum gas flow

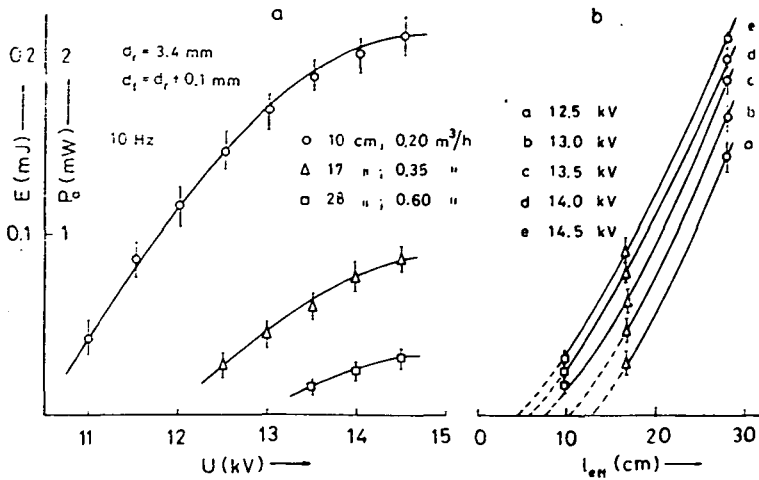


Fig. 4. Influence of charging voltage ( $U$ ) (a), and the effective length ( $l_{eff}$ ) (b), on the output energy ( $E$ ) or average power ( $P_a$ ).  $\circ$  — 28,  $\Delta$  — 17,  $\square$  — 10 cm;  $d_r = 3.4$  mm,  $d_i = d_r + 0.10$  mm,  $f = 10$  Hz and optimum gas flow.

tage of this short laser channel that the optimum laser action can be obtained at relatively large electrode separation (3.4 mm), too, what means further increase of divergence.

The influence of the flow velocity ( $dV/dt$ ) of the nitrogen gas stream (technical grade, purity 98%) on  $E$  or  $P_a$  is shown in Fig. 5. The output energy/pulse exhibited saturation with increasing flow rate in the case of every design. The needed quantity of nitrogen parallely increased with the length of the laser channel. These values were  $\sim 0.2$ ,  $\sim 0.4$ , and  $\sim 0.6$  m<sup>3</sup>/h increasing the effective length.

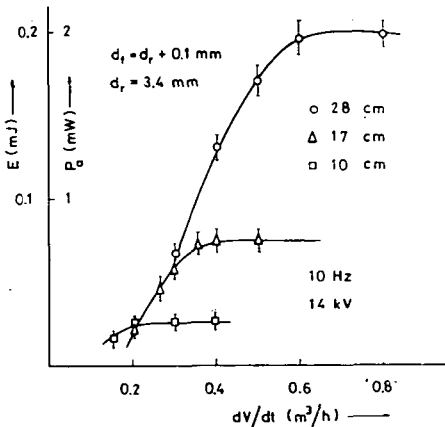


Fig. 5. Output energy/pulse ( $E$ ) or average power ( $P_a$ ) versus the flow rate ( $dV/dt$ ) of nitrogen gas with several effective length ( $\circ$  — 28,  $\Delta$  — 17,  $\square$  — 10 cm).  $d_r = 3.4$  mm,  $d_i = d_r + 0.10$  mm,  $f = 10$  Hz,  $U = 14$  kV.

The laser pulses were gaussian and their halfwidth were 0.7, 0.9, and 1.2 ns, respectively.

Further developments of TEA N<sub>2</sub> lasers with ceramic capacitors (and flat-plate also) transmission line can be achieved by considering the following new possibilities:

— Significant decrease of divergence and increase in output power may be realized applying an output coupler with short (5 cm) laser channel [3].

— [1] reported that with increasing discharge length the pulse energy does not

increase linearly, but in fact, it becomes constant above 40 cm. Whereas [8] reported a linear increase in  $E$  with the discharge length, till 60 cm. According to our experience it is not worth building longer TEA N<sub>2</sub> laser channels than 30—35 cm. If higher output energy is necessary, the coupling and synchronization of two TEA N<sub>2</sub> lasers, as described in [9], may provide the solution.

In conclusion, this preliminary work on TEA N<sub>2</sub> lasers based on ceramic capacitors demonstrates that the energy/pulse of these designs is the same as it is at TEA N<sub>2</sub> lasers with flat-plate Blumlein-circuit, but the sizes of the former lasers are smaller. So it is possible to develop a simple, versatile and easily movable uv pulse laser which may be applied both in laboratory or in the common practice.

\* \* \*

The authors gratefully acknowledge the encouraging interest of Professor. I. KETSKEMÉTY in this work.

#### References

- [1] *Salzmann, H., H. Strohwald*: Opt. Commun. **12**, 370 (1976).
- [2] *Patel, B. S.*: Rev. Sci. Instrum. **49**, 1361 (1978).
- [3] *von Bergmann, H. M., A. J. Penderis*: J. Phys. E.: Sci. Instrum. **10**, 602 (1977).
- [4] *Bergmann, E. E.*: Appl Phys. Lett. **28**, 84 (1976).  
*Bergmann, E. E.*: Rev. Sci. Instrum. **48**, 545 (1977).
- [5] *Strohwald, H., H. Salzmann*: Appl. Phys. Lett. **28**, 273 (1976).
- [6] *Hasson, V., H. M. von Bergmann, D. Preussler*: Appl. Phys. Lett. **28**, 17 (1976).
- [7] *Sánta, I., B. Rácz, L. Kozma, B. Német*: Acta Phys. et Chem. Szeged **24**, 395 (1978).
- [8] *von Bergmann, H. M., V. Hasson, J. Brink*: J. Appl. Phys. **47**, 4532 (1976).
- [9] *Bergmann, E. E.*: Appl. Phys. Lett. **31**, 661 (1977).

#### ИССЛЕДОВАНИЯ «uv TEA N<sub>2</sub>» ЛАЗЕРОВ ПОСТРОЕННЫХ ИЗ КЕРАМИЧЕСКИХ КОНДЕНСАТОРОВ

*Б. Немет, И. Шанта., Л. Козма и Б. Рац*

Исследовались несколько азотных лазеров различной длины, возбуждённых поперечным разрядом в УФ области при давлении 760 торр (uv TEA N<sub>2</sub>), работающих «двойным», построенным из керамических конденсаторов, контуром Блумлеина, с управляемым разрядниковым включателем. Показано, что необходимо принимать во внимание не только напряжение, частоту повторения импульсов и количество азота для оптимальной интенсивности и стабилизации лазера, но расстояние и угол между лазерными электродами тоже. Установлены оптимальные условия и предел уменьшения при данных геометрических параметрах установки и электрического возбуждения.





# THE DIELECTRIC BEHAVIOR OF SOME POLAR SUBSTANCES IN THE REGION OF PHASE TRANSFORMATION

By

N. DULIĆ and L. HORVÁTH

Technical High School, Subotica, Yugoslavia

(Received October 20, 1978)

In this article we report the results of measurements of dielectric constants of some polar substances over a wide temperature range with a specific reference to the phase transformation. Substances which we investigated are: 1,2 dichloroethane, chlorobenzene, benzyl alcohol and benzaldehyde. The experiments were made in the temperature range from 40 °C to -180 °C and included beside the liquid also the solid state of these substances.

## *The experimental method*

The dielectric constant was investigated by measuring the capacity of a condenser, platinum plates of which were in direct contact with the examined substances. The capacity of the condenser in the air was about 1.5 pF. The measuring cells were made of Pyrex-glass, locked up with a teflon stopper, which served as the carrier of the condenser. The volume of the measuring cell was about 2 cm<sup>3</sup>.

We calibrated the measuring condenser at 20 °C with substances as recommended in the references [1-3]. At the determination of dielectric constants we applied the method of contact-measuring condenser [2, 4]. The temperature was measured with a copper-constantan thermocouple.

Corrections for the effects of thermo-deformation and other parameters were applied at the final form of the results. These corrections were based on the performance of the measuring cell, with air as dielectric medium, in the temperature interval in which the measurements were performed.

The capacity and the conductivity were determined with the aid of an impedance bridge, Wayne-Kerr B 331 Mk II Autobalance Precision Bridge, at the frequency 1591.55 Hz ( $\omega=10^4$  Rads/s). Capacity measurements could be done from 100 aF to 1 F and from 10 kS to 1 pS in seven ranges. This equipment made possible the elimination of parasitic capacity and resistance resulting in high reproducibility and precision.

Under -80 °C we used the "Materialprüfkammer" type VMT II from Vötsch. In order to decrease the temperature oscillations and the temperature gradient in the measuring cell, we put it in a copper thermostat which weighted about 1 kg (Fig. 1). The thermal oscillations were in this cell under 0.2 °C.

We determined the temperature dependence of the density of the substances down to the freezing point and its change at the transition into solid state. Volume

changes were measured in a narrow quartz tube of 40 cm length by an optical length meter with a discrimination of  $10^{-3}$  mm.

The substances were of p.a. quality, or puriss. Before application they were purified with a molecular sieve FLUKA AG "Molekularsieb 3Å" and by vacuum fraction distillation. For measurements we always used the middle fraction. The physical constants applied were taken from references [5, 6].

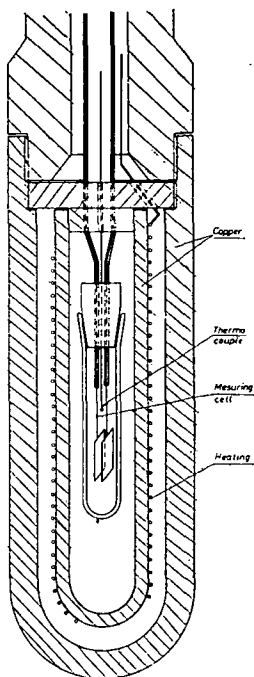


Fig. 1. The measuring cell

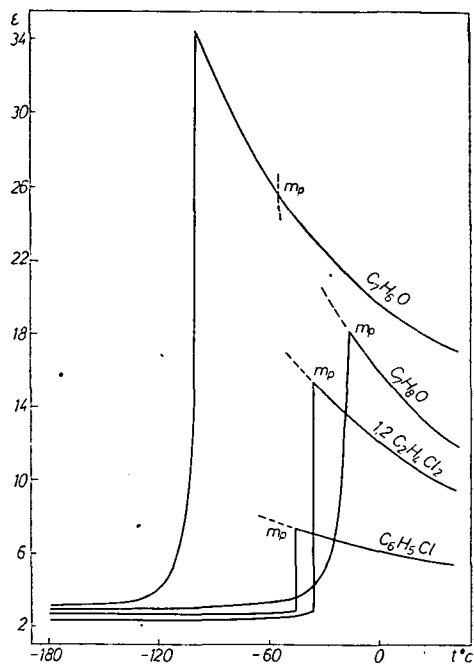


Fig. 2. The variation of the dielectric constant with temperature  $t$

### Results

The analytical expressions for the dielectric constant versus temperature in certain temperature range were obtained from the experimental data by the least square method. These expressions were used by the determination of dielectric constants at the temperatures which are given on Fig. 2. and diagrammatically illustrated on Table I. standard deviation of the results in the liquid phase was less than 0.1%, while in solid state about 0.8%. The higher dispersion in solid state was due to thermal deformation of the measuring cell. The analytical expressions for the dielectric constant and the density in liquids, as well as the volume change at freezing are, as follows:

Table I  
Dielectric constants as a function of temperature.

t °C	ε				t °C	ε			
	1,2 dichlor- etane	Chlorbenzene	Benzylalcohol	Benzaldehyde		1,2 di- chlor-etane	Chlor- benzene	Benzyl- alcohol	Benzaldehyde
40.0	9.559	5.338	12.01	17.13	-45.3	—	2.80	—	—
30.0	10.091	5.512	12.83	17.67	-50.0	2.49	2.75	3.41	24.83
20.0	10.671	5.693	13.73	18.25	-55.6	—	—	—	25.64
10.0	11.308	5.886	14.74	18.80	-60.0	2.46	2.72	3.27	26.32
0.0	12.014	6.093	15.87	19.60	-80.0	2.44	2.69	3.16	29.89
-10.0	12.799	6.317	17.15	20.04	-100.0	2.42	2.68	3.07	34.34
-15.3	—	—	17.90	—	-101.3	—	—	—	34.67
-20.0	13.674	6.562	11.90	21.31	-120.0	2.40	2.67	3.01	4.08
-30.0	14.649	6.831	4.92	22.34	-131.0	2.39	—	—	—
-35.9	15.276	—	—	—	-131.0	2.36	—	—	—
-35.9	2.74	—	—	—	-140.0	2.34	2.67	2.97	3.30
-40.0	2.59	7.127	3.76	23.50	-160.0	2.33	2.67	2.95	3.18
-45.3	—	7.296	—	—	-180.0	2.33	2.67	2.94	3.13

a) 1,2 Dichloroethane ( $C_2H_4Cl_2$ )

$$\begin{aligned}\varepsilon &= 12.014 - 7.438 \cdot 10^2 t + 3.956 \cdot 10^{-4} t^2 - 1.760 \cdot 10^{-6} t^3, \\ V/V_0 &= 1.0000 + 1.124 \cdot 10^{-3} t + 1.11 \cdot 10^{-6} t^2, \\ &-40^\circ C \leq t \leq 40^\circ C; \quad \Delta V/V_t = -1.84\%.\end{aligned}$$

b) Chlorobenzene ( $C_6H_5Cl$ )

$$\begin{aligned}\varepsilon &= 6.0929 - 2.151 \cdot 10^{-2} t + 8.739 \cdot 10^{-4} t^2 - 5.332 \cdot 10^{-7} t^3, \\ V/V_0 &= 1.0000 + 9.56 \cdot 10^{-4} t + 1.92 \cdot 10^{-6} t^2, \\ &-50^\circ C = t \leq 40^\circ C; \quad \Delta V/V_t = 2.44\%.\end{aligned}$$

c) Benzyl alcohol ( $C_7H_8O$ )

$$\begin{aligned}\varepsilon &= 15.87 - 1.202 \cdot 10^{-1} t + 7.407 \cdot 10^{-4} t^2 - 3.704 \cdot 10^{-6} t^3, \\ V/V_0 &= 1.0000 + 7.36 \cdot 10^{-4} t + 8.60 \cdot 10^{-7} t^2, \\ &-30^\circ C \leq t \leq 40^\circ C; \quad \Delta V/V_t = -3.73\%.\end{aligned}$$

d) Benzaldehyde ( $C_7H_6O$ )

$$\begin{aligned}\varepsilon &= 19.60 - 7.527 \cdot 10^{-2} t + 4.482 \cdot 10^{-4} t^2 - 2.736 \cdot 10^{-6} t^3, \\ V/V_0 &= 1.0000 + 7.82 \cdot 10^{-4} t + 1.50 \cdot 10^{-6} t^2, \\ &-70^\circ C \leq t \leq 40^\circ C,\end{aligned}$$

where  $V$  is the difference of the volume in liquid and solid state, and  $V_0$  is the volume of the liquid phase at the freezing point.

### Discussion

The dielectric behavior is closely related to the rotation of dipoles, therefore the registration of changes may give us important information about the structure of liquids as well as solids [7—10]. As seen in Fig. 2 the dielectric constant in the substances increased with decreasing temperature down to the freezing point. This behavior may be explained by the effect of temperature on the orientation of dipoles, the molecular interaction, and the change of density. According to the Kirkwood—Fröhlich theory [11, 12] of polarization of polar dielectrics, the dielectric constant is given by the expression

$$\varepsilon - \varepsilon_\infty = \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon + \varepsilon_\infty} \cdot \frac{4\pi qN}{3MkT} \cdot \left( \frac{\varepsilon_\infty + 2}{\varepsilon} \right)^2 \mu^2 \cdot g \quad (1)$$

so that the effect of density and temperature on the orientation of dipoles is given directly; while the effect of temperature on the molecular interaction is given by the correlation factor  $g$ . It originates from the interaction of polar molecules with their surroundings. The forces of interaction differ according to their origin and intensity, although they are mainly forces of short range. These result in different types

of associations which contribute to the actual increase or decrease of the dipole moment.  $g$  may be calculated theoretically from the expression

$$g = 1 + Z \cdot \overline{\cos \gamma} \quad (2)$$

where  $Z$  is the number of molecules in the direct surrounding of a given dipole,  $\overline{\cos \gamma}$  is the average value of the  $\cos$  angle between adjacent dipoles [11]. The determination of  $g$  through Eq. (2) is uncertain, therefore, it will be rather determined from the experimental data applying Eq. (1). For calculations we used  $\epsilon_{\infty} \sim n^2$ , which means a certain approximation. The results of our calculations are given in Fig. 3.

a) *1,2 Dichloroethane*: A relatively small value and a little increase in the correlation factor with decreasing temperature indicates an association which does not affect significantly the dielectric constant, and shows a tendency towards the parallel orientation of the dipoles. After freezing, the dielectric constant abruptly drops to a small value which decreases very slowly to  $-131^{\circ}\text{C}$ . From these data we conclude that 1,2 dichloroethane in solid state may exhibit a small probability of orientational polarization which completely disappears at the above mentioned temperature. The change of dielectric constant beyond this temperature is the result of changes in density.

b) *Chlorobenzene*: The correlation factor is smaller than 1, which shows an association towards the antiparallel orientation and practically doesn't change. The dielectric constant in solid state changes only as a result of changes in density, which means that there is no orientational polarization.

c) *Benzyl alcohol*: The value of the correlation factor is relatively high and it increases with decreasing temperature which is probably due to formation of association of parallelly oriented dipoles. They are bound by a hydrogen bridge, which is broken at higher temperature. The dielectric constant decreases gradually in solid state and only under  $-160^{\circ}\text{C}$  becomes proportional to the change in density. This may be explained by the existence of orientational polarization even after freezing which is probably due to the alcohol group.

d) *Benzaldehyde*: The change in the dielectric constant is mainly due to the effect of temperature on the orientation of dipoles and changes density, since the correlation factor does not change. At the freezing of the liquid, the orientational polarization does not cease and at about  $-101^{\circ}\text{C}$  the dielectric constant drops abruptly, which is the result of the partial freezing of the dipoles. The orientational polarization does not disappear even at  $-180^{\circ}\text{C}$  and probably originates from the aldehyde group.

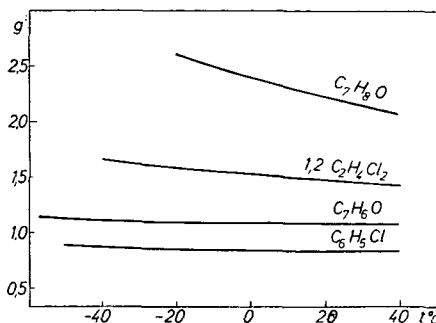


Fig. 3. Correlation factor  $g$  as a function of temperature  $t$

## References

- [1] Mecke, R., R. Jockle, G. Klingenberg: *Z. Elektrochem.* **66**, 239 (1962).
- [2] Nagy, B. S.: *Dielektrometria (Műszaki Könyvkiadó, Budapest 1970)*.
- [3] Factory instructions for callibration Multi — Dekameter DK 06 (1965).
- [4] Сынев, А. Я., С. Д. Ременко: *Заводская лаб.* **30**, 1141 (1964).
- [5] McClellan, A. L.: *Tables of Experimental Dipole Moments* (W. H. Freeman and Company, San Francisco—London (1963).
- [6] *Landolt—Börnstein: Zahlenwerte und Funktionen* (Springer-Verlag, Berlin — Göttingen — Heidelberg 1964).
- [7] White, A. H., W. S. Bishop: *J. Chem. Phys.* **62**, 8 (1940).
- [8] Crowe, R. W., C. P. Smyth: *J. Chem. Phys.* **73**, 5406 (1951).
- [9] White, A. H., B. S. Biggs, S. D. Morgan: *J. Chem. Phys.* **62**, 16 (1940).
- [10] Mansingh, K., A. Mansingh: *J. Chem. Phys.* **44**, 1590 (1966).
- [11] Fröhlich, H.: *Theory of Dielectrics*, Clarendon Press, Oxford 1968.
- [12] Bordewijk, P.: *Physica*, **69**, 422 (1973).

ДИЕЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ОБЛАСТИ  
ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

Н. Дулич и Л. Хорват

В данной работе сообщаются результаты измерений диэлектрической константы некоторых полярных соединений в широкой температурной области, имея в виду перемену исследованных веществ. Исследованные соединения: 1,2 дихлорэтан, хлорбензол, бензиловый спирт и бензальдегид. Наши исследования мы проводили в температурном интервале от 40 °С до 180 °С, который охватывает как жидкое, так и твёрдое состояния этих соединений.

# ABSORPTIONS- UND FLUORESZENZVERHALTEN KATIONISCHER FARBSTOFFE IN FESTEN SCHICHTEN AUS POLYVINYLALKOHOL

Von

J. MARX

VEB Filmfabrik Wolfen, Fotochemisches Kombinat, DDR-444 Wolfen

und

K. SCHILLER

Technische Hochschule „Carl Schorlemer“, Leuna-Merseburg, Sektion Chemie

(Eingegangen am 7. Juni 1978)

Es wird das Absorptions- und Fluoreszenzverhalten einiger kationischer Farbstoffe in festen Schichten aus Polyvinylalkohol untersucht. Dabei stellt sich heraus, daß die Absorption bathochrom, die Fluoreszenz hypsochrom gegenüber vergleichbaren flüssigen Lösungen verschoben ist. Dies wird mit einer Bindung der Farbstoffe an das Polymere und gehemmter Schwingungsrelaxation im angeregten Zustand erklärt.

## Einleitung

Das gegenüber in flüssigen Lösungen oft abweichende photochemische Verhalten von Farbstoffen in festen Polymermatrizen ist in zunehmendem Maße Gegenstand intensiver Untersuchungen [1, 2]. Reaktionen, die über Stoßmechanismen ablaufen, sind in festen Schichten polymerer Matrizen stark gehemmt [3]. Speziell Singulettprozesse sind wegen der kurzen Lebensdauer des angeregten Zustands und damit der kleinen Diffusionswege schwer möglich.

Durch Energieübertragung auf Molekülpaare können ohne Beteiligung von Diffusionsprozessen Reaktionen ermöglicht werden. Diese Energiewanderung ist ein quantenchemisches Resonanzphänomen, daß durch einen Parameter, den kritischen Radius  $R_0$ , charakterisiert wird [4]. Dieser läßt sich nach FÖRSTER [5] aus den Überlappungsintegralen der Absorptions- und Fluoreszenzspektren ermitteln. Auf eine Berechnung und Anwendung derselben ist an anderer Stelle eingegangen worden [6], hier sollen die spezifischen Eigenheiten des Absorptions- und Fluoreszenzverhaltens einer Anzahl kationischer Farbstoffe in festen Schichten aus Polyvinylalkohol beschrieben und diskutiert werden.

## Experimentelles und Schlußfolgerungen

Als Bindemittel ist Polyvinylalkohol (PVA) 55/02, hergestellt durch saure Verseifung aus Polyvinylacetat, verwendet worden [7]. In einem 353K — Wasserbad werden 10% ige wäßrige Lösungen hergestellt (pH=3 bis 4). Durch Verdünnen mit wäßrigen Farbstofflösungen entstehen 7,5%ige Begußlösungen, von denen 5 ml

auf Glasplatten der Größe  $6 \cdot 9 \text{ cm}^2$  vergossen werden. Nach einer Trockenzeit von 12 bis 16 Stunden an der Luft bei 293 K erhält man transparente Matrices mit einer durchschnittlichen Schichtdicke von  $(0,006 \pm 0,0005) \text{ cm}$ . Der Restwassergehalt beläuft sich auf etwa 5%.

Vergleicht man die Lage der Absorptionsmaxima in Wasser bei starker Verdünnung (identisch mit denen in Ethanol) und in PVA—Matrix, dann stellt man fest, daß in Polyvinylalkohol eine Rotverschiebung um 200 bis  $500 \text{ cm}^{-1}$  (4 bis 12 nm) auftritt<sup>1)</sup>. Diese Verschiebung erfolgt nach VITAGLIANO [8] und JOUSSOT—DUBIEN [9] durch Bindung des Farbstoffes an das Polymere. Als reaktive Zentren im Polyvinylalkohol, die eine Bindung mit dem Farbstoff eingehen können, kann man die Karboxylgruppen bezeichnen, die herstellungsbedingt endständig an den Polymerketten hängen<sup>2)</sup>. Diese bathochrome Verschiebung ergibt sich auch schon bei Zugabe von PVA in eine wäßrige Lösung, siehe Abb. 1.

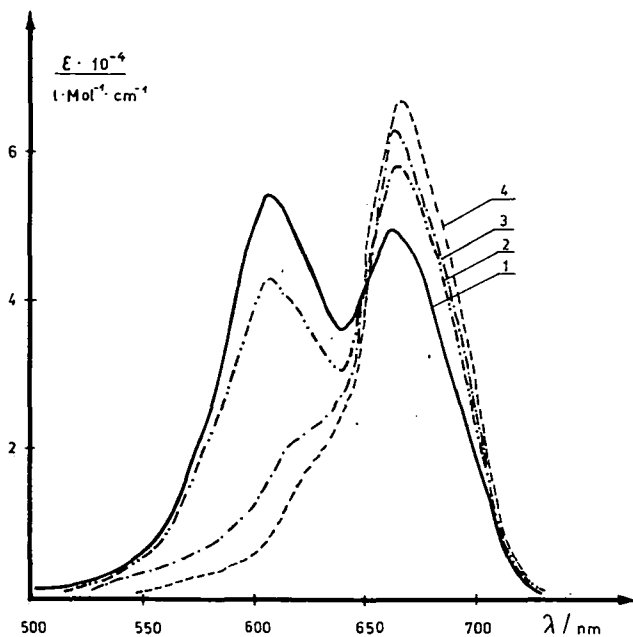


Abb. 1. Absorptionsspektrum von Methyleneblau in Wasser, wäßriger Polyvinylalkohollösung und Festen Polyvinylalkoholschicht.

1. —  $1,1 \cdot 10^{-4} \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$  in Wasser
2. - - -  $1,1 \cdot 10^{-4} \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$  in Wasser + 0,5% PVA
3. - · - ·  $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$  in Wasser
4. · · · ·  $1,0 \cdot 10^{-9} \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$  in PVA Matrix

<sup>1)</sup> Die Absorptionsspektren wurden an einem Specord UV—VIS (Carl Zeiss Jena), die Emissionen an einem Fica — Spektralfluorimeter (Bausch & Lomb) in korrigierter Form aufgenommen.

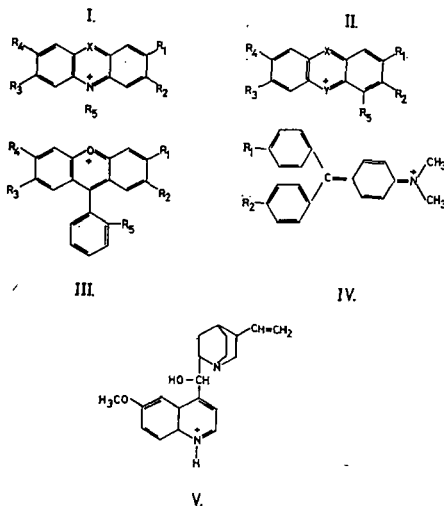
<sup>2)</sup> Bei einem PVA — Molekulargewicht von ca. 70000 g/Mol ist die Anzahl endständiger Karboxylgruppen mit ca.  $2,1 \cdot 10^{-7} \text{ Mol/cm}^2$  größer als die in eine Matrix eingebrachte Farbstoffmenge von maximal  $1 \cdot 10^{-7} \text{ Mol/cm}^2$ . Es ist also immer ein Überschuß an reaktiven Zentren vorhanden.



Tabelle I

## Strukturen der vermessenen Farbstoffe

Nr.	Farbstoff	Struktur	X	Y	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>
1	Acridingelb	I	C		CH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	H
2	Acridinorange	I	C		H	NMe <sub>2</sub>	NMe <sub>2</sub>	H	H
3	Acridflavin	I	C		H	NH <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>	H	H
4	Phenosafranin	I	N		H	NH <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
5	Safranin T	I	N		CH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
6	Methylenblau	II	N	S	H	NMe <sub>2</sub>	NMe <sub>2</sub>	H	H
7	Thionin	II	N	S	H	NH <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>	H	H
8	Toluidinblau	II	N	S	CH <sub>3</sub>	NMe <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>	H	CH <sub>3</sub>
9	Acridinrot	II	C	O	H	NHMe	NHMe	H	H
10	Pyronin B	II	C	O	H	NEt <sub>2</sub>	NEt <sub>2</sub>	H	H
11	Pyronin G	II	C	O	H	NMe <sub>2</sub>	NMe <sub>2</sub>	H	H
12	Rhodamin B	III			NMe <sub>2</sub>	H	H	NMe <sub>2</sub>	COOH
13	Rhodamin 6G	III			NHEt	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	NHM	COOMe
14	Kristallviolett	IV			NMe <sub>2</sub>	NMe <sub>2</sub>			
15	Malachitgrün	IV			NMe <sub>2</sub>	H			
16	Methylviolett	IV			NMe <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>			
17	Chininsulfat	V							



Noch gravierender unterscheiden sich die Fluoreszenzmaxima der untersuchten Farbstoffe (Tabelle I), wie Tabelle II deutlich zeigt.

Man erkennt, daß sich die meisten Farbstoffe durch eine hypsochrome Verschiebung der Fluoreszenz auszeichnen. Nur sehr langwellig absorbierende Farbstoffe, wie Methylenblau, Toluidinblau und Thionin, zeigen keine solche Veränderung siehe Abb. 2.

Die Verschiebung der Fluoreszenz zu kürzeren Wellenlängen kann nach KAWSKI [16] damit erklärt werden, daß die Relaxationszeiten  $\tau_R$ , die in das unterste Schwin-

Tabelle II

Absorptions- und Fluoreszenzmaxima einer Reihe kationischer Farbstoffe in Ethanol und festen Schichten aus Polyvinylalkohol

Nr.	$\bar{\nu}_{\max}^a/\text{cm}^{-1}$ Ethanol	$\bar{\nu}_{\max}^e/\text{cm}^{-1}$ Ethanol	$\bar{\nu}_{\max}^a/\text{cm}^{-1}$ PVA	$\bar{\nu}_{\max}^e/\text{cm}^{-1}$ PVA
1	23980	19460 [10]	23150	21645
2	20200	17760	20000	19010
3		19340 [12]	21100	20830
4	19010		18700	17620
5		16390 [15]	18410	17580
6	13080	14815 <sup>3)</sup> 14925 [13, 14]	14970	14620
7	16580	15980 <sup>3)</sup> 16100 <sup>a)</sup> [13]	16340	15800
8		15080 <sup>3)</sup>	15550	14970
9		16610 [11]	17800	17410
10		16695 [10]	17820	17540
11			18600	17730
12	17990	16100 [10]	17770	17010
13	19010	16750 [10]	18660	17640
14	16860		16700 <sup>b)</sup>	15720 <sup>b)</sup>
15	16210		16100 <sup>b)</sup>	15030 <sup>b)</sup>
16			16600 <sup>b)</sup>	15750 <sup>b)</sup>
17		21690 <sup>a)</sup> [30]	28985	23810

a) in 0,1n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

b) unter Zusatz von 15% Polyäthylenglycol 400 zur Menge an PVA.

<sup>3)</sup> Für die Aufnahme der Fluoreszenzspektren von Thionin, Toluidinblau und Methylenblau in Ethanol geht unser Dank an Herrn Dr. G. Hauke, Friedrich-Schiller—Universität Jena. Die Genauigkeit dieser Messungen beträgt  $\pm 1$  nm.

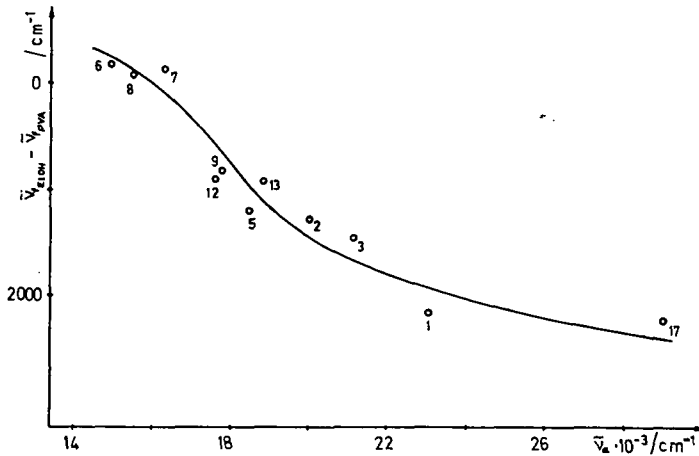


Abb. 2. Differenzen in den Fluoreszenzmaxima kationischer Farbstoffe in Ethanol und fester PVA—Matrix in Abhängigkeit von den Absorptionsmaxima der Farbstoffe

gungsniveau des ersten angeregten Singulettzustands führen, medienabhängig sind. Drei Möglichkeiten des Verhältnisses der Schwingungsrelaxationszeiten  $\tau_R$  zu den Fluoreszenzabklingdauern  $\tau_f$  sind in Betracht zu ziehen,  $\tau_R \ll \tau_f$ ,  $\tau_R \approx \tau_f$ ,  $\tau_R \gg \tau_f$ . Die entsprechende Darstellung als Energieniveaudiagramm beinhaltet Abb. 3. Die Absorptionsvorgänge führen von den Gleichgewichtsniveaus der Grundzustände in die Franck—Condon—Niveaus der angeregten Zustände. In der Regel liegen die Relaxationszeiten im Bereich von  $10^{-12}$  bis  $10^{-10}$  Sekunden, sind also viel kleiner als die Fluoreszenzabklingdauern. Es kommt zur anomalen Stokes'schen Rotverschiebung (Abb. 3A). In PVA-Schichten muß die Schwingungsrelaxation offenbar gehemmt sein. EVVA [17] bezeichnet Polyvinylalkohol auch als ein Polymeres des starren Typs, d. h. man kommt in den Bereich  $\tau_R \approx \tau_f$  (Abb. 3B). Die hypsochrome Verschiebung der Fluoreszenz ist also eine Folge der Hemmungen der Relaxations-schwingungen. KOZMA [18] unterstützt das durch Messungen der Emissionen von Erythrosin in PVA, PENZKOFER [19] findet an Rhodaminfarbstoffen eine Zunahme der Relaxationszeiten in Lösungsmitteln mit steigender Viskosität. In Übereinstimmung damit können Messungen von BAKHSHIEV [20], herangezogen werden, der die Temperaturabhängigkeit der Lage des Fluoreszenzmaximums von 4-Aminophthalimid ermittelte. Ein Temperaturrückgang, verbunden mit einer Verlangsamung der Molekülschwingungen, führt ebenfalls zu einer Blauverschiebung der Fluoreszenz.

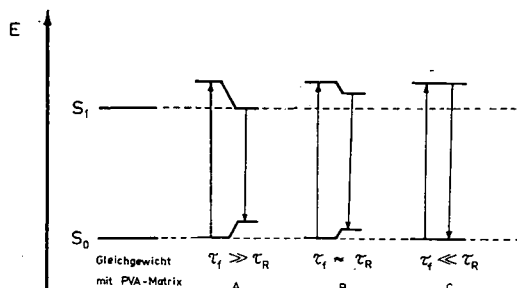


Abb. 3. Energieniveaudiagramm zur Darstellung der Absorption und Fluoreszenz eines Moleküls für die verschiedenen Beziehungen zwischen Fluoreszenzlebensdauer und Schwingungsrelaxation

Aus Tabelle II ist aber auch ersichtlich, daß nicht alle Farbstoffe dieser Erklärung genügen. Thionin, Toluidinblau und Methylenblau zeigen den konträren Effekt, eine Verlagerung der Fluoreszenzmaxima ins Bathochrome.

Es fällt auf, daß die Differenzen zwischen Absorptions- und Fluoreszenzmaxima aller untersuchten Farbstoffe annähernd konstant sind, sie liegen im Bereich von 20 bis 30 nm. Das läßt auf eine weitestgehend ähnliche Art des Vorliegens der Farbstoffe in der Matrix schließen. Die Ursache des erwähnten Abweichens der blauen Farbstoffe ist im Ausbleiben der anomalen Stokes'schen Rotverschiebung in Lösung zu suchen. Die größere Wahrscheinlichkeit von 0—0-Übergängen und die geringeren Unterschiede der Dipolmomente im  $S_0$ - und  $S_1$ -Zustand sind dafür verantwortlich [21].

Das ist wegen der geringen Anregungsenergie und starken  $\pi$ -Elektronendelokalisation typisch für sehr langwelliges Licht absorbierende Farbstoffe.

Es kann also prinzipiell festgehalten werden, daß mit Ausnahme der drei im Spektralbereich von 600 bis 700 nm absorbierenden Farbstoffe, sich alle hier untersuchten durch eine hypsochrome Verschiebung der Fluoreszenz auszeichnen. Eine Hemmung der thermischen Desaktivierungsmöglichkeiten wird dafür als Ursache angenommen.

Dies wird auch durch Messungen von MÜLLER [22] unterstützt, der in Poly-

vinylalkohol die Fluoreszenzmaxima einiger Farbstoffe (Acriflavin, Acridinorange, Thionin, Chininsulfat) in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmte. Erhitzt man die Matrices in Richtung Glaspunkt, so geht die Stärke der hypsochromen Verschiebung zurück, die beim Abkühlen dann reversibel wieder auftritt. Ähnlich wirkt die Zugabe von Weichmachern.

Eine Erhöhung der Fluoreszenzquantenausbeuten in festen PVA-Schichten gegenüber denen in vergleichbar polaren Lösungen spricht ebenfalls dafür [23].

Da bekannt ist, daß in Lösung die thermische Desaktivierung des  $S_1$ -Zustands, der hier gehemmt wird, gegenüber dem ersten Triplettniveau  $10^3$  bis  $10^4$  mal schneller vonstatten geht, daß aber die Elektronenübertragung aus dem Singulettzustand zehnmal schneller verläuft als aus dem  $T_1$ -Niveau [24], werden in festen Schichten aus Polyvinylalkohol Singulettprozesse wahrscheinlicher.

Abschließend kann gesagt werden, daß durch eine Verlangsamung der thermischen Desaktivierungsprozesse in einem festen Polymeren, verbunden mit einer Zunahme der Fluoreszenzquantenausbeuten und der Größe der Überlappungsintegrale durch bathochrome Verschiebung der Absorption und hypsochrome Verschiebung der Fluoreszenz, die Wahrscheinlichkeit der Übertragung von Singulettenergie zunimmt<sup>4</sup>. Die absorbierte Anregungsenergie ist damit einer größeren Anzahl von Molekülen zugänglich, die Reaktionswahrscheinlichkeit aus dem Singulettzustand nimmt zu.

#### Literatur

- [1] Bentley, P. J. F. McKellar, G. O. Phillips: Rev. Progr. Color. Relat. Top. 5, 33 (1974).
- [2] Egerton, G. S., J. F. McKellar, A. G. Morgan: J. S. D. C. 86, 79, 242 (1970), 87, 223, 268 (1971).
- [3] Marx, J.: Dissertation, Technische Hochschule Leuna—Merseburg 1977.
- [4] Förster, Th.: Naturwiss. 33, 166 (1946).
- [5] Förster, Th.: Ann. Phys. 2, 55 (1948).
- [6] Marx, J., K. Schiller: J. Signal AM, 7, 51 (1979)
- [7] Handbuch Plaste und Elaste aus Schkopau; Chemisches Kombinat BUNA 1972.
- [8] Vitagliano, V.: Chem. Biol. Applic. Relax. Spectrom.; D. Reidel Publ. Comp., Dordrecht—Holland 1975, S. 437.
- [9] Jousot—Dubien, J., R. Lesclaux: Israel J. Chem. 8, 181 (1970).
- [10] Maeda, M., Y. Miyazoe: Japan J. Appl. Phys. 11, 692 (1972).
- [11] Drexhage, K. H.: Top. Appl. Phys. 1, 144 (1973).
- [12] Furumoto, H. W., H. L. Cecon: IEEE J. Quantum Electr. 6, 262 (1970).
- [13] Schmillen, A., R. Legler: in Landolt—Börnstein Bd. 3, Lumineszenz organ. Substanzen, Springer-Verlag Berlin—Heidelberg—New York 1967.
- [14] Singhal, G. S., E. Rabinovitch, J. Hevesi, V. Srinivasan: Photochem. Photobiol. 11, 531 (1970).
- [15] Kotzubanov, V. D., Yu. V. Naboikin, L. A. Ogurtseva, A. P. Podgorny, F. S. Pokrarskaya: Opt. i Spektrosk. 25, 727 (1968).
- [16] Kawski, A.: Chimia 28, 715 (1974).
- [17] Ewa, F.: Symposium Photochemie, Merseburg, Dez. 1976.
- [18] Kozma, L., B. Nemet, M. Gilbert: Acta Phys. Polon. A 49, 791 (1976).
- [19] Penzkofer, A., W. Falkenstein, W. Kaiser: Chem. Phys. Lett. 44, 82 (1976).
- [20] Bakhshiev, N. G., I. V. Piterskaya: in Proc. of the Intern. Conf. on Luminesc., Budapest 1966, Ed. G. Szigety, Akadémiai Kiadó, Budapest 1966, S. 305

<sup>4</sup>) Die Überlappungsintegrale aus den Absorptions- und Fluoreszenzspektren sind nach FÖRSTER [25] bestimmt worden (ermittelte Werte siehe [6]). Die in die dafür benutzte Beziehung eingehenden Fluoreszenzlebensdauern sind aus spektroskopischen Daten nach STRICKLER und BERG [26] errechnet worden. Sie stimmen mit Messungen derselben in Polyvinylalkohol von KUZMIN [27] und SCHARMANN [28] überein.

- [21] *Lippert, E.*: in 2. intern. Farbensymposium, Elmau 1964, Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1966.
- [22] *Müller, F. W., J. Marx*: unveröffentlichte Ergebnisse
- [23] *Marx, J., K. Schiller*: *Z. Chem.* **18**, 223 (1978).
- [24] *Bonneau, R.*: *Photochem. Photobiol.* **25**, 129 (1977).
- [25] *Förster, Th.*: *Radiat. Res. Suppl.* **2**, 326 (1960).
- [26] *Strickler, S. J., R. A. Berg*: *J. Chem. Phys.* **37**, 814 (1962).
- [27] *Kuzmin, M. G.*: Messung Staatsuniversität Moskau, 1975.
- [28] *Scharmann, A.*: *Z. Naturforsch.* **11a**, 398 (1956).
- [29] *Parker, C. A., W. T. Rees*: *Analyst* **85**, 587 (1960).
- [30] *Parker, C. A.*: *Photoelec. Spectrom. Group Bull.* **13**, 334 (1961).

## ПОГЛОЩАТЕЛЬНЫЕ И ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КАТИОННЫХ КРАСИТЕЛЕЙ В ТВЕРДЫХ ПЛЕНКАХ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

*Й. Маркс и К. Шиллер*

Изучены поглощательные и флуоресцентные свойства нескольких катионных красителей в твердых плёнках поливинилового спирта. Установлено, что поглощение претерпевает батохромный, а флуоресценция гипсохромный сдвиг по сравнению со смещением в растворах в сравнительных условиях. Обнаруженное явление объясняется связыванием красителя с полимером и затрудненной колебательной релаксацией в возбужденном состоянии.



# PHOTOCHEMIE SUBSTITUIERTER CYCLOHEPTATRIENE IV\* FLUORESZENZVERHALTEN MONOARYLSUBSTITUIERTER CYCLOHEPTATRIENE

Von

W. ABRAHAM, CH. CSONGÁR und D. KREYSIG  
Humboldt—Universität, Sektion Chemie, WB Organische  
Chemie, Berlin (DDR)

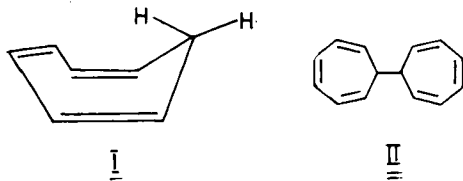
(Eingegangen am 2. Juni 1978)

Es werden die Fluoreszenzspektren von dreizehn 7-arylsubstituierten Cycloheptatrienen diskutiert. Im Unterschied zum angeregten Franck—Condon—Zustand tritt im relaxiertem  $S_1$  — Zustand eine starke elektronische Wechselwirkung zwischen den Teilfluorophoren auf, infolgedessen die isomeren Cycloheptatriene Fluoreszenzmaxima mit ähnlichen Energien haben. Die verhältnismässig kleinen Fluoreszenzquantenausbeuten sind eine Funktion der Anregungsenergie.

Über das photochemische Verhalten substituiertes 1,3,5-Cycloheptatriene wurden bereits zahlreiche qualitative Untersuchungen publiziert [2], detaillierte Vorstellungen über den Mechanismus der an dieser Stoffklasse besonders interessanten sigmatropen Wasserstoffverschiebung wurden jedoch nur selten mitgeteilt, über das Desaktivierungsverhalten der angeregten Zustände, insbesondere das Emissionsverhalten monosubstituierter Cycloheptatriene, finden sich in der verfügbaren Literatur überhaupt keine Angaben.

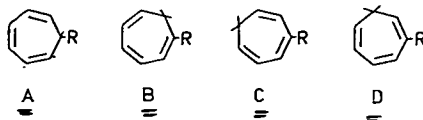
Im Zusammenhang mit unseren Arbeiten über reversible Photoreaktionen an Arylcycloheptatrienen [1,3] wurde das Emissionsverhalten dieser Verbindungen studiert, um Aufschlüsse über die Struktur und gewisse Eigenschaften der reaktiven Zustände zu erhalten.

Die schon von anderen Autoren beobachtete Fluoreszenzunfähigkeit des Cycloheptatriens (I) [4] wurde von uns nach eingehenden Untersuchungen bestätigt und auch für das Bis-2,4,6-cycloheptatrien-yl-1, 1' („Ditropyl“, II) nachgewiesen. Offensichtlich desaktiviert der jeweilige  $S_1$ -Zustand von I bzw. II thermisch, wobei die thermische Isomerisierung der Boot-Struktur (deren Aktivierungsenergie im Falle I 25,2 KJ mol<sup>-1</sup> beträgt [5]), als eine der Ursachen anzunehmen ist.



\* III. Mitteilung [1].

Arylsubstituierte Cycloheptatriene existieren in vier auf die Lage der Doppel-



bindungen im Siebenring bezogenen isomeren Formen **A**, **B**, **C** und **D**. Arylsubstituierte Cycloheptatriene liegen in Form ihrer Isomeren **A** als bichromophore Systeme vor, bestehend aus den Teilchromophoren Cycloheptatrienyl- und Arylrest, die über ein  $sp^3$ -C-Atom verknüpft sind. Erwartungsgemäß ergeben sich die UV-VIS-Spektren dieser Isomeren als Superpositionen der Spektren ihrer jeweiligen Teilchromophore (exemplarisch dargestellt in Abb. 1 und Abb. 2). Damit wird bestä-

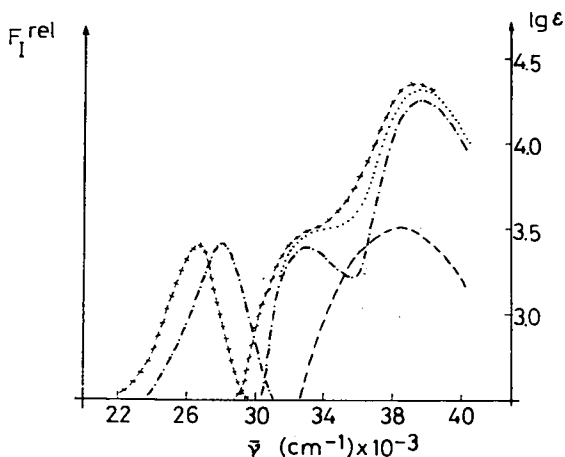


Abb. 1. UV- und Fluoreszenzspektren des 7-(4-Dimethylaminophenyl)-cycloheptatriens **11** und seiner Teilchromophore in Äthanol ——— Cycloheptatrien, - - - - p-Dimethyltoluidin, ... Addition der beiden Komponenten, ××× Cycloheptatrien **11**

tigt, daß die elektronische Wechselwirkung zwischen dem Cycloheptatrien- und Arylchromophor im Gleichgewichtsgrund- bzw. Franck-Condon-Anregungszustand vernachlässigbar klein und UV-VIS-spektroskopisch nicht nachweisbar ist [6].

In den isomeren Formen **B**, **C** und **D** hingegen befinden sich infolge Konjugationserweiterung die Teilchromophoren in elektronischer Wechselwirkung, was sich in entsprechenden habituellen Änderungen ihrer UV-VIS-Spektren niederschlägt [1].

Analoge Unterschiede sollten auch das Emissionsverhalten der Isomeren charakterisieren: Während die jeweiligen Isomeren **A** im wesentlichen die Lumineszenzeigenschaften des teilfluorophoren Arylrestes aufweisen sollten, müßten an den Isomeren **B**, **C** und **D** Fluoreszenzspektren der konjugationserweiterten Systeme registriert werden.



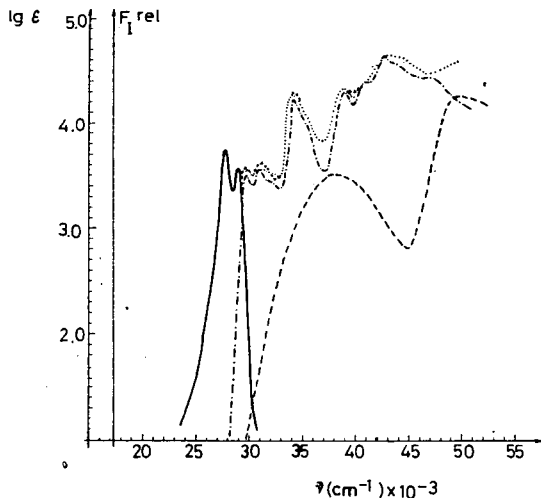


Abb. 2. UV- und Fluoreszenzspektren des 7-(Carbazolyl-9)-cycloheptatriens **4** ——— Cycloheptatrien, -.-.- Carbazol, + + + /... **4** bzw. Addition der Komponenten, —·—·— Fluoreszenz von Carbazol bzw. **4**

Tabelle I

Fluoreszenzmaxima der monosubstituierten Cycloheptatriene in (cm<sup>-1</sup>) sowie die Differenzen zu den Fluoreszenzmaxima der entsprechenden Teilfluorophore in (cm<sup>-1</sup>)  
 Lösungsmittel: Äthanol

Nr.	Verbindung R	Isom.	$\bar{\nu}_f^{\max}$	$\Delta \bar{\nu}_f^{\max}$
1	Phenyl-	A	31850	3361 <sup>+</sup>
2	$\beta$ -Naphthyl-	A	27150, 28450	2800
3	9-Phenanthryl-	A	26050, 27400, 28750	0
4	9-Carbazolyl-	A	27850, 29050	0
5	4-Cl-Phenyl-	A	28700	5430 <sup>+</sup>
6	4-(Cycloheptatrienyl-7)-phenyl-	A	28400	3450
7	4-Me-phenyl-	A	30550	4290 <sup>+</sup>
8	4-MeO-phenyl-	A	28850	4150 <sup>+</sup>
9	4-MeO-phenyl-	B	29850	
10	4-MeO-phenyl-	C	30050	
11	4-Me <sub>2</sub> N-phenyl-	A	26450	1640 <sup>+</sup>
12	4-Me <sub>2</sub> N-phenyl-	B	26400	
13	4-Me <sub>2</sub> N-phenyl-	C	26850	
14	4-Me <sub>2</sub> N-phenyl-	D	26600	
15	4-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> N-phenyl-	A	26500	2318
16	4-O(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> N-phenyl-	A	26750	2110
17	4-H <sub>2</sub> N-phenyl-	A	27150	2480
18	4-Me <sub>2</sub> N-phenyl-/HSO <sub>4</sub> <sup>⊖</sup>	A	26950	

\* in den Haftstellen methylsubstituierte Teilfluorophore

Wie aus Tab. I und der exemplarischen Darstellung der Abb. 1 ersichtlich, fluoreszieren die Isomeren A (mit Ausnahme der Verbindungen 3 und 4, s.u.) jedoch nicht aus dem angeregten Zustand des fluorophoren Arylrestes. Im Unterschied zum angeregten Franck-Condon-Zustand tritt folglich im relaxierten fluoreszenzfähigen  $S_1$ -Zustand eine starke elektronische Wechselwirkung zwischen den über ein  $sp^3$ -C-Atom verknüpften Teilfluorophoren auf. Die jeweils registrierten Fluoreszenzmaxima der Arylcycloheptatriene A sind um den Betrag  $\Delta\bar{\nu}_f$  bathochrom gegenüber denen der entsprechenden Aryl-Teilfluorophore verschoben.

Die Verbindungen 3A und 4A zeigen die ungestörte, im Falle des Phenanthryl-derivates etwas geringer strukturierte Fluoreszenz des Arylsubstituenten. Als Ursache hierfür kann die wechselseitige sterische Hinderung der Teilfluorophore angesehen werden, die auch im relaxierten Fluoreszenz-Zustand die elektronische Wechselwirkung zwischen den Teilsystemen behindert. Gestützt wird diese Interpretation auch durch NMR-Daten, denen zufolge in 3A und 4A die Arylsubstituenten abweichend von allen anderen in Tab. I aufgeführten Verbindungen bereits im Grundzustand eine quasiaxiale Position einnehmen.

Infolge einer beträchtlichen Stokes'schen Verschiebung in den Spektren der Isomeren A (ca.  $5800\text{ cm}^{-1}$  für 11;  $7600\text{ cm}^{-1}$  für 8) ähneln sich die Emissionsspektren der Isomeren A, B, C und D hinsichtlich der energetischen Lage ihrer Fluoreszenzmaxima bzw. werden sogar identisch (8, 9, 10, 11, 12, 13, 14). Die ausgeprägten Unterschiede in den Absorptionsspektren werden somit für die Isomeren A bis D nicht im Fluoreszenzverhalten wiedergespiegelt. Auch in der Abhängigkeit ihrer Fluoreszenzmaxima vom Lösungsmittel (in Abb. 3 dargestellt für 11 und 12) zeigen sie identisches Verhalten.

Die für die Dimethylaminophenylcycloheptatriene 11 bis 14 verstärkte Abhängigkeit der Fluoreszenzenergie vom Lösungsmittel gegenüber der schwachen Sol-

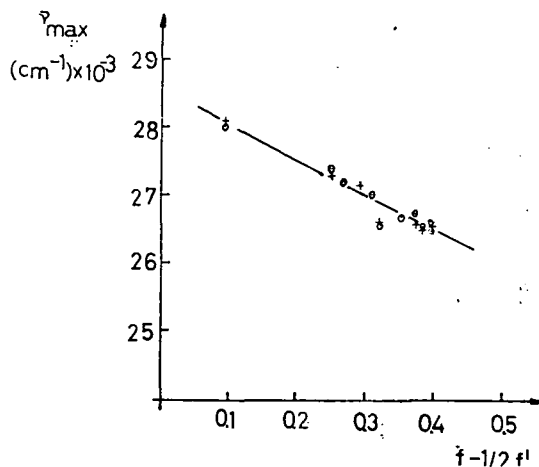


Abb. 3. Abhängigkeit der Fluoreszenzmaxima der Verbindungen 11 und 12 vom Lösungsmittelparameter  $f-1/2f' = \frac{\epsilon-1}{2\epsilon+1} - 1/2 \frac{n^2-1}{2n+1}$ , + = 11, ⊙ = 12

vatochromie der Absorptionsmaxima weist auf eine beträchtlich gestiegene Polarität des relaxierten Anregungszustandes gegenüber dem Franck—Condon—Zustand hin. Die negative Solvatochromie von **12** (Abb. 4) bestätigt, daß der  $S_0$ -Zustand eine höhere Polarität besitzen muß als  $S_1$ -Zustand.

Die Fluoreszenzquantenausbeuten sind relativ klein und exemplarisch in Tabelle II angegeben. Der starke Einfluß des Sauerstoffs auf die Fluoreszenzquantenausbeute im Vergleich zur Lebensdauer der Fluoreszenz der Dimethylaminoderivate [7,] Tab. 2, überschreitet das Ausmaß eines diffusionskontrollierten Prozesses. Dieses Phänomen kann auf die bekannte Fähigkeit des Sauerstoffs, mit Dimethylanilin Stoßkomplexe zu bilden [8], zurückgeführt werden.

Die Fluoreszenzquantenausbeuten der Mehrzahl der in der vorliegenden Arbeit diskutierten Cycloheptatrienderivate sind eine Funktion der Anregungsenergie. So werden beispielsweise im Ergebnis der Anregung energiereicherer Singulettzustände nur jeweils stark verringerte Fluoreszenzintensitäten registriert. In Abb. 5 ist dieser Sachverhalt für das 1-(4-Dimethylamino-phenyl)-cycloheptatrien **12** dargestellt.

Für diese Erscheinung erarbeitete Modellvorstellungen werden zur Zeit experimentell verifiziert und überprüft; die Ergebnisse dieser Arbeiten werden zu einem späteren Zeitpunkt mitgeteilt.

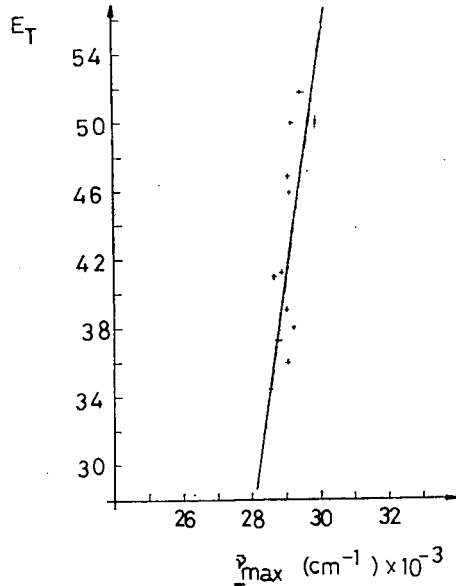


Abb. 4. Abhängigkeit des Absorptionsmaximums des Cycloheptatriens **12** vom Lösungsmittel

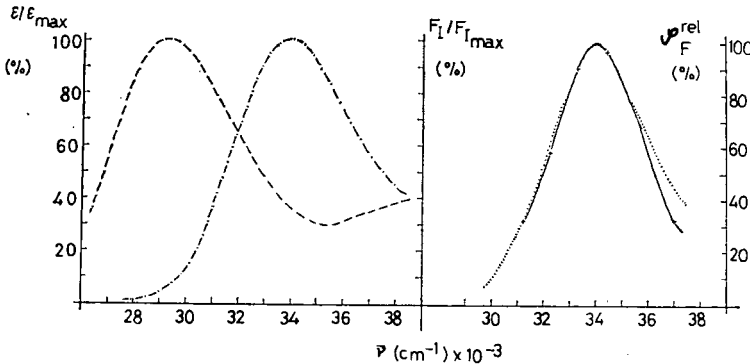


Abb. 5. Absorptions- und Fluoreszenzspektrum des 1-(4-Dimethylamino-phenyl)-cycloheptatriens **12** und Abhängigkeit der Fluoreszenzquantenausbeute von der Anregungsenergie.

— — — Absorption, — · — Fluoreszenzanregungsspektrum, ...  $\varphi = f(\lambda_{exc.})$   
 + + + gegen Fluoreszenzstandards gemessene Fluoreszenzquantenausbeuten.

Tabelle II

Fluoreszenzquantenausbeuten ausgewählter Verbindungen bei der Anregungswellenlänge  $\lambda_{exc.} = 310 \text{ nm}$  sowie die Abklingzeiten der Fluoreszenz [6]

Verb.	$\varphi_f$		$\varphi_f^{an} / \varphi_f^{ae*}$	$\tau_f^{ae}$ (nsec)*
	Äthanol	<i>n</i> -Hexan		
11	$6 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	3.3	$\approx 1$
12	$2 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-3}$	2.4	$\approx 3$
13	$8 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	2.0	$\approx 4$

\* Lösungsmittel: *n*-Heptan.

### Experimenteller Teil

Die Fluoreszenz- und Fluoreszenzanregungsspektren wurden mit Fluorimetern der Firma HITACHI—PERKIN—ELMER (MPF—2A bzw. MPF—44A) bzw. dem Fluorimeter FICA 55 MK II aufgenommen. Die Korrektur der mit dem MPF—2A registrierten Spektren wurde mit Werten, die nach einem modifizierten „in-line“ Verfahren gewonnen wurden [9], vorgenommen.

Die direkte Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeuten wurde gegen Diphenylanthracen und Chininsulfat als Standard vorgenommen. Alle Anregungsspektren wurden an Lösungen gemessen, deren maximale Extinktion  $\leq 0,1$  war. Mit Hilfe der freeze-pump-Technik sind die angegebenen Untersuchungslösungen von Sauerstoff befreit worden.

#### Darstellung der Verbindungen

Der größte Teil der arylsubstituierten Cycloheptatriene stand aus früheren Untersuchungen zur Verfügung [1] (Verbindung 1 sowie 7 bis 18).

#### 7-( $\beta$ -Naphthyl)-cycloheptatrien (2)

Synthese analog [10]. Zur Reinigung wird aus *n*-Hexan umkristallisiert, gelbliche Kristalle,  $F_p = 363 \text{ K}$ .

NMR ( $\delta$ ): 2,8 (T) 1H, C<sub>7</sub>; 5,45 (M) 2H, C<sub>1</sub> und C<sub>6</sub>; UV  $\lambda_{max} = 317 \text{ nm}$  (*n*-Hexan).

#### 7-(Phenanthryl-9)-cycloheptatrien (3)

Zu einer Grignardlösung aus 19,5 g 9-Bromphenanthren und 2,25 g Mg in 200 ml Diäthyläther und 200 ml Benzol werden bei Raumtemperatur 10 g 7-Methoxycycloheptatrien in 10 ml Diäthyläther getropft. Nach Zerlegen des Grignardproduktes mit 2n NH<sub>4</sub>Cl-Lösung und Aufnahme in Diäthyläther erhält man nach Einengen der ätherischen Phase einen Feststoff, der durch Chromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit Benzol als Laufmittel gereinigt wird. Ausbeute: 5 g (23%),  $F_p = 405 \text{ K}$  (Äthanol).

NMR ( $\delta$ ): 3,4 (T) 1H, C<sub>7</sub>; 5,6 (M) 2H, C<sub>1</sub> und C<sub>6</sub>; UV  $\lambda_{max} = 297 \text{ nm}$  (Äthanol).

7-(Carbazolyl-9)-cycloheptatrien (4)

Zu 1,3 g Carbazol in 6 ml Eisessig werden 1 g 7-Methoxycycloheptatrien getropft. Dabei färbt sich die Lösung rosa. Nach zweistündigem Rühren bei Raumtemperatur wird eine Stunde auf 60 °C erwärmt. Die Fällung wird anschließend durch Eingießen in Wasser vervollständigt. Ausbeute: 1,9 g (89%),  $F_p = 406$  K (Methanol).

NMR ( $\delta$ ): 4,69 (T) 1H, C<sub>7</sub>; 5,75 (M) 2H, C<sub>1</sub> und C<sub>6</sub>; kein NH-Signal; UV  $\lambda_{\max} = 340$  nm (Äthanol).

1,4-Bis-(Cycloheptatrienyl-7)-benzol (5)

Eine Grignardlösung aus 5,1 g 4-Bromphenylcycloheptatrien und 0,5 g Magnesium in 20 ml Tetrahydrofuran wird mit 2,5 g 7-Methoxycycloheptatrien in 15 ml Tetrahydrofuran versetzt. Nach Aufarbeitung wie bei 3 beschrieben erhält man 3 g (35%) 5. Die analytischen Werte stimmen mit den Literaturwerten [11] überein.

Literatur

- [1] Abraham, W., Ch. Csongár, D. Kreysig: J. prakt. Chem., 1979, im Druck
- [2] Kessler, H.: in Methoden der organischen Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1972, und dort zitierte Literatur.
- [3] Abraham, W., K. Buck, D. Kreysig: Tetrahedron Letters, 1978, 4109
- [4] Srinivasan, R.: J. Amer. Chem. Soc. **84**, 3452 (1962).
- [5] Anet, F. A.: J. Amer. Chem. Soc. **86**, 458 (1964).
- [6] Lamola, A. A.: Technique of Organic Chemistry, Volume XIV, Interscience, New York, 1969.
- [7] Wir danken an dieser Stelle Frau Klimakov, die diese Werte am Lehrstuhl für Kinetik der MGU Moskau für uns bestimmte.
- [8] Tsubomura, H., R. S. Mulliken: J. Amer. Chem. Soc. **82**, 5966 (1960).
- [9] Bendig, J., Ch. Csongár, D. Kreysig: Z. phys. Chemie (Leipzig), im Druck.
- [10] Jutz, Ch., F. Voithenleitner: Chem. Ber. **97**, 29 (1964).
- [11] Murray, R. W., M. L. Kaplan: J. Amer. Chem. Soc. **88**, 3527 (1966).

ФОТОХИМИЯ ЗАМЕЩЕННЫХ ЦИКЛОГЕПТАТРИЕНОВ IV.  
 ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА МОНОАУРИЛЗАМЕЩЕННОГО  
 ЦИКЛОГЕПТАТРИЕНА

В. Абрагам, К. Чонгар и Д. Крейсиг

Обсуждены спектры флуоресценции тринадцати 7-арилзамещённых циклогептатриенов. В релаксационной  $S_1$  — состоянии наблюдается, в отличие от возбуждённого состояния Франка-Кондона, усиленное электронное взаимодействие между флуорофорными группами, которое ведёт к тому, что изомерные циклогептатриены обладают максимумами флуоресценции, которые имеют сходные энергии. Относительно маленькие квантовые выходы являются функцией энергии возбуждения.



# ULTRAVIOLET, INFRARED AND NMR SPECTRAL STUDIES OF AROMATIC SCHIFF BASES

J. CSÁSZÁR, J. BALOG and A. MAKÁRY

(Institute of General and Physical Chemistry, Attila József University, Szeged, Hungary)

(Received 25<sup>th</sup> August, 1978)

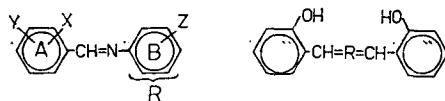
The authors have investigated Schiff-bases derived from 2-, 3- and 4-OH-benzaldehyde and aliphatic, aromatic amines and pyridine derivatives, resp. On the basis of ultraviolet, infrared and NMR spectra, conclusions are drawn regarding the behaviour of chelate-forming ligands in solution.

## 1. Introduction

It is known that the aromatic Schiff bases form chelate compounds of different stereochemistry with transition metal ions [1—3]. The physico-chemical properties and stereochemistry of these chelates are strongly depending on the character, number and position of substituents of ligand molecules [4—10].

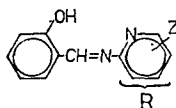
The spectroscopical investigations of Schiff bases tend first of all to the 200—400 nm spectral range [11—17] and relatively fewer data can be obtained from the region above 400 nm.

In this paper we are discussing the visible, infrared and NMR spectra of Schiff bases derived from 2-, 3-, 4-OH-benzaldehyde, aliphatic and aromatic amines and pyridines [Structure I—III], and pay special attention to the spectral region above 400 nm.



I.

II.



III.

## 2. Experimental

2.1. *Preparation.* The Schiff bases under study were prepared by mixing alcoholic or benzene solutions of appropriate aldehydes and amines in mole ratios 1:1 and 1:2, *resp.* The crude product was recrystallized from methanol; composition and purity were checked by N analysis and m.p. measurements. Table I contains the compounds and their symbols.

Table I  
Composition and assignment of Schiff bases

X	Y	R	No.				
			orto	meta	para		
2-OH	H	-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH	I	II	III		
		-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub>	IV	V	VI		
		-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	VII	VIII	IX		
		-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		X			
		-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F	XI	XII	XIII		
		-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl	XIV	XV	XVI		
		-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub>	XVII	XVIII	XIX		
		-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N		XX			
		-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> N-3-CH <sub>3</sub>		XXI			
		-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> N-4-CH <sub>3</sub>		XXII			
		-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> N-5-CH <sub>3</sub>		XXIII			
		-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> N-6-CH <sub>3</sub>		XXIV			
		=N-N=		XXV			
		=N-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -N=		XXVI			
		=N-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -N=		XXVII			
		=N-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -N=		XXVIII			
		-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	3-OCH <sub>3</sub>		XXIX		
		-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub>		XXX	XXXI	XXXII	
		3-OH	H	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		XXXIII	
				-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub>	XXXIV	XXXV	XXXVI
4-OH	H	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		XXXVII			
		-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub>	XXXVIII	XXXIX	XL		
	3-OCH <sub>3</sub>	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		XLI			
		-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub>	XLII	XLIII	XLIV		

2.2. *Spectra.\** The u.v. and visible spectra were measured with Beckman DU and SPECORD UV-VIS spectrophotometer; the solvents were purified according to the literature [18].

The infrared spectra were recorded on a UNICAM SP-100 spectrophotometer in the 675—2100 cm<sup>-1</sup> region, in KBr pellets.

The <sup>1</sup>H NMR spectra were recorded on a JEOL 60 MHz instrument at 25 °C, in CDCl<sub>3</sub>, CDCl<sub>3</sub>+DMSO and CD<sub>3</sub>OD solutions, using TMS as internal standard.

\* We wish to thank dr. J. KISS and dr. Gy. DOMBÍ for the infrared and NMR spectral measurements.



### 3. Discussion

3.1. *Ultraviolet and visible spectra.* The maximum data of methanolic and benzene solutions are listed in Table II; Figures 1—3 presents some typical spectra.

In the u. v. spectra three or four group of bands can be found. According to JAFFE et al. [19, 20] the spectra of benzal-anilines can be treated as perturbed stilbene spectra. As regards the band-assignments the opinions are differing [11, 15, 21—23].

The two higher energy bands of the spectra are assigned to the excitation of the aromatic ring [24] ( $\sigma \rightarrow \sigma^*$  transition); the substituents of the *B* ring and the solvent-effect are hardly influencing the energy of these bands. The band of  $\pi \rightarrow \pi^*$  transition, at about 310—360 nm, is even more sensitive for the change in the structure. The position of these bands changes considerably, for instance, by the substitution of  $-\text{OCH}_3$  groups of the *B* ring (No. IV—VI, XXX—XXXII, XXXIV—XXXVI, XXXVIII—XL, XLII—XLIV). The direction and the extent of the changes are mainly depending on the mutual effect of the substituents of *A* and *B* ring, *resp.*

In polar solvents, depending mainly on the structure of amine-component, a band with medium intensity may appear above 400 nm. The appearance of this band has been interpreted by the formation of intramolecular hydrogen-bridge [25, 26], benzoid-quinoid system [27], and solvent-Schiff base associates [28, 29]. It can be stated that this phenomenon at the 2-OH-derivatives is in connection

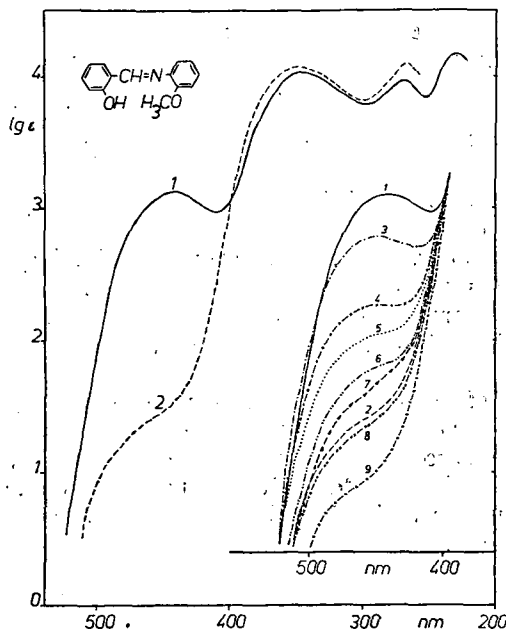


Fig. 1. Spectra of IV. 1: methanol, 2: benzene, 3: cyclohexanol, 4: chloroform, 5: dichlormethane, 6: acetone, 7: dioxane, 8: *p*-xylene, 9: cyclohexane.

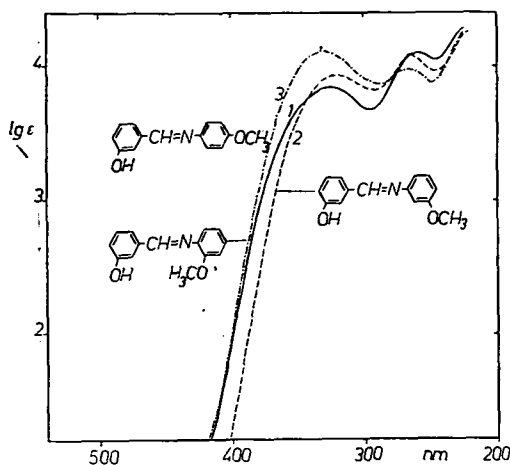


Fig. 2. Spectra of methanolic solution of XXXIV, XXXV and XXXVI.

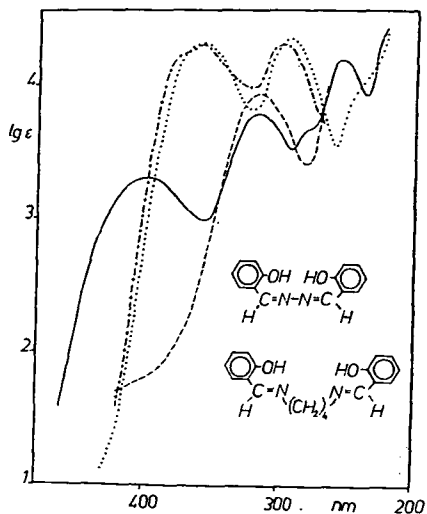


Fig. 3. Spectra of XXV (..... in ethanol, -+-+ in benzene) and XXVIII (— in ethanol, - - - in benzene)

with the benzoid/quinoid equilibrium of the intramolecular hydrogen-chelate [30—32]. This is supported by the following facts:

a) Band is appearing only at the derivatives of 2-, *o*- and 4-OH-benzaldehyde; where quinoid structure may be formed.

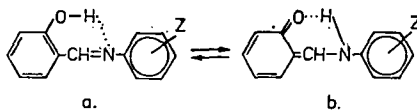
b) Since there is a band at the 4-OH-derivatives, it is evident, that the intramolecular hydrogen-bridge is not, or at least not firstly responsible for the appearance of the band.

c) The intensity of the band is increasing with the polarity of the solvent, while its position is slightly changing only.

d) NMR investigations [33] have also showed enol-imine/keto-amine tautomer equilibrium; the ORD measurements have proved the same.

e) Analogous phenomenon can be observed at the thermochromic and photochromic transformation of some Schiff bases, too, when *cis*- and *trans*-keto-amine are forming [34].

The interaction of solvent molecules, capable of strongly polar hydrogen-bridge, with the phenolic oxygen, decreases the charge-density on the oxygen atom. If there is no strong electron-withdrawing group on the *B* ring, the hydrogen atom bound covalently to the nitrogen atom of the azomethine group, which is an excellent proton-acceptor by means of its free electron-pair and the quinoid structure can be formed (Structure IV).



IV.

Table II

Ultraviolet spectral data of methanolic and benzene solutions of Schiff bases [10, 35, 36]  
(The wavelengths are in nm; lge values in parantheses)

No	In methanol				In benzene	
I	442(3.28)	347(4.08)	269(4.00)	~230	357(4.03)	270(3.99)
II	425(2.50)	338(3.98)	267(3.98)	~225	342(4.07)	268(4.05)
III	430(2.60)	348(4.20)	270(3.91)	~230	350(4.14)	268(3.93)
IV	440(3.12)	344(4.04)	273(3.97)	~229	347(4.07)	274(4.05)
V	432(2.31)	337(4.02)	268(4.04)	~216	343(3.97)	270(3.99)
VI	430(2.48)	347(4.21)	274(3.95)	~224	351(4.09)	274(3.89)
VII	434(2.50)	338(4.03)	268(4.08)	~220	362(4.00)	270(4.06)
VIII	430(2.45)	335(4.04)	270(4.06)	~225	342(4.00)	270(3.98)
IX	430(2.40)	340(4.33)	269(4.32)	~228	345(4.06)	269(4.00)
X	435(2.26)	340(4.00)	269(4.11)	~224	342(3.76)	276(3.86)
XI	440(2.02)	340(4.05)	271(4.10)	~228	343(3.96)	268(4.04)
XII	445(1.96)	337(4.09)	271(4.17)	~225	344(3.96)	~265
XIII	432(2.16)	337(4.05)	272(4.05)	~220	342(4.04)	270(4.04)
XIV	450(1.86)	340(4.00)	273(4.08)	~228	347(4.01)	272(4.08)
XV	450(1.85)	340(4.08)	270(4.16)	~230	343(4.03)	270(4.11)
XVI	436(2.04)	342(4.38)	272(4.40)	~230	345(4.07)	271(4.06)
XVII	402(3.89)	376(3.90)	~250	~230	390(3.87)	267(3.09)
XVIII		346(4.02)	276(4.31)	~220	345(3.97)	276(4.00)
XIX		358(4.30)	~320	~220	350(4.17)*	

Table II  
(Continued)

No	In methanol					In benzene		
XX	450(2.10)	345(4.02)	303(4.07)	270(4.03)	~222	352(4.04)	307(4.07)	270(4.00)
XXI	445(2.47)	346(4.08)	315(4.06)	271(4.04)	~220	356(4.22)	320(4.18)	270(4.12)
XXII	440(2.20)	345(4.01)	302(4.06)	272(4.04)	~224	353(4.06)	305(4.10)	272(3.95)
XXIII	450(2.20)	347(4.06)	310(4.08)	269(4.04)	~226	355(4.13)	315(4.09)	273(4.07)
XXIV	444(2.30)	343(4.09)	310(4.10)	269(4.07)	~222	353(4.10)	312(4.06)	275(3.94)
XXV		358(4.33)	293(4.38)			360(4.30)	300(4.33)	
XXVI	408(3.22)		319(3.88)	257(4.33)			323(3.98)	259(4.37)
XXVII	404(3.35)		318(3.88)	257(4.37)			322(3.99)	259(4.41)
XXVIII	400(3.30)		317(3.80)	255(4.22)			317(3.96)	
XXIX	455(2.72)	352(3.76)	316(4.12)	276(4.06)	226(4.33)	357(3.70)	318(3.98)	282(3.94)
XXX	461(3.46)	344(4.07)		280(3.92)	230(4.22)	342(3.98)		282(3.98)
XXXI	450(2.77)	357(3.80)	316(4.07)	278(4.05)	230(4.24)	357(3.84)	323(4.08)	280(4.12)
XXXII	444(2.90)	368(3.90)	333(4.20)	276(3.98)	227(4.26)	362(3.98)	338(4.15)	279(3.98)
XXXIII			315(3.96)	287(4.08)	~220			
XXXIV			325(3.84)	261(4.10)	~220			
XXXV			321(3.93)	265(4.07)	~222			
XXXVI			331(4.11)	267(3.98)	~220			
XXXVII	414(2.16)		314(4.12)	280(4.10)	~220		320(4.00)	282(4.14)
XXXVIII	420(2.14)		324(3.97)	283(4.11)	~220		333(3.84)	279(4.16)
XXXIX	416(2.19)		314(4.13)	285(4.10)	~220		344(3.97)	278(4.15)
XL	420(2.24)		330(4.20)	286(4.13)	~224			
XLI	433(2.70)		328(4.19)	278(3.90)	~233(4.10)		322(4.10)	281(4.01)
XLII	422(2.54)		327(3.92)	282(3.86)	~232(4.01)		322(3.80)	277(3.92)
XLIII	434(2.82)		327(4.25)	284(4.04)	~230(4.19)		322(3.95)	279(3.88)
XLIV	431(2.76)		337(4.30)	282(4.06)	~234(4.18)		339(4.15)	282(4.04)

Every effect that is favourable for the formation of quinoid structure is increasing the intensity of the visible band. The most important ones are the electron-donating and -withdrawing effects of the substituents. The increase of the electron-donating properties of the substituents of *B* ring, the probability of Structure IV/b and the intensity of the long-wave band is increasing (Fig. 4). In the presence of strong electron-withdrawing group (e.g.  $\text{NO}_2$ ) the band does not appear. In the case of *p*-X-aniline-derivatives, the intensity of visible band may be calculated by the

$$\lg \varepsilon = -0.98\sigma_p + 2.24$$

relation.

The appearance of long-wave band depends only on the substituents of *B* ring. It is proved by the fact, that independently of the substitution of *A* ring the visible band appears, if there is no strong electron-withdrawing group on the *B* ring (e.g. 5- $\text{NO}_2$ -salicylidene-4-OH-aniline, or 5-Br-salicylidene-4- $\text{CH}_3$ -aniline). Besides this qualitative statement it can be observed that, for instance,  $-\text{OCH}_3$  group in the *A* ring causes extinction-increase and red-shift of the band (see Table II, compd. IV—VI, XXX—XXXII, XXXVIII—XL, XLII—XLIV, resp.). If there are more equal substituents on the *B* ring, the spectral data are scarcely changing (e.g. 3,4-dimethoxy- or 3,4,5-trimethoxy-derivatives).

There are three conditions of the appearance of visible band:

- strongly polar solvent, capable of hydrogen-bonding;
- the presence of OH group on the *A* ring in *o*- or/and *p*-position;
- a required charge-density on the nitrogen atom.

Some authors [13] assigned this band to the  $n \rightarrow \pi^*$  transition. According to their calculations, the intensity of the visible band is so much the greater as the *s* character of *n* orbital is greater. In the case of 2-OH-derivatives, the excitation energy of the long-wave band is always higher (10—20 nm, 0.3—0.5 kcal/mole) than in that of 4-OH-compounds. This indicates that the hydrogen-chelate is stabilizing the molecule. Similar results were obtained in the case of  $\pi \rightarrow \pi^*$  band, around 340 nm, too.

The intensity of visible band depends on the dielectric constant of the solvent. In alcoholic solutions the band-intensity increases by the increase in the dielectric constant of solvents. The behaviour of *i*-alcoholic solution is completely different. In the case of strongly electron-donating groups the band intensity, measured in *n*- and *i*-alcohols, considerably vary, while in the case of electron-withdrawing groups it changes only slightly (Fig. 5). The electron-withdrawing groups decrease the charge-density on the nitrogen atom to such an extent, that the IV/a form is the dominant and the solvent effect scarcely appears. Naturally, it cannot be excluded, that in the interaction of Schiff base — solvent steric factors take part, too.

In mixture of polar and apolar solvents (e.g. methanol/benzene) the IV/a  $\rightleftharpoons$  IV/b equilibrium may form; the equilibrium constant of the system can easily be cal-

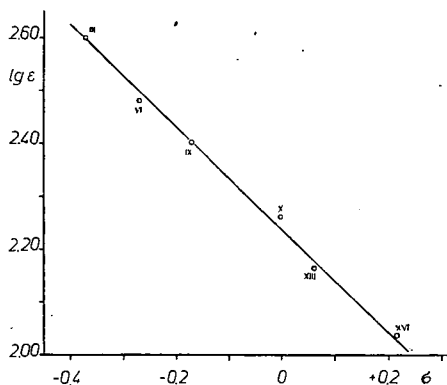


Fig. 4. Change in the intensity with the  $\sigma_p$  constants.

culated on the basis of the spectrum-change (e.g.[35]). It can be stated again, that every effects, which is decreasing the charge-density on the oxygen atom and increasing it on the nitrogen atom, increases the value of equilibrium constant. At the 2-OH-derivatives (IV—VI, X) the value of equilibrium constant is always higher than at the derivatives of 4-OH-benzaldehyde (XXXVII—XL).

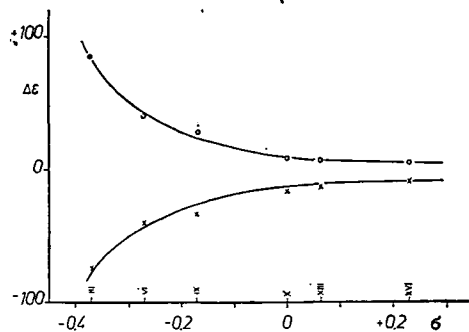


Fig. 5. Correlation between the intensity-difference of the visible band measured in normal- and *iso*-alcohols and the values of  $\sigma_p$ . (o) propanol, (x) butanol.

and the assignment of the bands — due to the extensive couplings — is difficult (Fig. 6. Table III).

On the basis of  $^{15}\text{N}$  substitution, the assignment of the main bands can be carried out with great probability [37—40]. The intensive bands around 1610—1630 and 1550—1580  $\text{cm}^{-1}$  correspond to the coupled  $\nu\text{C}=\text{N}$  vibration.

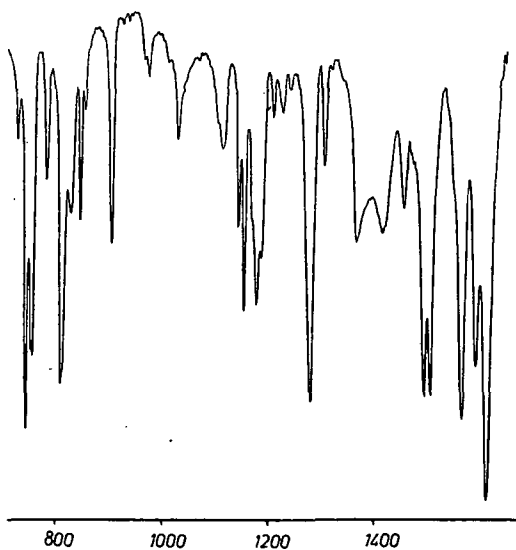


Fig. 6. Infrared spectrum of VI.

The long-wave band does not appear at the 2-OH-derivatives neither, if there is no possibility for the formation of quinoid structure. Besides the XVII—XIX compounds, as an example, compound XXV may be mentioned, where we suppose that the position of the two molecule parts are not in the same plane and so prevents the formation of a quinoid structure ranging over the whole molecule. At the 2-amino-pyridine derivative of the 2-OH-benzaldehyde the visible band appears [36], at that of the 3-amino-pyridine derivative it cannot be detected.

3.2. *Infrared spectra.* The infrared spectra of compounds are very complex,

and the assignment of the bands — due to the extensive couplings — is difficult (Fig. 6. Table III). Between the two limits, at about 1600  $\text{cm}^{-1}$ , the band is not sensitive for  $^{15}\text{N}$  substitution, this may be ordered to the stretching vibration of the aromatic ring. The band of the  $\nu\text{C}=\text{N}$  vibration is at about 1350  $\text{cm}^{-1}$ , and that of the  $\nu\text{C}-\text{O}(\text{H})$  vibration is at about 1380  $\text{cm}^{-1}$ . It stands by the assignment of the latter one, that its position is not changing for the effect of  $^{15}\text{N}$  substitution, and the frequency increases at the complex-formation [41].

From the tables it can be seen that the  $\nu\text{C}=\text{N}$  frequency is markedly changing depending on the substituents. We suppose, that the substituents — besides other effect — influence the vibration energy of  $\nu\text{C}=\text{N}$ , mainly by changing the charge-density on the nitrogen atom.

*Table III*  
The main infrared frequencies of Schiff bases (in  $\text{cm}^{-1}$ )

No	$\nu \text{C}=\text{N}$	$\nu \text{C}-\text{O}$	$\gamma (= \text{CH})$	Other bands
I	1625 s, 1586 s	1274 s, 1222 s	736 s, 758 s	1508 s, 1522 s, 1460 s, 1304 m, 1138 s
II	1612 s, 1587 s	1285 s, 1234 s	749 s, 770 m, 838 m	1454 s, 1160 v, 1142 v, 952 v, 898 v
III	1613 s	1278 s, 1258 s	747 s, 833 s	1504 s, 1455 v, 1210 v, 1184 v, 1149 v
IV	1611 s, 1566 s	1280 s, 1247 s	750 s	1581 s, 1480 s, 1453 m, 1146 m, 1113 m
V	1596 s, 1568 s	1283 s, 1257 s	746 m, 791 m, 863 m	1479 m, 1137 s, 1045 m
VI	1616 s, 1565 s	1276 s, 1245 s	733 m, 832 m	1596 m, 1506 s, 1185 m, 1146 v, 1026 m
VII	1611 s, 1564 s	1275 s	748 s	1588 m, 1480 m, 1437 m, 1147 m, 1110 m
VIII	1611 s, 1565 s	1274 s	749 s, 794 m, 831 v	1590 m, 1477 v, 1204 v, 1146 m,
IX	1612 s, 1562 s	1279 s	744 s, 809 s	1590 m, ~1500 s, 1177 m, 1153 m, 904 m
X	1611 s, 1567 s	1275 s	750 s, 775 m	1584 m, 1480 m, 1389 m, 1181 m, 1145 m
XI	1616 s, 1570 s	1280 s	748 s, 801 m,	1592 m, 1486 s, 1225 m, 1175 v, 1101 v
XII	1618 s, 1586 s	1280 s	752 s, 796 m, 867 m	1458 m, 1215 m, 1125 m, 948 v
XIII	1609 s, 1565 s	1269 s	749 s, 833 s	1587 m, 1501 s, 1454 m, 1227 m, 1179 m
XIV	1609 s, 1567 s	1275 s	750 s, 779 m	1580 m, 1471 s, 1395 s, 1183 m, 1052 m
XV	1614 s, 1566 s	1276 s	748 s, 770 s, 874 m	1583 m, 1454 m, 1182 m, 1146 v, 1074 v
XVI	1606 s, 1563 s	1269 s	753 s, 833 s	1580 m, 1482 s, 1454 s, 1398 s, 1179 m
XVII	1623 s, 1564 s	1278 s	736 s, 771 v	1588 m, 1506 s, 1427 m, 1341 m, 1240 s
XVIII	1612 s, 1566 s	1276 s	743 s, 777 m, 890 m	1591 m, 1516 s, 1488 m, 1347 s, 1184 v
XIX	1607 s, 1561 s	1267 s	760 s, 847 m	1594 m, 1504 s, 1479 m, 1337 s, 1172 m
XX	1604 s, 1551 s	1276 s	753 s, 785 s	1583 s, 1494 m, 1463 s, 1185 s, 1146 m
XXI	1605 s, 1560 s	1275 s	751 s, 785 m	1451 m, 1416 m, 1203 m, 1151 m, 1109 m
XXII	1593 s, 1541 s	1271 s	754 s, 823 m, 885 v	1562 m, 1449 m, 1405 m, 1205 m, 1141 s

Table III  
(Continued)

No	$\nu$ C=N	$\nu$ C-O	$\nu$ (=CH)	Other bands
XXIII	1604 s, 1558 s	1275 s	761 s, 833 s, 910 m	1583 s, 1489 m, 1460 s, 1406 m, 1181 s
XXIV	1608 s, 1549 s	1278 s	753 s, 791 s	1518 m, 1494 m, 1452 s, 1184 s, 1138 m
XXV	1618 s, 1566 m	1274 s	744 s	1482 m, 1203 m, 1152 v, 887 m, 778 m
XXVI	1631 s, 1573 m	1280 s	744 s	1602 m, 1493 m, 1018 m, 853 m, 849 m
XXVII	1630 s, 1577 m	1279 m	749 s	1606 m, 1495 m, 1208 m, 878 m, 851 m
XXVIII	1626 s, 1573 m	1281 m	746 s	1605 m, 1492 m, 1041 v, 1007 v, 851 m
XXIX	1617 m, 1590 s	1274 s	688 s, 781 s, 859 m	1452 m, 1207 s, 1154 v, 1079 v, 990 v
XXX	1620 m, 1587 s	1293 s	760 s, 786 m, 870 m	1488 m, 1455 m, 1245 s, 1211 s, 970 v
XXXI	1586 s	1285 m	774 m, 850 m	1486 m, 1440 m, 1257 m, 1220 m, 1139 s
XXXII	1622 m, 1586 m	1277 s	778 m, 830 m, 864 v	1505 m, 1455 m, 1245 s, 1167 m, 1110 v
XXXIII	1596 m, 1576 s	1284 s	686 m, 755 s	1515 m, 1450 m, 1240 m, 1164 s, 837 s
XXXIV	1600 s, 1580 s	1282 s	744 s, 835 m	1494 m, 1463 m, 1250 s, 1163 s, 1113 m
XXXV	1589 s	1281 s	776 m, 824 m, 846 v	1478 m, 1180 m, 1146 s, 938 m, 871 vw
XXXVI	1603 s, 1574 s	1283 s	840 s	1510 m, 1249 s, 1189 m, 1161 s, 1032 m
XXXVII	1610 s, 1584 s	1254 s	687 s, 780 s	1467 s, 1195 s, 1075 m, 965 s, 734 m
XXXVIII	1610 s, 1584 s	1257 s	728 m, 776 m	1569 v, 1464 s, 1176 m, 1116 m, 967 m
XXXIX	1590 s, 1570 m	1244 s	728 m, 774 m, 862 m	1460 s, 1138 s, 1039 m, 965 m, 675 m
XL	1610 s, 1572 m	1248 s	822 m	1504 m, 1467 s, 1193 m, 961 m, 725 m
XLI	1612 v, 1580 s	1284 s	689 m, 763 m, 869 m	1518 s, 1456 v, 1158 s, 1027 v, 734 v
XLII	1616 m, 1578 s	1293 s	746 m, 821 v, 864 v	1516 s, 1460 v, 1293 s, 1154 m, 1029 m
XLIII	1576 s	1278 s	677 m, 720 v, 836 v	1511 s, 1163 m, 1147 m, 1035 m, 940 m
XLIV	1617 m, 1587 m	1290 s	829 m, 858 v	1513 s, 1450 m, 1246 s, 1210 m, 1147 m



We have not found correlation between the main frequencies and the  $\sigma$ -values. We have not succeeded in detecting  $\nu\text{C}=\text{O}$  band characteristic of the quinoid form.

3.3. *NMR spectra.* Table IV. contains the NMR data ( $\delta$ , ppm) of the compounds; the spectrum of XXVII can be seen in Fig. 7. For compounds I—III, due to the rapid exchange, the signals of OH-proton disappear; probably similar reasons influence compounds XXXVII—XL, too. The concentration dependence of chemical shifts can be neglected. We are not discussing the 6.5—7.5 ppm region of the spectra.

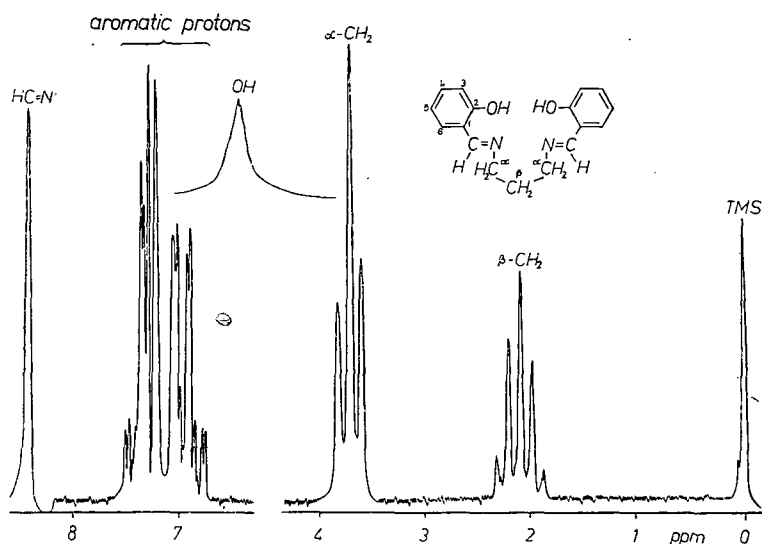


Fig. 7. NMR spectrum of XXVIII measured in  $\text{CDCl}_3$ .

NMR investigations [32, 42—44] have shown, that at room temperature, in non-hydroxylic solvent, compound X is mostly present in phenol-imine form. In the presence of keto-amine form the splitting of  $\delta\text{CH}=\text{N}$  proton signal may be expected; in  $\text{CDCl}_3$  solution the shift of neither that, nor the shift of aromatic proton signal cannot be observed (Table IV, Fig. 7).

It can be stated — in contradiction to other authors [37] — that the  $\delta\text{CH}=\text{N}$  —  $\sigma_p$  relation is linear at the *p*-X-aniline derivatives (Fig. 8); the chemical shift of methine-proton can be calculated by the

$$\delta(\text{CH}=\text{N}) = -0.154\sigma_p + 8.55$$

relation.

The ppm values of  $\delta\text{CH}=\text{N}$  and of the  $\delta\text{OH}$  signals are changing parallel (Fig. 9). It is clear from the tables, that with increasing  $\nu\text{C}=\text{N}$  values the  $\delta\text{CH}=\text{N}$  values are decreasing (see [37], too). Since the chemical shift of  $^1\text{H}$  signal is proportional to the density of p-electron of the supporting atom, it can be expected, that the increasing shielding of the methine-proton accompanies the increase in the  $\nu\text{C}=\text{N}$  frequency, caused by the substituent. This tendency is well recognizable

Table IV  
NMR data ( $\delta$ , ppm) of Schiff bases (see [10,35])

No	OH	CH=N	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
I <sup>c</sup>		8.89			
II <sup>c</sup>		8.68			
III <sup>c</sup>	13.23	8.71			
IV <sup>a</sup>	13.23	8.66	3.83		
V <sup>a</sup>	12.76	8.58	3.79		
VI <sup>a</sup>	12.89	8.59	3.81		2.40
VII <sup>a</sup>	13.00	8.54			2.38
VIII <sup>a</sup>	12.84	8.59			2.35
IX <sup>a</sup>	12.87	8.58			
X <sup>a</sup>	12.79	8.56			
XI <sup>a</sup>	12.64	8.69			
XII <sup>a</sup>	12.54	8.59			
XIII	12.67	8.55			
XIV <sup>a</sup>	12.64	8.54			
XV <sup>a</sup>	12.46	8.51			
XVI <sup>a</sup>	12.51	8.51			
XVII <sup>a</sup>	12.17	8.63			
XVIII <sup>a</sup>	12.23	8.68			
XIX <sup>b</sup>	12.58	8.68			
XX <sup>a</sup>	13.11	9.47			
XXI <sup>a</sup>	13.69	9.46			2.49
XXII <sup>a</sup>	13.23	9.50			2.38
XXIII <sup>a</sup>	13.19	9.43			2.33
XXIV <sup>a</sup>	13.26	9.47			2.55
XXV <sup>b</sup>	11.58	8.94			
XXVI <sup>b</sup>	13.23	8.45		3.97	
XXVII <sup>b</sup>	13.45	8.48		1.91—2.36	
XXVIII <sup>b</sup>	13.58	8.43		3.64—3.87	
XXIX <sup>a</sup>	12.98	8.63	3.89	1.71—1.97	
XXX <sup>a</sup>	13.46	8.66	3.87	3.58—3.77	
XXXI <sup>b</sup>	13.61	8.66	3.85+3.93		
XXXII <sup>a</sup>	13.10	8.59	3.81+3.89		
XXXIII <sup>a</sup>	13.08	8.21			
XXXIV <sup>a</sup>	13.17	8.23	3.76		
XXXV <sup>a</sup>	13.31	8.21	3.71		
XXXVI <sup>a</sup>	13.12	8.35	3.81		
XXXVII <sup>c</sup>		8.43			
XXXVIII <sup>c</sup>		8.41	3.83		
XXXIX <sup>c</sup>		8.41	3.81		
XL <sup>c</sup>		8.50	3.84		
XLI <sup>b</sup>	13.21	8.36	3.91		
XLII <sup>b</sup>	13.30	8.36	3.84		
XLIII <sup>b</sup>	13.42	8.36	3.81+3.84		
XLIV <sup>b</sup>	13.38	8.40	3.81+3.87		

a: in CCl<sub>4</sub>, b: in CDCl<sub>3</sub>, c: in CD<sub>3</sub>OD.

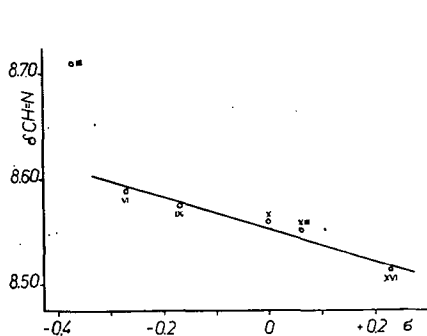


Fig. 8.  $\delta\text{CH}=\text{N}$  as a function of  $\sigma_p$  values.

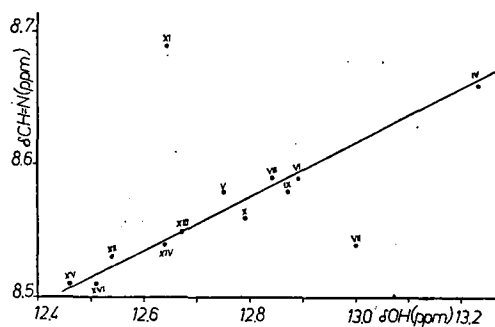


Fig. 9.  $\delta\text{CH}=\text{N}$  as a function of  $\delta\text{OH}$  at the 2-oxy-derivatives.

for the  $\nu\text{C}=\text{N}$  frequencies around  $1580\text{ cm}^{-1}$ . The chemical shift of methine and OH-proton signals, *resp.*, can be calculated by the

$$\delta(\text{CH}=\text{N}) = 0.188\delta(\text{OH}) + 6.16$$

relation.

There is a relation between the intensity of absorption band measured for instance in alcohol and that of the  $\delta\text{OH}$  values (Fig. 10). By the decrease in the shielding of OH-proton, the degree of chemical shift increases. If the shielding decreases, there is a greater possibility of the formation of IV/b quinoid structure, and the intensity of the long-wave band increases. We have found relation between the  $\lg \varepsilon$  and  $\delta(\text{OH})$  values: at the aniline derivatives

$$\lg \varepsilon = 1.66\delta(\text{OH}) - 18.88$$

in the case of pyridine derivatives:

$$\lg \varepsilon = 0.56\delta(\text{OH}) - 5.18.$$

The fact that by infrared and NMR techniques the quinoid structure cannot be proved, does not exclude its possibility; however, the solvents applicable for this two methods are not favourable to the formation of this structure.

The establishments discussed in this paper are valid only for a certain group of compounds, having analogous structure (see *e.g.* Fig. 10); but they cannot be generalized for every Schiff base.

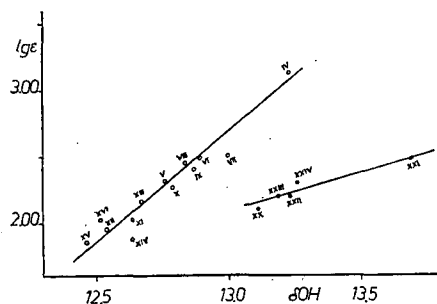


Fig. 10. Correlation between  $\lg \varepsilon$  and  $\delta\text{OH}$  values.

## References

- [1] Sacconi, L.: *Coord. Chem. Rev.* **1**, 192 (1966).
- [2] Sacconi, L.: *Transition Metal Chemistry*, Vol. 4., M. Dekker Inc., New York.
- [3] Martell, A. E., M. Calvin: *Die Chemie der Metallchelateverbindungen*, Vlg. Chemie GmbH, 1958.
- [4] Császár, J. et al.: *Acta Chim. (Budapest)* **71**, 269 (1972); **78**, 17 (1973).
- [5] Császár, J., M. Novák—Bizony: *Acta Chim. (Budapest)* **86**, 9 (1975).
- [6] Sacconi, L., P. Paoletti, G. Del Re: *J. Amer. Chem. Soc.* **82**, 815 (1960).
- [7] Chakravorty, A., R. H. Holm: *Inorg. Chem.* **3**, 1010 (1964).
- [8] Miller, J. R.: *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, Vol. 4., Acad. Press, New York, 1962.
- [9] Yamada, S.: *Coord. Chem. Rev.*, **1**, 415 (1966); **3**, 247 (1968).
- [10] Császár, J. et al.: *Acta Chim. (Budapest)* **86**, 365 (1975); **87**, 331 (1975); **78**, 17 (1973).
- [11] Ebara, N.: *Bull. Chem. Soc. Japan* **33**, 534 (1960).
- [12] Minkin, V. I. et al.: *Doklady.* **145**, 336 (1962).
- [13] Minkin, V. I. et al.: *Zh. Phys. Khim.* **38**, 1718 (1964).
- [14] Houlden, S. A., I. G. Csizmadia: *Tetrahedron* **25**, 1137 (1969).
- [15] Brocklehurst, P.: *Tetrahedron* **18**, 299 (1962).
- [16] Alexander, P. W., R. J. Sleet: *Austr. J. Chem.* **23**, 1183 (1970).
- [17] Kristek, F. et al.: *Coll. Czech. Chem. Comm.* **33**, 994 (1964); **36**, 3608 (1971).
- [18] *Technique of Organic Chemistry*, VII. Organic Solvents. 2nd Ed., Intersci. Publ., No. 4., 1955.
- [19] Jaffe, H. H., S. J. Yeh, R. W. Gardner: *J. Mol. Spectr.* **2**, 120 (1958).
- [20] Jaffe, H. H., M. Orchin: *Ultraviolet Spectroscopy*, Wiley and Sons, New York, (1962).
- [21] Claude, O., P. Rampf: *Bull. Soc. Chim. France* **18** 342 (1951).
- [22] Charette, J. J., G. Falthanol, P. L. Teyessie: *Spectrochim. Acta* **20**, 597 (1964).
- [23] Cohen, M. D., S. Flavian: *J. Chem. Soc. B*, 321 (1967).
- [24] Cohen, M. D., X. Hirshberg, G. M. Schmido: *Hydrogen Bonding*, Pergamon Press, Oxford, 1959.
- [25] Hires, J.: *Acta Phys. et Chem. Szeged* **4**, 120 (1958).
- [26] Tsuchida, R., T. Tsumaki: *Bull. Chem. Soc. Japan* **13**, 537 (1938).
- [27] Kiss, A., G. Bácskai, É. Varga: *Acta Univ. Szeged* **1**, 155 (1943).
- [28] Brealy, G. J., M. Kasha: *J. Amer. Chem. Soc.* **77**, 4462 (1955).
- [29] Teyessie, P., J. J. Charette: *Spectrochim. Acta* **19**, 1407 (1963).
- [30] Nagy, P.: *Magy. Kém. Folyóirat* **72**, 108 (1966).
- [31] Ledbetter, J. W.: *J. Phys. Chem.* **70**, 2245 (1966).
- [32] Dudek, G. O., E. P. Dudek: *J. Amer. Chem. Soc.* **86**, 4283 (1964).
- [33] Dudek, G. O., E. P. Dudek: *J. Amer. Chem. Soc.* **88**, 2407 (1966); Dudek, G. O.: *J. Org. Chem.* **32**, 2016 (1967).
- [34] Cohen, M. D., G. M. J. Schmidt: *J. Phys. Chem.* **66**, 2442 (1962).
- [35] Császár, J., J. Balog: *Acta Chim. (Budapest)* **86**, 101 (1975).
- [36] Császár, J., J. Balog: *Acta Chim. (Budapest)* **87**, 321 (1975).
- [37] Percy, G. C., D. A. Thornton: *Chimia* **25**, 194 (1971).
- [38] Percy, G. C., D. A. Thornton: *Inorg. Nucl. Chem. Letters* **7**, 599 (1971).
- [39] Percy, G. C., D. A. Thornton: *J. Inorg. Nucl. Chem.* **34**, 3357 (1972).
- [40] Percy, G. C., D. A. Thornton: *ibid*, **35**, 2319 (1973).
- [41] Kovacic, J. E.: *Spectrochim. Acta* **23A**, 183 (1967).
- [42] Holm, R. H., G. W. Everett: *Progr. Inorg. Chem.* **7**, 83 (1966).
- [43] Dudek, G. O., E. P. Dudek: *Chem. Comm.* 464 (1965).
- [44] Bekarek, V.: *Coll. Czech. Chem. Comm.* **33**, 994 (1968).

**УЛЬТРАФИОЛЕТОВОЕ, ИНФРАКРАСНОЕ И ЯМР. СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ  
ИЗУЧЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ ШИФОВЫХ ОСНОВАНИЙ**

*Й. Часар, Я. Балог и А. Макари*

Изучены Шифовые основания полученные из 2-, 3-, и 4-ОН-бензальдегидов и алифатических и ароматических аминов, а также производных пиридина, соответственно. На основании ультрафиолетовых, инфракрасных и ЯМР спектров сделаны заключения относительно свойств хелатообразующих лигандов в растворах.

# STUDY OF ADDUCT FORMATION OF BIS(2,4-PENTANEDIONO)-COPPER (II) WITH PYRIDINE BASES

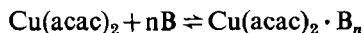
J. CSÁSZÁR and N. M. BIZONY

(Institute of General and Physical Chemistry, Attila József University,  
Szeged, Hungary)

(Received 24<sup>th</sup> October, 1978)

Co-ordination equilibria involving  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  and pyridine and several 2-, 3- and 4-substituted pyridine bases have been examined. According to our and related data in the literature there is no correlation between the stability constants and the electron releasing and withdrawing power of the base substituents.

Copper(II)  $\beta$ -diketonates behave as Lewis acids and react with nitrogen bases to form generally 1:1, rarely 1:2 adducts. These reactions are of the type



where **B** represents a molecule of base, and  $n=1$  or 2. The equilibria in non-aqueous solvents have been studied by using spectrophotometric [1–3], titrimetric [4,5], ESR and NMR [6,7] and several other techniques [8,9].

Since the formation constants published by several authors show controversy (see e.g. [1,10] and [9]), we have investigated the reaction of adduct formation between bis(2,4-pentanediono)-Cu(II) [ $\text{Cu}(\text{acac})_2$ ], and several 2-, 3- and 4-pyridines at room temperature in different solvents.

## Structure and other characteristics

The  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  is extremely stable and electron diffraction studies are consistent with a planar structure in the vapour phase [11]. In the crystalline compounds there is a weak interaction between the copper atoms of one molecule and the  $\text{C}_3$  carbon atoms of the chelate rings of neighbouring molecules; the  $\text{Cu}-\text{C}_3$  distance is 3.08 Å [12–14]. The spectra of the adducts has been interpreted as indicating a square-pyramidal structure, this is confirmed by X-ray analysis of  $\text{Cu}(\text{acac})_2$ ·quinoline [15].

The magnetic moments of the parent compounds and that of the solid adducts are normal, in the range of 1.75–2.0 B. M. (see e.g. [1]).

Reflectance spectra of the  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  and the solution spectra in non-donor solvents are similar; a broad doublepeaked band appears in the 14–19 kK region [16,17]. In the spectra of the adducts this band shifted to 14–15 kK. The assign-

ment of these band shows controversy. FUNCK AND ORTOLANO [18], GRADDON ET AL. resolved the solution spectra into four, three [20] and two [19] Gaussian components, *resp.* YOKOI [21] has given for the  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  the  $x^2-y^2 > z^2 > xy > xz, yz$  one-electron orbital sequence.

### Experimental

The copper(II) complexes were prepared and purified according to literature procedures [1]. The pyridine and nitrogen bases were purified by either recrystallization or distillation prior to use. The solvent was freshly distilled before use. The adducts were prepared by crystallization of the  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  in the pure bases. The adducts decomposed on exposure to the air, losing the base and leaving a residue of the  $\text{Cu}(\text{acac})_2$ .

The reflectance spectra were measured at room temperature on a Beckman DU spectrophotometer without dilution. The solution spectra were recorded at  $298 \pm 0.5$  K on a Specord UV VIS spectrophotometer.

The formation constants of the 1:1 adduct were obtained by the following equation [22]:

$$K_{ML} = \frac{(A - A_0)}{L(A_\infty - A) - \frac{M(A - A_0)(A_\infty - A)}{(A_\infty - A)}}$$

where  $A$  and  $A_0$  are the absorbances of the system and the  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  only.  $A_\infty$  were found by calculating  $K_{ML}$  at several wavelengths for different values of  $A_\infty$ ;  $A_\infty$  for which the  $K_{ML}$  were most consistent was taken as the true value.  $L$  and  $M$  are the total concentrations of the base and the chelate, *resp.* At least ten experimental points were used in each system: The results are shown in Table I.

Table I.

Equilibrium constants\* for formation of adducts of  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  with nitrogen bases at 298 K in chloroform and the  $\sigma_{\max}^{**}$  values measured in pure bases

Amine	$K_{LM}$	$\sigma_{\max}$	Amine	$K_{LM}$	$\sigma_{\max}$
pyridine	1.8	15.16	3-acetyl-pyridine	1.5	15.30
2- $\text{CH}_3$ -pyridine	0.5	15.28	3-CN-pyridine	1.0	15.60
2- $\text{C}_2\text{H}_5$ -pyridine	0.2	14.70	3- $\text{NH}_2$ -pyridine	1.9	14.30
2-acetyl-pyridine	~0.1	15.30	3-benzoyl-pyridine	0	15.15
2-CN-pyridine	~0.1	15.60	4- $\text{CH}_3$ -pyridine	2.4	15.02
2- $\text{NH}_2$ -pyridine	2.2	15.20	4- $\text{C}_2\text{H}_5$ -pyridine	1.9	14.70
2,4,6-collidine	0	15.05	4-acetyl-pyridine	1.7	15.40
3- $\text{CH}_3$ -pyridine	2.2	15.20	4-CN-pyridine	1.1	15.60
3- $\text{C}_2\text{H}_5$ -pyridine	1.8	14.70	4-benzoyl-pyridine	3.8	15.10

\*  $K_{LM} \pm 0.05$ ; \*\* in kK.

### Results and Discussion

The absorption of  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  in indifferent solvents is considerably modified on addition of pyridine and other pyridine base, most noticeably by a progressive increase in extinction of the band at about 15 kK with increasing base concentration. The successive curves have a sharply defined isobestic point (Fig. 1) indicating the equilibrium between two different species.

It can be seen from Table I that the adducts formed are relatively weak and there is no correlation between  $K_{ML}$  and the substituent constants,  $\sigma$ . MAY AND JONES [8] have pointed out, that there is a definite correlation between the heat of adduct formation and the basicity of pyridines.

From dipole moment investigations [23] it was found that the electron donating groups have a large effect on increasing the electron density on the base nitrogen, whereas the electron withdrawing groups have approximately the same effect, regardless of the electron withdrawing power of the substituent. Thus the stronger bases are able to force a pair of electrons into the orbital of the square-planar copper(II) chelate. This effect reflects in the change of the heat of the adduct formation reactions [8], while such changes in  $K_{ML}$  values are not observable.

The stability constant of pyridine adduct is 1.8 which compares very well with GRADDON and WATTON's data [1]. In the presence of electron releasing and withdrawing substituent in the base molecules are the  $K_{ML}$  values relative to those of pyridine adduct higher and lower, *resp.* The higher stability of the 4-X-pyridine adducts relative to those of pyridine reflects the increased donor property of the nitrogen atom due to substitution. The lower stabilities observed for the adducts of 2-, 2,6- and 2,4,6- $\text{CH}_3$ -pyridine can be considered as a consequence of a steric interference. The high  $K_{ML}$  value (2.2) of the 2- $\text{NH}_2$ -pyridine adduct can be interpreted probably with the tautomerism of base molecule. Generally the  $K_{ML}$  values increase in the order of 2,6- $\text{X}_2$ - < 2-X- < H < 3-X- < 4-X-pyridines. It is interesting to note, that 3-benzoyl-pyridine forms no adduct, while the adduct of 4-benzoyl-pyridine is stable. The stability of adducts of the 4-X-pyridines are slightly greater than that of the 3-X-bases.

The results show, that the stability of the adducts increases in the following order of solvents:



This effect can be interpreted by decreasing attraction between solvent molecules and the copper atom of the chelates or by decreasing solvation energy of the bases. There is some evidence in favour of the latter alternative [24, 25].

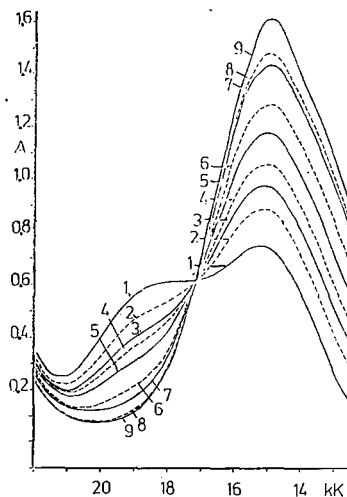


Fig. 1. Absorption spectra of  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  in chloroform and with increasing concentration of 4- $\text{CH}_3$ -pyridine.  $[\text{chelate}] = 2.10 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ; [4- $\text{CH}_3$ -pyridine] 1: 0; 2: 9.15 M; 3: 18.30 M; 4: 27.44 M; 5: 45.74 M; 6: 91.48 M; 7: 182.95 M; 8: 274.43 M; 9:  $457.38 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ .  $d = 1.00 \text{ cm}$ ;  $T = 298 \pm 0.5 \text{ K}$ .

The stabilities decrease linearly as temperature rises; the adduct dissociation must be much enhanced by the increase of thermal energy. The thermodynamic parameters are:  $-\Delta H=20-60$ ,  $-\Delta G=8-30$  kJ mol<sup>-1</sup> [9], and  $-\Delta H=6-15$ ,  $-\Delta F=4-8$  kJ mol<sup>-1</sup> [8].

The position of the main absorption bands differ only slightly; they appear in the 14.70—15.60 kK region. This band can be resolved into two Gaussian components. Depending on the bases the position of the band with lower ( $\nu_2$ ) and higher ( $\nu_1$ ) energy changes in a small and in higher extent, *resp.*

Since the visible absorption is attributable to the ligand-field around the Cu atom, we have evidence that the environment of the copper atom is the same in each of the three cases: a) in the solid adducts; b) in the 1:1 adducts formed in solution, and c) in solution in pure bases.

The limited solubility of the chelate in non-polar solvents kept us from examining the adduct formation in other solvents.

The solutions of Cu(acac)<sub>2</sub> in pyridine and in other bases are stable and no decomposition can be observed. This behaviour is different from that of the chelates of 3-alkyl- $\beta$ -diketonates.

#### References

- [1] Graddon, D. P., E. C. Watton: J. Inorg. Nucl. Chem. **21**, 49 (1961).
- [2] Partenheimer, W., R. S. Drago: Inorg. Chem. **9**, 47 (1970).
- [3] Shigematsu, T. et al.: Bull. Chem. Soc. Japan. **41**, 2656 (1968).
- [4] Kassierer, E. F., A. S. Kertes: J. Inorg. Nucl. Chem. **34**, 3209 (1972).
- [5] Graddon, D. P., W. K. Oug.: J. Inorg. Nucl. Chem. **37**, 469 (1957).
- [6] Garito, A. F., B. B. Wayland: J. Am. Chem. Soc. **91**, 866 (1969).
- [7] Kogane, T., H. Yukawa, R. Hirota: Chem. Lett. 477 (1974).
- [8] May, W. R., M. M. Jones: J. Inorg. Nucl. Chem. **25**, 507 (1963).
- [9] Veda, K.: Bull. Chem. Soc. Japan **51**, 805 (1978).
- [10] Graddon, D. P.: Nature **183**, 1610 (1959).
- [11] Shibata, S., K. Sone: Bull. Chem. Soc. Japan **29**, 852 (1956).
- [12] Koyama, H. et al.: J. Inst. Polytech. Osaka 4C, 43 (1953).
- [13] Piper, T. S., R. L. Belford: Mol. Phys., **5**, 169 (1962).
- [14] Robertson, J., M. R. Truter: J. Chem. Soc. A, 309 (1967).
- [15] Oot, S., Q. Fernando: Chem. Com. 532 (1967).
- [16] Császár, J., J. Balog: Acta Phys. et Chem. (Szeged) **23**, 419 (1977).
- [17] Graddon, D. P.: Coord. Chem. Rev. **4**, 1 (1969).
- [18] Funck, L. L., T. R. Ortolano: Inorg. Chem. **7**, 567 (1968).
- [19] Graddon, D. P., R. A. Schulz: Austr. J. Chem. **18**, 1731 (1965).
- [20] Graddon, D. P.: J. Inorg. Nucl. Chem. **14**, 161 (1960).
- [21] Yokoi, H.: Inorg. Chem. **17**, 538 (1978).
- [22] Gano, P., H. M. N. H. Irving: J. Inorg. Nucl. Chem. **34**, 1885 (1972).
- [23] Barnes, R. A.: Pyridine and its Derivatives, Ed. by E. Klingsberg; I., p. 8., Intersci. Publ. N. Y.
- [24] Murrell, J. N., V. M. S. Gill: Trans. Faraday Soc. **60**, 248 (1965).
- [25] Garrett, P. R. et al.: J. Chem. Thermodyn. **3**, 135 (1971).

#### ИЗУЧЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ПРОДУКТОВ ПРИСОЕДИНЕНИЯ БИС (2,4-ПЕНТАДИЕНОЛ) ДВУХВАЛЕНТНОЙ МЕДИ И ПИРИДИНИЕВЫХ ОСНОВАНИЙ

Й. Часар и Н. М. Бизонь

Изучены равновесия реакций комплексообразования ацетилацетоната меди и нескольких 2-, 3-, и 4-замещенных пиридиниевых оснований. В соответствии с нашими и литературными данными не обнаружено корреляции между константами устойчивости и электродонорной или электроакцепторной силами заместителей пиридиниевых оснований.



## К ВОПРОСУ О КИНЕТИКЕ И ТОПОХИМИИ БЕЗЭМУЛЬГАТОРНОЙ ДИСПЕРСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА

И. А. АНДОР и И. ДРЕВЕНИ

Кафедра общей и физической химии университета им. Аттилы Йожефа, Сегед  
(Поступило в редакцию 20 сентября 1978 г.)

Рассмотрены влияние интенсивности перемешивания, соотношения фаз мономер — вода и температуры на кинетику эмульсионной полимеризации стирола инициированной персульфатом калия, проведенной в отсутствие эмульгатора. На основании полученных кинетических данных и рассмотрения дисперсности образовавшихся полимерных частиц, обсуждается топочимия реакции в таких системах. Указано на необходимость учета гидродинамических факторов при изучении кинетики безэмульгаторных дисперсионных полимеризационных процессов.

Получение полимерных дисперсий, в системах не содержащих эмульгатора, все больше привлекает исследователей: во-первых потому, что при загрязнении полимерного продукта эмульгатором ухудшаются его оптические, диэлектрические и некоторые другие свойства; во-вторых, для многих мономеров образующиеся полимерные дисперсии обладают размерами трудно достигаемыми при обычных латексных или суспензионных процессах полимеризации. Авторы монографии [1] подробно рассмотрели результаты основных работ, проведенных в области изучения механизма безэмульгаторных полимеризационных процессов. Очевидно, что несмотря на значительный практический и теоретический интерес, который представляют безэмульгаторные процессы полимеризации, механизм образования и стабилизации частиц в таких системах остается невыясненным.

В имеющейся литературе большинство авторов рассматривает влияние концентрации инициатора, соотношения мономерной и водной фаз и, особенно, природы мономеров на процесс безэмульгаторной полимеризации [2—6]. Особое место занимают среди инициаторов безэмульгаторных полимеризаций персульфаты, в присутствии которых показана возможность получения устойчивых полимерных дисперсий из ряда мономеров и их смесей [7—11].

Весьма мало данных имеется в литературе относительно влияния гидродинамических условий осуществления дисперсной полимеризации на кинетику и механизм процесса [12—15]. Поэтому задачей данной работы явилось изучение влияния гидродинамических и некоторых других условий осуществления безэмульгаторной эмульсионной полимеризации стирола, инициированной персульфатом калия (ПСК) на кинетику полимеризации и дисперсность образующегося продукта, с целью получения сведений о кинетических и топочимических особенностях такого процесса.

*Методика исследования*

Технический стирол очищался от ингибитора (гидрохинона) путем промывания раствором гидроокиси натрия марки «ХЧ» до бесцветных промывных вод, затем отмывался дистиллированной водой до нейтральных промывных вод, высушивался над хлористым кальцием и четырехкратно перегонялся в вакууме при остаточном давлении 10—15 мм рт.ст. в атмосфере азота высокой чистоты при температуре 40—45 °С. Очищенный стирол имел следующие константы:

$$d_4^{20} = 0.906, n_D^{20} = 1.5468 \text{ и } T_{\text{кпл}}^{760} = 142.2 \text{ } ^\circ\text{C}.$$

Применяемый в качестве инициатора ПСК дважды перекристаллизовался, чистота, определенная иодометрически составляла 99,8%. Бензол марки «ЧДА», применялся при определении молекулярных весов полимеров, высушенный над металлическим натрием и дважды перегнанный. Полученные в опытах полимерные дисперсии выделялись центрифугированием. Для очистки растворяли сухой полимер в бензоле и переосаждали в избытке спирта, сушили в вакууме при 50 °С и использовали для определения молекулярного веса вискозиметрическим способом [16].

За кинетикой полимеризационного процесса в начальных стадиях следили dilatометрически с использованием магнитного перемешивания [17], расчет глубины полимеризации производили согласно работы [18]. Постоянство температуры при полимеризации и определении вязкости растворов полимеров обеспечивалось с помощью водяного ультратермостата с точностью  $\pm 0,1^\circ$ .

*Экспериментальные данные и их обсуждение*

Выяснение вопроса о том, где происходит образование основной массы полимера при дисперсионной полимеризации мономера растворяющего свой полимер не представляет особых трудностей [19—21]. Очевидно, что при введении олеорастворимого красителя в мономер, в случае гранульной (суспензионной) полимеризации частицы полимера должны быть окрашены, а в случае же эмульсионной (латексной) полимеризации частицы должны быть бесцветными в своей основной массе.

Нами был применен маслорастворимый краситель «Судан III», который практически не растворяется в воде и мало чувствителен к действию инициатора. В dilatометр, содержащий воду с концентрацией ПСК равной 0,02 моль · л<sup>-1</sup> мы внесли стирол с растворенным красителем, при этом соотношение мономерной и водной фаз составляло 1:4 (т. е. кратность водной фазы было равно 4). После закрытия dilatометра проводили полимеризацию с магнитным перемешиванием со строгим соблюдением постоянства скорости перемешивания и геометрических параметров сосуда и мешалки при температуре 75 °С.

В системе без перемешивания в водной фазе очень медленно образовалась бесцветная дисперсия полистирола. Размеры образовавшихся частиц были относительно большими к концу процесса и основной интервал распределения по размеру был в пределах 2—5 м. В мономерной фазе происходила термическая полимеризация стирола, полимер был ярко окрашен в красный цвет.

При проведении полимеризации в такой же системе с возрастающей интенсивностью перемешивания, очевиден был факт ускорения процесса полимеризации. Образующаяся полистирольная дисперсия во всех случаях была совершенно бесцветной и лишь небольшая доля полимера (5—10% по весу), образовавшая быстро оседающие крупные гранулы содержала в себе краситель. Большинство этих гранул было неправильной формы с явными признаками слипания из более мелких частиц. Из этой серии простых опытов следует, что при безэмульгаторной полимеризации стирола в присутствии ПСК процесс полимеризации происходит в частицах зародыши которых образуются в молекулярном водном растворе, затем мономер из капель путем изотермической перегонки через водную фазу переходит в эти зародыши, образуя мономерно-полимерные частицы в которых завершается образование полимера. Полистирольная дисперсия в наших опытах в зависимости от скорости перемешивания представляла собой практически устойчивую или частично седиментирующую суспензию.

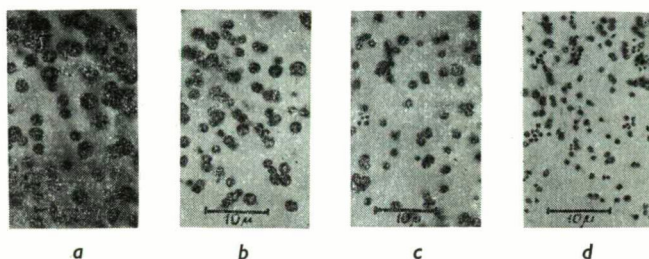


Рис. 1. Микрофотографии полистирольных дисперсий, полученных при разных скоростях перемешивания (г. р. м.): *a* — 0, *b* — 120, *c* — 240, *d* — 480.

Для выяснения влияния скорости перемешивания системы на дисперсность образующегося полистирола нами были проведены полимеризации при разных скоростях перемешивания до полной конверсии мономера в полимер и затем был проведен статистический микроскопический анализ размеров образовавшихся частиц. На рис. 1 представлены микрофото полистирольных частиц, полученных при разных скоростях перемешивания. Из полученных данных следует, что с увеличением скорости перемешивания уменьшаются средние размеры полистирольных частиц. Однако, необходимо отметить, что наблюдаемое уменьшение размеров частиц с возрастанием интенсивности перемешивания не столь само собой разумеющееся, как это проявляется, например, в гранульной полимеризации [22—24], поскольку полимеризация происходит не в каплях эмульсии мономера. Важно еще отметить, что полистирольные частицы правильной сферической формы и образующаяся дисперсия имеет узкое распределение по размеру.

С целью определения влияния интенсивности перемешивания полимеризационной системы на кинетику процесса мы dilatометрически следили за глубиной полимеризации в начальных стадиях. На рис. 2 представлена зависимость глубины превращения стирола от времени в начальный период реакции при разных скоростях перемешивания. На рис. 3 представлена зависимость стационарной

нарной скорости полимеризации стирола от скорости перемешивания. Из данных рис. 2 и 3 следует, что при безэмульгаторной полимеризации стирола реакция начинается без заметного индукционного периода, начальная и стационарная скорости полимеризации с возрастанием интенсивности перемешивания

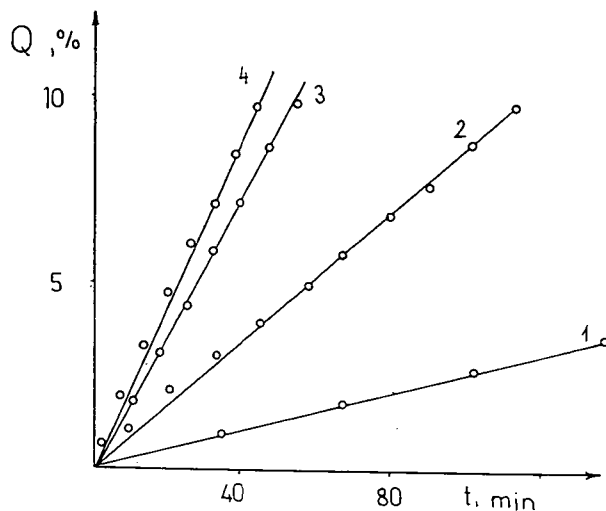


Рис. 2. Зависимость конверсии от времени при разных скоростях перемешивания в безэмульгаторной полимеризации стирола (г. р. м.): 1 — 0, 2 — 120, 3 — 1080, 4 — 360—720.

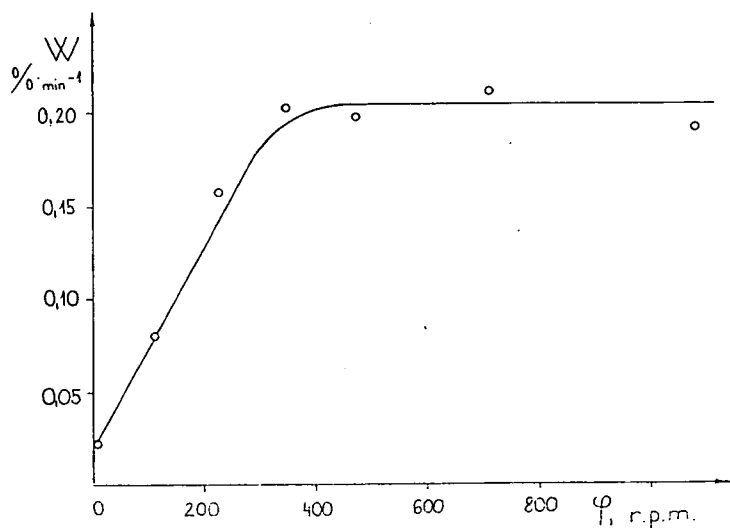


Рис. 3. Зависимость стационарной скорости полимеризации стирола от скорости перемешивания (г. р. м.) в безэмульгаторной эмульсионной полимеризации (конц. ПСК в водной фазе  $0.004 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ).

сначала увеличиваются, затем, достигнув предела, остаются практически постоянными. При повышении концентрации ПСК на один десятичный порядок ( $0,04 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ) получена зависимость аналогичная представленным данным на рис. 3.

Полученную зависимость скорости полимеризации от интенсивности перемешивания легче всего было бы объяснить прохождением акта инициирования на поверхности каплей мономера, однако, такое объяснение противоречило бы механизму установленному по опытам с подкрашиванием мономера. Представляется более вероятным предположить, что с возрастающей интенсивностью перемешивания происходит процесс дробления каплей, сопровождающаяся увеличением фазового контакта мономер — вода. Это способствует увеличению скорости растворения и равномерного распределения мономера в водной фазе и, следовательно, протеканию процесса инициирования в водном растворе в котором вследствие термического распада ПСК, содержатся иницирующие полимеризацию свободные радикалы. Известно, однако, что с увеличением скорости перемешивания размеры каплей уменьшаются только до определенного предела и дальнейшее увеличение числа оборотов мешалки не влияет на средний размер эмульсионных каплей и на скорость перехода мономера в водную фазу. Полученные нами данные по скоростям безэмульгаторной полимеризации находятся в хорошем соответствии с этими представлениями и подтверждаются также величинами молекулярных весов полистиролов, полученных при разных интенсивностях перемешивания полимеризационных систем. Полистирол образовавшийся в дисперсии без перемешивания имел молекулярный вес 1250 тыс. С перемешиванием со скоростью  $120 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$  образовавшийся полимер имел мол. вес 370 тыс., а при достижении предельной скорости процесса (начиная от  $360 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$ ) мол. вес имел значения близкие к 300 тыс.

При иницировании реакции в водной фазе, в условиях когда транспорт мономера к месту реакции не является лимитирующим, с увеличением относи-

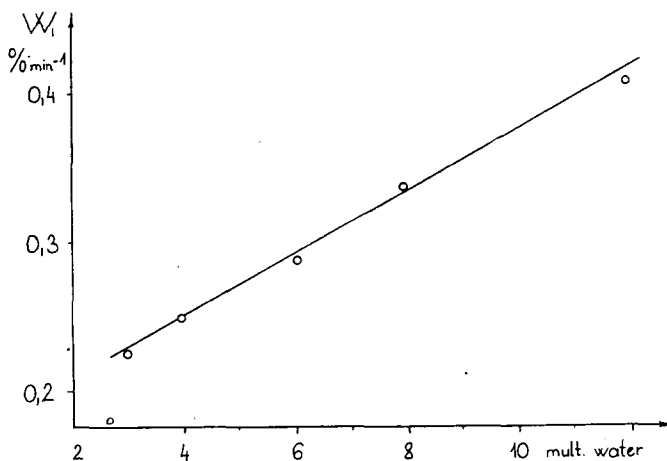


Рис. 4. Зависимость начальной скорости безэмульгаторной полимеризации стирола от кратности водной фазы (mult. water).

тельного количества воды, общая скорость полимеризации должна возрастать, а скорость отнесенная к единице объема водной фазы (удельная скорость) должна оставаться постоянной. На рис. 4 представлены данные полученные нами по начальным скоростям полимеризации отнесенным к единице объема водной фазы, концентрация ПСК в этих опытах составляла  $0,02 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ . Из приведенных на рис. 4 данных видно, что начальная удельная скорость полимеризации линейно растет с кратностью водной фазы. Однако, при более высоких степенях конверсии стационарная скорость полимеризации становится практически независимой от соотношения стирольной и водной фаз (см. рис. 5), что находится в хорошем согласии с общей теорией Смита-Юэрта [25] о механизме эмульсионной полимеризации и местах элементарных актов инициирования, роста и обрыва полимерных цепей.

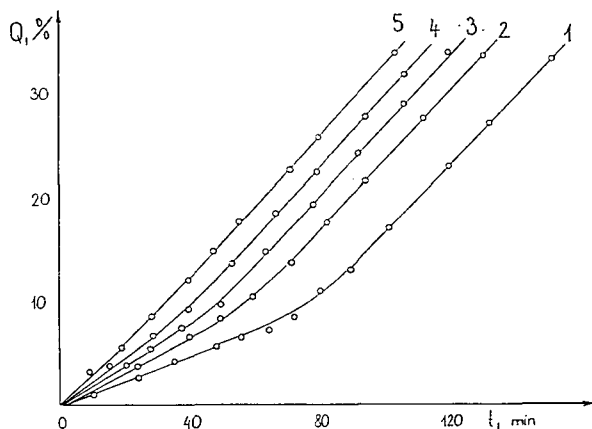


Рис. 5. Зависимость конверсии от времени при разных кратностях водной фазы в безэмульгаторной полимеризации стирола (mult. water): 1—3, 2—4, 3—6, 4—8, 5—12.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что в начальный период безэмульгаторного процесса происходит образование зародышей частиц в водной фазе, чему соответствует начальная скорость полимеризации. Естественно, общее число возникающих частиц и вместе с этим начальная скорость полимеризации будет возрастать с увеличением доли водной фазы в системе при равной концентрации инициатора в воде. Скорость полимеризации относительно единицы объема водной фазы должна бы оставаться постоянной, однако, вследствие изменений гидродинамических условий в системе при увеличении кратности водной фазы по отношению к мономеру, возрастает время жизни микрокапель, что способствует скорости растворения мономера в воде и образованию новых зародышей частиц. Этим объясняется увеличение начальной скорости полимеризации с возрастанием кратности водной фазы. Наблюдаемый эффект может быть поставлен в аналогию с влиянием добавок более полярных мономеров к стиролу [26].

Замечательно (как видно из данных рис. 1), что с увеличением скорости перемешивания уменьшаются средние размеры образующихся полимерных частиц, но при увеличении кратности водной фазы размеры частиц практически не меняются. Таким образом становится очевидной корреляция между стационарной скоростью полимеризации и размерами образующихся полимерных частиц.

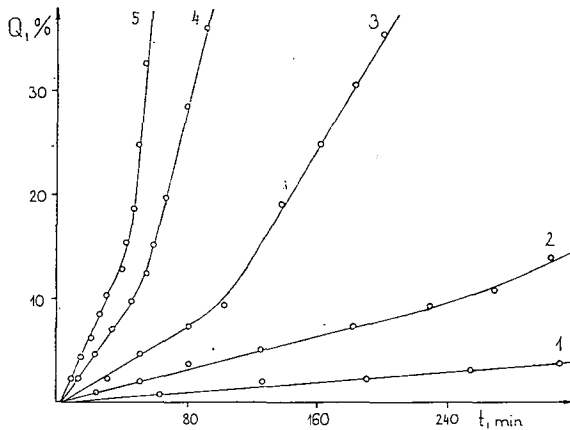


Рис. 6. Зависимость конверсии от времени при разных температурах проведения безэмульгаторной полимеризации стирола (°C): 1 — 45, 2 — 55, 3 — 65, 4 — 75, 5 — 85.

Как это видно из данных приведенных на рис. 6, при изменении температуры резко изменяются не только начальная, но и стационарная скорости безэмульгаторной полимеризации стирола. Это является, в первую очередь, следствием увеличения скорости возникновения свободных радикалов из инициатора, во вторую очередь, может быть следствием увеличения растворимости стирола в воде (что составляет повышение растворимости от  $1,75 \cdot 10^{-2} \text{ г} \cdot 100 \text{ г}^{-1}$  при 45 °C до  $8,25 \cdot 10^{-2}$  при 85 °C [27]). Данные рис. 7 показывают, что при повышении температуры значительно уменьшаются размеры образующихся полимерных частиц. В таблице представлены основные интервалы размеров полистирольных частиц, полученных при разных температурах проведения полимеризации. Из данных таблицы можно предположить, что распределение по размеру образующихся полимерных частиц определяется соотношением

Таблица

Основной интервал размеров полимерных частиц, полученных при разных температурах в безэмульгаторной полимеризации стирола

Температура, °C	45	55	65	75	85	95
Осн. интервал размеров, м	1—5	2—4	2.5—3	1—2.5	1—2	0.5—1.5



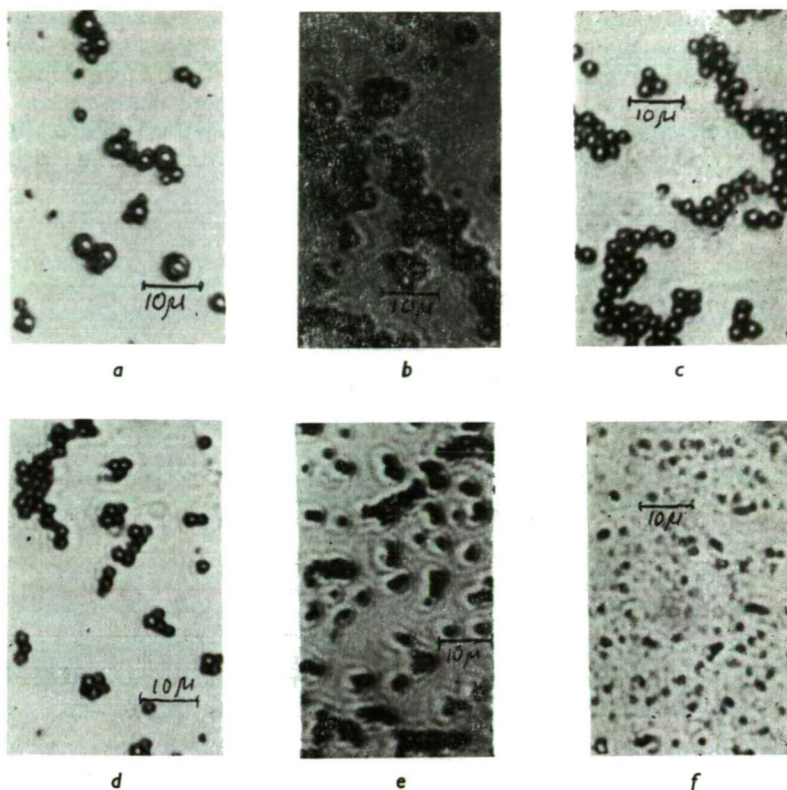


Рис. 7. Микрофотографии полистирольных дисперсий, полученных при разных температурах (°C): a — 45, b — 55, c — 65, d — 75, e — 85, f — 95.

скорости генерации инициирующих процесс полимеризации радикалов и скорости растворения мономера в водной фазе.

В работе [28] было показано, что скорость полимеризации этилакрилата в безэмульгаторной системе возрастает с увеличением конверсии. Авторы это явление объясняют тем, что в отсутствие эмульгатора реакция первоначально протекает в водном растворе, но по мере образования полимерной фазы перемещается в частицы, а при наличии эмульгатора она уже на ранних стадиях протекает в частицах. Полученные нами данные по безэмульгаторной полимеризации стирола находятся в хорошем соответствии с этими представлениями, на рис. 5 и 6 явно видны изломы на кинетических кривых, которые могут быть объяснены только вышеотмеченным явлением.

Факт увеличения размеров частиц по мере протекания полимеризации не вызывает сомнений [1]. Наши данные показывают, что имеется возможность воздействия на окончательные размеры полимерных частиц изменениями температуры и гидродинамических условий проведения полимеризации без эмульгатора.



Экспериментальные данные, полученные нами по влиянию гидродинамических условий осуществления процесса безэмульгаторной полимеризации на кинетику реакции, показывают на необходимость учета этого фактора при рассмотрении кинетических и топохимических особенностей таких процессов.

#### Литература

- [1] Елисеева, В. И., С. С. Иванчев, С. И. Кучанов, А. В. Лебедев: Эмульсионная полимеризация и ее применение в промышленности, «Химия», Москва, 1976.
- [2] Fitch, R. M., M. B. Prenosil, K. J. Sprick: *J. Polymer Sci.* **27**, С 95 (1969).
- [3] Dunn, A. S., P. A. Taylor: *Makromol. Chem.* **83**, 207 (1965).
- [4] Willis, I. M.: *Ind. Eng. Chem.* **41**, 2272 (1949).
- [5] Хомиковский, П. М.: *Успехи хим.*, **27**, 1025, (1958), **28**, 547 (1959).
- [6] Елисеева, В. И., Л. В. Козлов, С. С. Дрезельс: Докл. АН СССР **186**, 128 (1969).
- [7] Patsiga, R., L. M. Stannet: *J. Phys. Chem.* **64**, 801 (1960).
- [8] Елисеева, В. И., И. В. Назарова, С. А. Петрова: *Коллоидн. ж.* **30**, 37 (1968).
- [9] Лебедев, А. В., Н. А. Фермор, Ю. М. Яковлев: Тезисы докл. VI. Всесоюзной конф. коллоидн. хим., Воронеж, 1968, ст. 159.
- [10] Елисеева, В. И., И. В. Назарова, А. Б. Таубман: Докл. АН СССР **175**, 1082 (1967).
- [11] Sheetz, D. P.: *J. Appl. Polymer Sci.*: **9**, 3759 (1954).
- [12] Цветков, Н. С.: Вестник Львовского ун-та, 1963, вып. 6, сер. хим., ст. 13.
- [13] Thomas, W. M., E. H. Gleason, G. Mino: *J. Polymer Sci.* **24**, 43 (1957).
- [14] Рutowский, Б. Н., Г. С. Гончаров: *Ж. прикл. хим.* **26**, 434 (1953).
- [15] Роскин, Е. С.: *Ж. прикл. хим.* **32**, 676 (1959).
- [16] Шатеништейн, А. И. и др.: Практическое руководство по определению молекулярных весов полимеров, «Химия», Москва, 1964.
- [17] Пучин, В. А., Т. И. Юрженко: *Зав. лаб.* **21**, 205 (1955).
- [18] Баландина, К., К. Березан, А. Добромислова, Б. Догадкин: *Изв. АН СССР, сер. хим.* **423** (1936).
- [19] Рutowский, Б. Н., Г. С. Гончаров, Я. Г. Гончаров: *Хим. пром.* № 3, 75 (1949), № 4, 106 (1951).
- [20] Шевляков, А. С., К. С. Минскер: *Коллоидн. ж.* **20**, 237 (1958).
- [21] Теплов, Б. Ф., П. М. Хомиковский: *Коллоидн. ж.* **20**, 469 (1958).
- [22] Hopff, H., H. Lüssi, P. Gerspacher: *Makromol. Chem.* **78**, 24, 37 (1964).
- [23] Winslow, F. H., W. Matreyek: *Ind. Eng. Chem.* **43**, 1108 (1951).
- [24] Trommsdorf, E., C. E. Schildknecht: *High Polymers*, vol. 10, Intersci. Publ., New York—London, 1956, p. 69.
- [25] Smith, W. V., R. H. Ewart: *J. Chem. Phys.* **16**, 592 (1948).
- [26] Roe, Ch. P.: *Ind. Eng. Chem.*: **60**, 20 (1968).
- [27] Вацулик, П.: *Химия мономеров*, т. I, Иностран. лит., Москва, 1960, ст. 681.
- [28] Елисеева, В. И., С. А. Петрова: *Высокомолекуляр. соед.* **12**, А, 1621 (1970).

#### KINETICAL AND TOPOCHEMICAL PROBLEMS IN THE DISPERSION POLYMERIZATION OF STYRENE WITHOUT EMULSIFIER

*J. A. Andor and I. Dreveni*

The effect of stirring intensity, of the monomer-water phase ratio and of temperature were determined in the emulsion polymerization of styrene, initiated with  $K_2S_2O_8$ , without emulsifier. On the basis of the kinetic data and the interpretation of the size of polymer particles formed, the topochemistry of polymerization on such systems were discussed. The authors pointed to the necessity of taking into consideration the hydrodynamic parameters in the kinetic investigation of dispersion polymerization processes without emulsifier.

A kiadásért felelős: Dr.-Tandori Károly  
1978

A kézirat nyomdába érkezett: 1978. november. Megjelenés: 1979. június  
Példányszám: 550. Ábrák száma 45. Terjedelem: 7 (A/5) ív  
Készült monószedéssel, íves magasnyomással, az MNOSZ 5601—50/A szabványok szerint  
78-5418 — Szegedi Nyomda — F. v.: Dobó József igazgató

TOMI PRIORES

Acta Chemica, Mineralogica et Physica	Tom. I,	Fasc. 1—2,	1928—29.
Acta Chemica, Mineralogica et Physica	Tom. II,	Fasc. 1—2,	1932.
Acta Chemica, Mineralogica et Physica	Tom. III,	Fasc. 1—3,	1934.
Acta Chemica, Mineralogica et Physica	Tom. IV,	Fasc. 1—3,	1934.
Acta Chemica, Mineralogica et Physica	Tom. V,	Fasc. 1—3,	1937.
Acta Chemica, Mineralogica et Physica	Tom. VI,	Fasc. 1—3,	1938.
Acta Chemica, Mineralogica et Physica	Tom. VII,	Fasc. 1—3,	1939.
Acta Chemica et Physica	Tom. I,	Fasc. 1—2,	1942.
Acta Chemica et Physica	Tom. II,	Fasc. 1—6,	1948—50.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. I,	Fasc. 1—4,	1955.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. II,	Fasc. 1—4,	1956.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. II,	Fasc. 1—5,	1957.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. IV,	Fasc. 1—2,	1958.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. IV,	Fasc. 3—4,	1958.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. V,	Fasc. 1—2,	1959.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. V,	Fasc. 3—4,	1959.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. VI,	Fasc. 1—4,	1960.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. VII,	Fasc. 1—2,	1961.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. VII,	Fasc. 3—4,	1961.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. VIII,	Fasc. 1—2,	1962.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. VIII,	Fasc. 3—4,	1962.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. IX,	Fasc. 1—2,	1963.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. IX,	Fasc. 3—4,	1963.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. IX,	Fasc. 3—4,	1963.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. X,	Fasc. 1—2,	1964.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. X,	Fasc. 3—4,	1964.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XI,	Fasc. 1—2,	1965.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XI,	Fasc. 3—4,	1965.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XII,	Fasc. 1—2,	1966.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XII,	Fasc. 3—4,	1966.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XIII,	Fasc. 1—2,	1967.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XIII,	Fasc. 3—4,	1967.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XIV,	Fasc. 1—2,	1968.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XIV,	Fasc. 3—4,	1968.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XV,	Fasc. 1—2,	1969.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XV,	Fasc. 3—4,	1969.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XVI,	Fasc. 1—2,	1970.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XVI,	Fasc. 3—4,	1970.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XVII,	Fasc. 1—2,	1971.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XVII,	Fasc. 3—4,	1971.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XVIII,	Fasc. 1—2,	1972.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XVIII,	Fasc. 3—4,	1972.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XIX,	Fasc. 1—2,	1973.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XIX,	Fasc. 3,	1973.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XIX,	Fasc. 4,	1973.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XX,	Fasc. 1—2,	1974.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XX,	Fasc. 3,	1974.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XX,	Fasc. 4,	1974.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XXI,	Fasc. 1—2,	1975.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XXI,	Fasc. 3—4,	1975.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XXII,	Fasc. 1—4,	1976.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XXIII,	Fasc. 1,	1977.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XXIII,	Fasc. 2—3,	1977.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XXIII,	Fasc. 4,	1977.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XXIV,	Fasc. 1—2,	1978.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XXIV,	Fasc. 3,	1978.

## INDEX

<i>Э. Варга, Л. Козма, Э. Фаркаш и М. Молнар: Исследование фотохимических процессов растворов родамина 6Ж хроматографическим методом</i> .....	423
<i>А. Н. Рубинов, Б. А. Буцук и А. П. Ступак: Кинетика образования межмолекулярной водородной связи в растворах мероцианиновых красителей</i> .....	433
<i>K. Szücs, B. Rácz, B. Némét, L. Kozma, I. Sánta and M. Hilbert: Measurement of Fluorescence Decay by TEA uv Nitrogen Laser Excitation</i> .....	437
<i>B. Némét, I. Sánta, L. Kozma and B. Rácz: Investigations of uv TEA N<sub>2</sub> Lasers based on Ceramic Capacitors</i> .....	445
<i>N. Dulić and L. Horváth: The Dielectric Behaviour of some Polar Substances in the Region of Phase Transformation</i> .....	451
<i>J. Marx und K. Schiller: Absorptions- und Fluoreszenzverhalten kationischer Farbstoffe in festen Schichten aus Polyvinylalkohol</i> .....	457
<i>W. Abraham, Ch. Csongár und D. Kreysig: Photochemie substituierter Cycloheptatriene IV. Fluoreszenzverhalten monoarylsustituierter Cycloheptatriene</i> .....	465
<i>J. Császár, J. Balog and A. Makáry: Ultraviolet, Infrared and NMR Spectral Studies of Aromatic Schiff Bases</i> .....	473
<i>J. Császár and N. M. Bizony: Study of Adduct Formation of Bis (2,4-Pentanediono) Copper (II) with Pyridine Bases.</i> .....	487
<i>Й. А. Андор и И. Древени: К вопросу о кинетике и топохимии беземальгаторной дисперсионной полимеризации стирола</i> .....	491