

63. Untersuchung reversibler Photoprozesse durch Blitzlichtphotoiyse III. Photochromie des 1,3,6',8'-Tetramethyl-dehydrodianthrone¹⁾²⁾

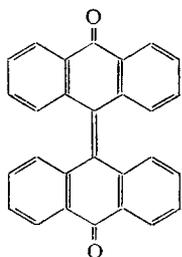
von J. R. Huber, U. Wild und Hs. H. Günthard

(13. I. 67)

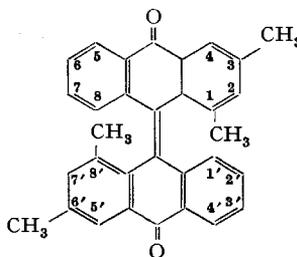
1. Einleitung

1.1. *Allgemeines.* Molekeln, welche unter Lichteinwirkung einen Farbwechsel zeigen und in einer Dunkelreaktion wieder reversibel in die Ausgangsform übergehen, bilden photochrome oder phototrope Systeme³⁾. Zum ersten Mal beobachtete MARCKWALD [2] Ende des letzten Jahrhunderts diese Erscheinung an organischen Substanzen. Heute sind einige hundert organische und viele anorganische Verbindungen bekannt, die in Lösung oder in festem Zustand dieses Phänomen zeigen. Allgemeine Angaben, an welche konstitutionelle Faktoren das photochrome Verhalten gebunden ist, sind noch nicht möglich. Nur in wenigen Fällen konnte der Mechanismus, der von System zu System verschieden ist, aufgeklärt werden. EXELBY & GRINTER [3] geben in ihrem Artikel «Phototropy» eine umfassende Zusammenstellung photochromer Substanzen und postulierter Mechanismen für die Photochromie.

1.2. *Photochromie des Dehydrodianthrone und seiner Derivate.* HIRSHBERG [4] beobachtete 1950 erstmals, dass schwach gelbliche Lösungen von Dehydrodianthron (I) und einiger seiner Derivate bei 213°K durch UV.-Bestrahlung einen Farbwechsel nach grün zeigen. Wie HIRSHBERG & FISCHER [5] weiter feststellten, kann die photochrome Form dieser Substanzen nur in Lösung, nicht aber im Festkörper oder in organischen Gläsern gebildet werden. Der photochrome Zustand des Dimethylderivates, welches in einer Toluol-Methanol-Mischung bei 198°K gelöst war, konnte auch mittels Elek-



I Dehydrodianthron
(Bianthron)



II 1,3,6',8'-Tetramethyl-dehydrodianthron = TMD

¹⁾ Zweite Mitteilung siehe [1].

²⁾ Diese Arbeit wurde an der Sommerversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft vom 1. Oktober 1966 in Solothurn in gekürzter Form vorgetragen und enthält Teile der Dissertation von J. R. HUBER, ETH, Zürich 1966, Nr. 3930.

³⁾ Eine der Photochromie verwandte Erscheinung ist die Thermochromie, bei welcher der reversible Farbwechsel thermisch erzeugt wird.

tronenbeschuss erzeugt werden [6]. Mit Licht im Frequenzbereich von 23000 cm^{-1} bis ca. 15500 cm^{-1} gelang es HIRSHBERG [7] die Rückreaktion der Photochromie stark zu beschleunigen (optisches Bleichen). Zu einem heftigen Disput zwischen HIRSHBERG und KORTÜM kam es über die von HIRSHBERG aufgrund gleicher Absorptionsspektren im Sichtbaren behauptete Identität des photochromen und thermochromen Zustands. KORTÜM *et al.* [8] zeigten nämlich mittels Absorptionsspektren im UV.-Bereich, dass diese beiden Formen nicht identisch sein könnten. Neben der charakteristischen Bande bei 15500 cm^{-1} konnten noch weitere kürzerwellige Banden für die photochrome Form beobachtet werden. WASSERMAN & DAVIS [9] hingegen teilten die Ansicht von HIRSHBERG, nachdem sie für die thermochrome und photochrome Form gleich grosse Zerfallskonstanten erster Ordnung gemessen hatten. KORTÜM *et al.* [10] stellten mit der magnetischen Wägemethode für den photochromen Zustand Paramagnetismus fest, während sich der thermochrome Zustand als diamagnetisch erwies. Ausserdem konnte mit Lösungsmitteln verschiedener Polaritäten gezeigt werden, dass ein dipolares Ion für die photochrome Form nicht in Betracht falle. KORTÜM schlug daher für diese Form ein Doppelradikal mit entkoppelten, um 90° gegeneinander verdrehten Anthronhälften vor. Anstelle des photochemisch instabilen Dehydrodianthrone (I) wurde in den meisten nachfolgenden Arbeiten nur noch das photochemisch stabilere 1,8'-Dimethyl-Dehydrodianthron oder das TMD (II) verwendet, die beide nicht thermochrom sind. In einer weiteren Veröffentlichung teilten KORTÜM & BAYER [11] mit, dass durch Bestrahlung bei tiefer Temperatur nicht nur eine, sondern *zwei* photochrome Formen des TMD gebildet werden, von denen die eine mit der auf chemischem Wege erzeugbaren thermochromen Form identisch sei. KORTÜM & BACH [12] versuchten dann mit Hilfe der Fluoreszenzintensität der Grundform die Umwandlungsgeschwindigkeit des Grundzustandes in die beiden photochromen Formen zu bestimmen. ESR.-Messungen wurden von WASSERMAN & WOODWARD [13] sowie von HIRSHBERG & WEISSMAN [14] durchgeführt. Die Ersteren stellten bei Bestrahlungsexperimenten mit dem photochemisch instabilen Dehydrodianthron ein ESR.-Signal fest und interpretierten daher die photochrome Form als ein Radikal. Dagegen fanden HIRSHBERG und andere beim Dimethylderivat kein Signal.

Trotz der grossen Anzahl spektroskopischer und kinetischer Daten, die heute vorliegen, ist es kaum möglich, aus diesen sich teils widersprechenden Angaben die Photochromie von I und seiner Derivate befriedigend zu erklären. Auch die Ergebnisse kristallographischer Untersuchungen an I und verwandten Verbindungen wie z. B. Bixanthylen sind in dieser Hinsicht nicht schlüssig. HARNIK & SCHMIDT [15] fanden für I im Grundzustand eine treppenförmige Molekelstruktur und schlugen für die thermochrome Form ein Konformeres vor. Für Bixanthylen bestimmten MILLS & NYBURG [16], sowohl für den Grundzustand als auch für die thermochrome Form, ununterscheidbare Strukturen. Sie betrachten daher den thermochromen Zustand dieser und ähnlicher Verbindungen als tiefliegendes Triplett.

In der vorliegenden Arbeit versuchten wir mit Hilfe der Blitzlichtphotolyse folgende Probleme zu klären: Wie wird der photochrome Zustand des TMD erreicht und welches ist seine Zerfallskinetik? Treten neben dem photochromen Zustand noch andere kurzlebige Zustände auf, welche direkt oder indirekt mit der Photochromie zusammenhängen?

Im Laufe unserer Untersuchungen stellten wir fest, dass neben den photochromen Zuständen noch Tripletzustände des TMD auftreten, die nicht direkt mit dem reversiblen Farbwechsel zusammenhängen. In diesem ersten Teil berichten wir über das photochrome Verhalten dieser Verbindung in den Lösungsmitteln Cyclohexan und Triacetin (Glycerintriacetat) sowie in Plexiglasmatrizen. In einem zweiten Teil werden wir die Ergebnisse der Tripletuntersuchungen diskutieren⁴⁾.

2. Experimenteller Teil

2.1. Herstellung der Substanz und Entgasungsprozess der Lösungen. 1,3,6',8'-Tetramethyldehydrodianthron (II) wurde ausgehend von 1,3-Dimethylantrachinon über 1,3,6',8'-Tetramethyl-dihydrodianthron nach KORTÜM *et al.* [17] hergestellt. Gereinigt wurde das Endprodukt durch Umkristallisieren aus Butanol und aus Essigester, sowie durch zweimalige Chromatographie mit Toluol und Essigester als Elutionsmittel. Sämtliche Operationen führte man im Dunkeln aus.

Die Lösungsmittel Cyclohexan (FLUKA *puriss.*) und Triacetin (Glycerintriacetat, FLUKA *purum*) wurden redestilliert (Triacetin über eine 30 cm lange VIGREUX-Kolonne unter Stickstoff) und an einer Aloxsäule getrocknet.

Die in die Messzellen gebrachten Lösungen entgaste man im Diffusionsvakuum unter Verwendung von Ultraschall (PHILIPS Ultraschallgenerator PH 2000/01, 21 kHz, 35 Watt), um die Lösungen von Sauerstoff zu befreien. Nach 6 bis 11 Entgasungs-Zyklen (Einfrieren – Pumpen – Auftauen) konnten die Zellen bei einem Enddruck von weniger als $4 \cdot 10^{-5}$ Torr vom Hochvakuumsystem abgeschmolzen werden. Das gleiche Ergebnis konnte auch erreicht werden, indem man die Lösungen zuerst während 30 min mit Argon oder Stickstoff spülte und sie anschliessend noch drei Entgasungs-Zyklen unterzog.

2.2. Herstellung der Plexiglasmatrizen. Methylmethacrylat mit 0,01% Hydrochinon als Inhibitor wurde mit 5-proz. Natriumhydroxyd-Lösung, 20-proz. Natriumchlorid-Lösung und mit destilliertem Wasser mehrmals ausgeschüttelt. Nach Destillation über eine 30 cm lange VIGREUX-Kolonne unter Stickstoff im Vakuum (Sdp. 45° bei ca. 30 Torr) wurde das Produkt an einer Kolonne mit Alox getrocknet. Als Katalysator für die Polymerisation des Methylmethacrylats verwendete man α - α' -Azodiisobutyronitril (FLUKA *purum*), das dreimal aus 95-proz. Alkohol umkristallisiert worden war.

Methylmethacrylat, TMD und Katalysator (0,01 Gew.-% der Lösung) wurden in Pyrexampullen mit einem Innendurchmesser von 25 mm und einer Länge von 25 cm gebracht und nach den beschriebenen Methoden entgast. In einem thermostatierten Wasserbad wurden dann die Lösungen polymerisiert, wobei die Temperatur im Lauf von 6 Tagen von 30° auf 80° kontinuierlich erhöht wurde. Zum Schluss brachte man die Ampullen 24 h in einen Trockenschrank bei 115° und liess sie anschliessend langsam abkühlen. Die Rohlinge (Schrumpfung 20%) wurden auf der Drehbank zu Stäben von 20 mm Durchmesser und 10 cm Länge abgedreht, nachdem man oben und unten am Rohling je eine 1 cm dicke Probe für UV.-VIS.-Spektren abgestochen hatte. Die Stäbe und die beiden Proben wurden optisch poliert und bis zu ihrer Verwendung unter Stickstoff aufbewahrt. Damit die Stäbe auch in der Blitzlichtapparatur nicht mit Sauerstoff in Berührung kamen, brachte man sie in 11 cm lange Pyrexmesszellen, pumpte diese mehrmals am Hochvakuumsystem aus, und füllte sie schliesslich mit reinem Stickstoff.

2.3. Messzellen. Als Messzellen für die Lösungen dienten Pyrexzellen mit einem Innendurchmesser von 20 mm und einer Schichtlänge von 100 mm. Im Temperaturbereich von –25° bis 70° wurden diese Zellen durch Zirkulation einer Wasser-Methanol-Mischung in einem 10 mm dicken Aussenmantel auf $\pm 0,5^\circ$ thermostatiert. Für tiefere Temperaturen wurde eine spezielle Tieftemperatur-Messzelle verwendet. Diese besteht aus einem doppelwandigen, evakuierten Quarz-zylinder (Aussendurchmesser 13 cm, Innendurchmesser 10 cm, Länge 25 cm), der oben und unten durch heizbare Nylondeckel mit Quarzdoppelfenstern abgeschlossen wird. Im Innern der Zelle befindet sich ein Halter für die Lösungsmittel-Messzellen oder die Plexiglasstäbe, sowie ein

⁴⁾ IV. Mitteilung: Tripletzustände des 1,3,6',8'-Tetramethyl-dehydrodianthrons, wird nächstens in dieser Zeitschrift veröffentlicht.

Thermoelement. Mit kaltem gasförmigem Stickstoff lässt sich die Zelle zwischen Zimmertemperatur und -160° auf jede beliebige Temperatur thermostatisieren.

2.4. Blitzlichtapparat. Wir benutzten eine in unserem Laboratorium von WILD & GÜNT-HARD [18] entwickelte Blitzlichtapparat mit Zündfunkenstrecke. Die für die Messungen verwendeten totalen Blitzenergien betragen zwischen 100 J (10 kV, 2 μ F) und 755 J (27,5 kV, 2 μ F). Die mit Argon mit einem Druck von 10 Torr gefüllte Blitzlichtröhre emittierte in die Messzelle bei einer totalen Blitzenergie von 400 J (20 kV, 2 μ F) ungefähr 5.10^{18} Quanten im photochemisch aktiven Spektralgebiet von 33000–25000 cm^{-1} . Die Anordnungen für die Blitzlichtspektroskopie und die kinetische Spektrophotometrie waren dieselben, wie sie in [18] beschrieben wurden.

Für die kinetischen Messungen wurden im UV- und im sichtbaren Gebiet ein Photomultiplier EMI 9552 B mit Quarzfenster und im infraroten Gebiet ein mit flüssigem Stickstoff gekühlter Photomultiplier des Typs Du MONT K 2276 verwendet.

3. Resultate

3.1. TMD in Cyclohexanlösungen. – **3.1.1. Blitzlichtspektroskopie:** Es wurden $5 \cdot 10^{-5}$ M TMD-Cyclohexanlösungen bei Zimmertemperatur untersucht. Das Absorptionsspektrum des angeregten Zustandes wurde nach 5 μ s bis 1 s nach dem Anregungsblitz aufgenommen (Photoplatten ILFORD HP 3). Fig. 1 zeigt als Beispiel ein solches Spektrum, welches die folgenden beiden Tatsachen belegt: a) Der photochrome Zustand ${}^1A_1^*$ (charakteristische Absorptionsbande oberhalb 17000 cm^{-1} , vgl. Fig. 4) ist bereits nach 5 μ s (untere Nachweisgrenze der Apparatur) voll bevölkert; b) kurzlebige Zwischenzustände mit einer Lebensdauer $> 5 \mu$ s können nicht beobachtet werden.

Photochemische Zersetzungsprodukte traten unter diesen Versuchsbedingungen nicht auf. Es ist jedoch darauf hinzuweisen, dass die hohe Photostabilität auf sorgfältig entgaste Lösungen beschränkt ist.

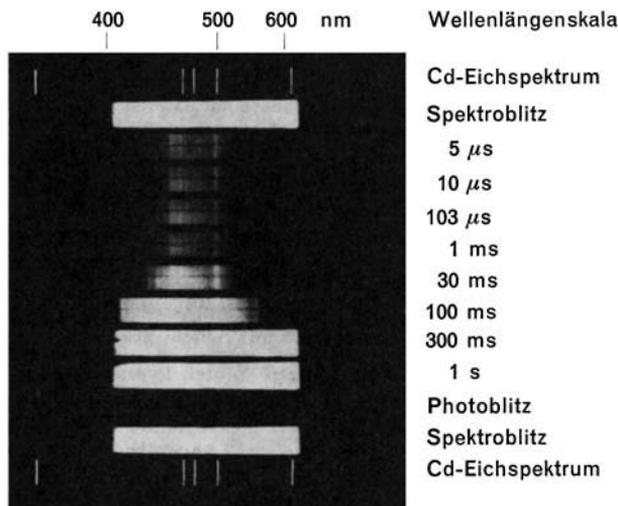


Fig. 1. Aufnahmeserie der Absorption des photochromen Zustandes ${}^1A_1^*$ von TMD in Cyclohexan mit Blitzlichtspektroskopie

TMD-Konzentration $5 \cdot 10^{-5}$ M, Anregungsblitz 400 J, Zimmertemperatur (rechts neben den Spektren sind die Verzögerungszeiten zwischen Photoblitz und Spektroblitz angegeben)

3.1.2. *Kinetische Spektrophotometrie*: An einer auf 293°K thermostatierten $4,95 \cdot 10^{-5}$ M TMD-Cyclohexanlösung wurden im Frequenzgebiet von 27000 cm^{-1} bis 13000 cm^{-1} die Grössen ΔD_0 für den photochromen Zustand punktweise und in Schritten von 100 \AA ermittelt:

$$\Delta D_0 = D_{(+0)} - D_{(-0)},$$

worin $D_{(+0)}$: auf die Zeit Null zurückextrapolierte optische Dichte der angeregten Lösung, und $D_{(-0)}$: optische Dichte der Lösung vor der Anregung bedeuten.

Für ein System mit den Teilchen 1A_1 (Grundzustand) und ${}^1A_1^*$ (angeregter Zustand) und den Anfangsbedingungen $c({}^1A_1)_{t=0} = c_0$, $c({}^1A_1^*)_{t=0} = 0$ erhält man:

$$\Delta D_0 = c({}^1A_1^*)_{t=+0} \cdot l \cdot ({}^1\epsilon_1^* - {}^1\epsilon_1),$$

wobei ${}^1\epsilon_1$ der Extinktionskoeffizient des Grundzustandes und ${}^1\epsilon_1^*$ derjenige des photochromen Zustandes ist.

Fig. 2 gibt das so bestimmte Absorptionsspektrum wieder. Die dabei verwendete Blitzenergie betrug 400 J. Die Werte von ΔD_0 wurden aus den Zerfallskurven (Transmissionskurven) durch eine Ausgleichsrechnung (Algol-Rechenprogramm [1]) bestimmt. Die Werte von $D_{(-0)}$ wurden auf einem BECKMAN DK-2-Spektrographen ermittelt. Der Zerfall der photochromen Form gehorcht streng einer Kinetik erster Ordnung. In Tab. I sind für *zwei* Temperaturen und *zwei* Frequenzen die errechneten Zerfallskonstanten aufgeführt. Die Zerfallskonstante hängt stark von der Temperatur, jedoch nicht von der Wellenlänge ab.

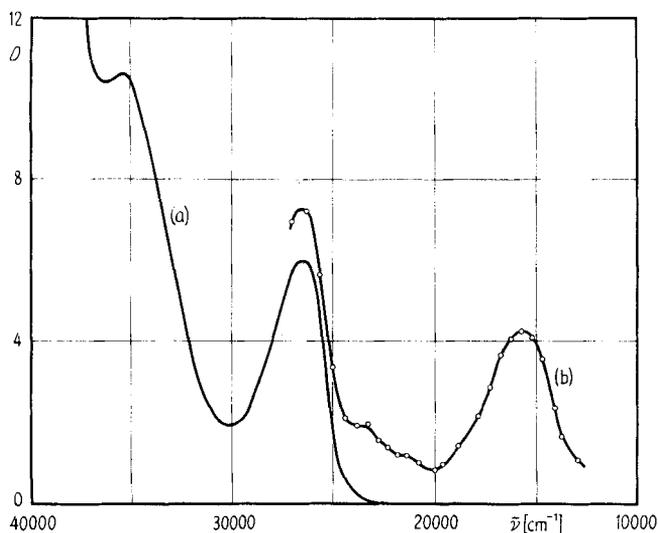


Fig. 2. *Absorptionsspektrum von TMD in Cyclohexan*
TMD-Konzentration $4,95 \cdot 10^{-5}$ M, Schichtdicke 10 cm, Temperatur 293°K

a) Grundzustand 1A_1 : $D_{(-0)} = c_0 \cdot {}^1\epsilon_1 \cdot l$

b) photochromer Zustand ${}^1A_1^*$:

$$D_{(+0)} = D_{(-0)} + \Delta D_0 = c({}^1A_1^*)_{t=+0} \cdot l + (c_0 - c({}^1A_1^*)_{t=+0}) \cdot {}^1\epsilon_1 \cdot l$$

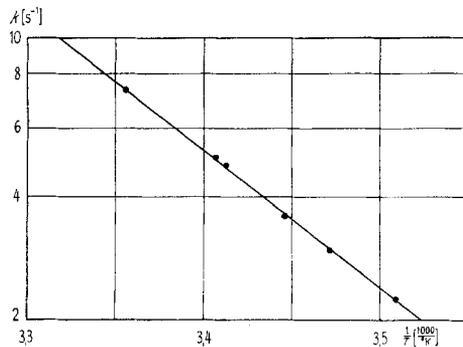
Tabelle I. *Zerfall erster Ordnung des photochromen Zustands ${}^1A_1^*$ in Cyclohexan*
 Ausgeglichene Werte der Messgrösse ΔD_0 und der Zerfallskonstante k
 $S(\Delta D_0)$: Varianz von ΔD_0 , $S(k)$: Varianz von k , MFE: mittlerer Fehler der Einzelmessung.

$\tilde{\nu}$ cm ⁻¹	T °K	ΔD_0	$S(\Delta D_0)$	k s ⁻¹	$S(k)$ s ⁻¹	MFE · 10 ⁹
21 300	293	1,19	0,02	5,021	0,007	1,2
15 600	293	4,33	0,02	5,058	0,009	2,2
21 300	284	0,90	0,01	1,928	0,003	1,7
15 600	284	4,25	0,02	1,923	0,004	2,6

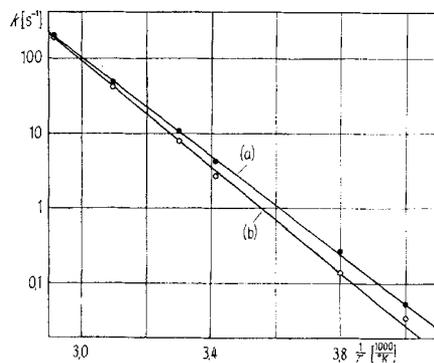
3.1.3. *Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante.* Die Temperaturabhängigkeit der Zerfallskonstante erster Ordnung in Cyclohexan liefert die ARRHENIUS-Darstellung Fig. 3a. Aus der statistischen Analyse dieser Daten erhält man die Aktivierungsenergie E und den Frequenzfaktor A dieses Zerfallsprozesses:

$$E = 15630 \pm 130 \text{ cal/mol,}$$

$$A = 2,43 \cdot 10^{12} \pm 0,56 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}.$$



3a) $4,95 \cdot 10^{-5}$ M Cyclohexanlösung



3b) $3,1 \cdot 10^{-5}$ M Triacetinlösung (siehe 3.2.)

a) Zerfall ${}^1A_1^* \rightarrow {}^1A_1$ ($\tilde{\nu} = 13\,350 \text{ cm}^{-1}$)

b) Zerfall ${}^1A_1^* \rightarrow {}^1A_1$ ($\tilde{\nu} = 21\,300 \text{ cm}^{-1}$)

Fig. 3. ARRHENIUS-Darstellungen der Zerfallskonstanten der photochromen Zustände von TMD

3.1.4. *Sättigungsexperiment.* Steigert man die Blitzenergie, so lässt sich für die Besetzung des photochromen Zustands ${}^1A_1^*$ – wie Fig. 4 beweist – Sättigung erreichen. Um den Extinktionskoeffizienten des Teilchens ${}^1A_1^*$ abschätzen zu können, wurden die Sättigungsexperimente an einer $0,82 \cdot 10^{-5}$ -M-Lösung durchgeführt; durch Wahl niedriger Konzentrationen sollten Effekte inhomogener Anregung vermieden werden. Da die Existenz optischer Bleichprozesse nachgewiesen ist [7], lässt sich mittels Sättigung nur eine untere Grenze für die Extinktionskonstante der photochromen Form angeben:

$${}^1\epsilon_1^* (15400 \text{ cm}^{-1}) \geq 12500 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}.$$

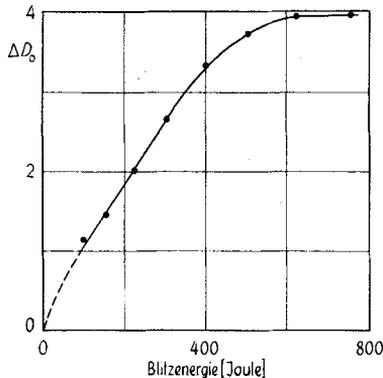


Fig. 4. Sättigung der Besetzung des photochromen Zustands ${}^1A_1^*$ in Cyclohexan mit steigender Blitzenergie

TMD-Konzentration $4,95 \cdot 10^{-5}$ M, Frequenz 17000 cm^{-1} , Temperatur 293°K

3.1.5. Die unter 3.1.2. erwähnten Experimente wurden mit nicht entgasten und mit Sauerstoff gesättigten Lösungen wiederholt. Es zeigte sich, dass die optische Dichte $D_{(+0)}$ des photochromen Zustandes wie auch deren Zerfallskonstante k keinen messbaren Quencheffekt aufweisen.

3.2. *TMD in Triacetinlösungen.* – 3.2.1. *Blitzlichtspektroskopie.* TMD-Triacetinlösungen wurden bei Zimmertemperatur und bei 243°K untersucht. Wie im Lösungsmittel Cyclohexan ist bei beiden Temperaturen der photochrome Zustand bereits nach $5 \mu\text{s}$ voll bevölkert. Durch irreversible photochemische Prozesse nimmt die TMD-Konzentration im Lösungsmittel Triacetin pro Blitz (400 J) ca. 0,5% ab.

3.2.2. *Kinetische Spektrophotometrie.* Für diese Experimente wurden $3,1 \cdot 10^{-5}$ M TMD-Triacetinlösungen im Temperaturbereich von 250°K bis 343°K untersucht. Die Zerfallskurven liessen sich nur oberhalb ca. 14000 cm^{-1} und unterhalb ca. 21000 cm^{-1} mit einer Kinetik erster Ordnung gut approximieren, wobei für diese beiden Bereiche verschiedene Zerfallskonstanten errechnet wurden. Im Zwischenbereich überlagern sich die beiden Zerfallsreaktionen erster Ordnung. Tab. II gibt eine Zusammenstellung der aus der Analyse der Zerfallskurven erhaltenen kinetischen Daten.

Im erwähnten Temperaturbereich ist ΔD_0 bei den Frequenzen 13350 cm^{-1} und 21300 cm^{-1} von der Temperatur abhängig. $\Delta D_0(21300 \text{ cm}^{-1})$ nimmt mit steigender Temperatur zu, während $\Delta D_0(13350 \text{ cm}^{-1})$ fällt. Fig. 5 zeigt die lineare Abhängigkeit

der Messgrösse ΔD_0 von der Viskosität des Lösungsmittels im Temperaturbereich von 260° bis 293°K.

Tabelle II. Zerfall erster Ordnung der photochromen Zustände in Triacetin

Anregungsenergie 225 J
Ausgeglichene Werte der Grösse ΔD_0 und der Zerfallskonstante k
 $S(\Delta D_0)$: Varianz von ΔD_0 ; $S(k)$: Varianz von k
MFE: mittlerer Fehler einer Einzelmessung

$\tilde{\nu}$ cm ⁻¹	T °K	ΔD_0	$S(\Delta D_0)$	k s ⁻¹	$S(k)$ s ⁻¹	MFE · 10 ³
21 300	250	0,476	0,002	0,0351	0,001	4,0
13 350	250	0,521	0,003	0,0548	0,002	4,0
21 300	293	0,958	0,002	2,840	0,005	1,9
13 350	293	0,268	0,002	4,253	0,029	4,0
21 300	343	0,869	0,009	180,7	1,38	5,9
13 350	343	0,252	0,001	201,6	0,61	1,6

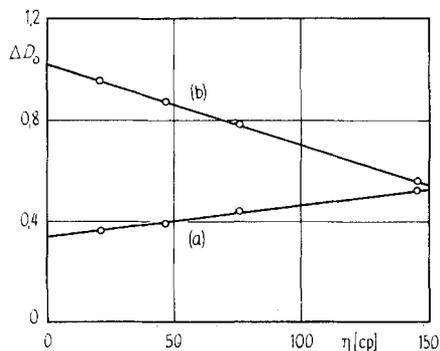


Fig. 5. Abhängigkeit der Messgrösse ΔD_0 der photochromen Zustände von der Viskosität η des Lösungsmittels

$2,1 \cdot 10^{-5}$ M Triacetinlösung, Anregungsenergie 400 J

a) ΔD_0 bei der Frequenz 13 350 cm⁻¹

b) ΔD_0 bei der Frequenz 21 300 cm⁻¹

3.2.3. Die Temperaturabhängigkeit der Zerfallskonstanten erster Ordnung bei den Frequenzen 21 300 cm⁻¹ und 13 350 cm⁻¹ ergibt die ARRHENIUS-Darstellungen Fig. 3b. In Tab. III sind die aus den statistischen Analysen erhaltenen Aktivierungsenergien und Frequenzfaktoren angegeben.

Tabelle III. Temperaturabhängigkeit der beiden Zerfallskonstanten erster Ordnung in Triacetin

Ausgeglichene Werte A (Frequenzfaktor) und E (Aktivierungsenergie)

$S(A)$: Varianz von A , $S(E)$: Varianz von E

Zustand	Frequenz cm ⁻¹	A s ⁻¹	$S(A)$ s ⁻¹	E cal/mol	$S(E)$ cal/mol
${}^1A_1^+$	21 300	$5,49 \cdot 10^{12}$	$0,33 \cdot 10^{12}$	$16,37 \cdot 10^3$	$0,04 \cdot 10^3$
${}^1A_1^*$	13 350	$1,30 \cdot 10^{12}$	$0,21 \cdot 10^{12}$	$15,35 \cdot 10^3$	$0,11 \cdot 10^3$

3.2.4. Wie im Lösungsmittel Cyclohexan, so konnte auch in Triacetin für nicht entgaste und mit Sauerstoff gesättigte Lösungen kein Quencheffekt festgestellt werden.

3.3. *Resultate mit den Plexiglasmatrizen.* TMD in Plexiglasmatrizen (TMD-Konzentration ca. 10^{-4} M) zeigte bei Bestrahlung mit einer Xenonlampe OSRAM XBO-2001 sowohl bei Zimmertemperatur als auch bei 77°K den charakteristischen Farbwechsel nach blau-grün. Fig. 6 stellt das Absorptionsspektrum des photochromen Zustands ${}^1A_1^*$ dar. Das stationäre Besetzungsverhältnis $[{}^1A_1^*]/[A_0]$ ($[A_0]$ = Anfangskonzentration von TMD) erreichte einen Wert von ca. $0,12^5$). Bei Zimmertemperatur wurde für den Zustand ${}^1A_1^*$ eine Lebensdauer von ungefähr 1 Stunde gemessen, bei 77°K beträgt sie mehrere Tage.

Mit einem Photoblitz von 225 J wird nur sehr wenig Photochromie erzeugt. Das erwähnte Besetzungsverhältnis beträgt unter diesen Bedingungen ca. 0,01.

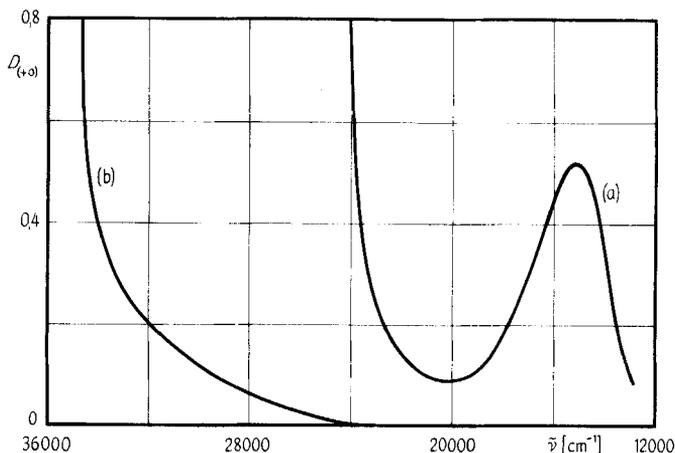


Fig. 6. Absorptionsspektrum des photochromen Zustands ${}^1A_1^*$ des TMD in einer Plexiglasmatrix
 a) Photochromer Zustand ${}^1A_1^*$, TMD-Konzentration ca. 10^{-4} M, Schichtdicke 3 cm, Zimmertemperatur (stationäre Besetzung)
 b) Leere Plexiglasmatrix, Schichtdicke 3 cm, Zimmertemperatur

4. Diskussion

4.1. *Kinetisches Schema.* Mit dem kinetischen Schema Fig. 7 lassen sich die experimentellen Resultate in natürlicher und einfacher Weise interpretieren. Die Hauptmerkmale dieses Schemas sind:

1. Die photochromen Zustände ${}^1A_1^*$ (Absorptionsmaximum bei ca. 15500 cm^{-1}) und ${}^1A_1^+$ (Absorption bei 21300 cm^{-1}) werden über den angeregten Singlettzustand 1A_2 des TMD direkt bevölkert.

2. In polaren Lösungsmitteln können beide Zustände ${}^1A_1^*$ und ${}^1A_1^+$ festgestellt werden. In unpolaren Lösungsmitteln hingegen ist die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante $k_{12,11^+}$ gegenüber $k_{12,11^*}$ sehr klein, d. h. der Zustand ${}^1A_1^+$ ist unter diesen Bedingungen nicht beobachtbar.

⁵) Für diese Abschätzung wurde aus der den Sättigungsexperimenten 3.1.4 bestimmte Extinktionskoeffizient benutzt.

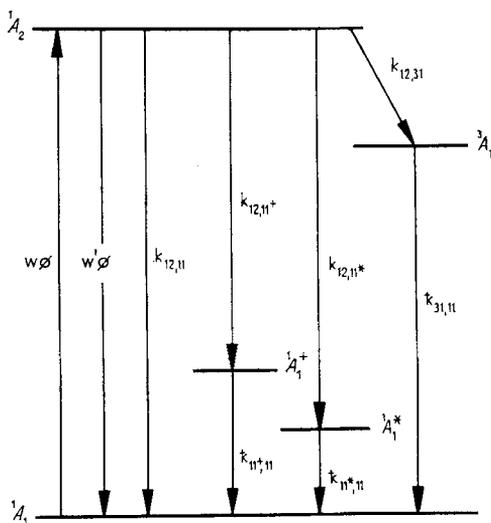


Fig. 7. Kinetisches Schema

Die Lagen der Energieniveaus der Zustände ${}^1A_1^*$ und ${}^1A_1^+$ relativ zum Grundzustand 1A_1 sind geschätzt [10]

(1)	${}^1A_1 + h\nu \rightarrow {}^1A_2$	$w\phi[{}^1A_1]$	Anregung
(2)	${}^1A_2 \rightarrow {}^1A_1 + h\nu'$	$k'_{12,11}[{}^1A_2]$	Fluoreszenz
(3)	${}^1A_2 \rightarrow {}^1A_1$	$k''_{12,11}[{}^1A_2]$	Interne Umwandlung IC (Internal Conversion)
(4)	${}^1A_2 \rightarrow {}^3A_1$	$k_{12,31}[{}^1A_2]$	Zwischensystem-Umwandlung ISC (Intersystem Crossing)
(5)	${}^1A_2 \rightarrow {}^1A_1^*$	$k_{12,11^*}[{}^1A_2]$	Übergang: Singlett-photochromer Zustand
(6)	${}^1A_2 \rightarrow {}^1A_1^+$	$k_{12,11^+}[{}^1A_2]$	Übergang: Singlett-photochromer Zustand
(7)	${}^3A_1 \rightarrow {}^1A_1 + h\nu''$	$k'_{31,11}[{}^3A_1]$	Phosphoreszenz
(8)	${}^3A_1 \rightarrow {}^1A_1$	$k''_{31,11}[{}^3A_1]$	ISC
(9)	${}^3A_1 + Q \rightarrow {}^1A_1 + Q^*$	$k_{31,Q}[Q][{}^3A_1]$	Triplet-Quenching
(10)	${}^1A_1^* \rightarrow {}^1A_1$	$(k_{11^*,11} + w^*\phi^*)[{}^1A_1^*]$	Übergang: photochromer Zustand-Grundzustand, mit Berücksichtigung optischer Bleichung
(11)	${}^1A_1^+ \rightarrow {}^1A_1$	$(k_{11^+,11} + w^+\phi^+)[{}^1A_1^+]$	Übergang: photochromer Zustand-Grundzustand, mit Berücksichtigung optischer Bleichung

In Fig. 7 wurden die folgenden Abkürzungen verwendet: $k_{12,11} = (k'_{12,11} + k''_{12,11})$; $k_{11^*,11} = (k_{11^*,11} + w^*\phi^*)$; $k_{11^+,11} = (k_{11^+,11} + w^+\phi^+)$; $k_{31,11} = (k'_{31,11} + k''_{31,11} + k_{31,Q}[Q])$

Die Bewegungsgleichungen und deren Lösungen für den stationären Fall sind im Anhang aufgeführt.

4.2. *TMD-Cyclohexan- und Triacetinlösungen.* In Cyclohexan (Viskosität $\eta = 1,02$ cp, 17°C), in welchem das TMD auch nach 200 Blitzen zu 400 J, aufgrund von UV.-VIS.-Spektren, praktisch keine nachweisbare photochemische Zersetzung zeigt, ist die Zerfallskonstante erster Ordnung der photochromen Form ${}^1A_1^*$ streng frequenzunabhängig. In Triacetin (Viskosität $\eta = 28$ cp, 17°C) hingegen können zwei Zerfallsreaktionen erster Ordnung mit signifikant verschiedenen Aktivierungsenergien beobachtet werden. Die eine dieser Zerfallsreaktionen, gemessen in der charakteristischen photochromen Bande ($\tilde{\nu}_{\max} \approx 15500$ cm^{-1}) bei 13500 cm^{-1} , hat praktisch die gleich grosse Zerfallskonstante und die gleiche Aktivierungsenergie wie die Zerfallsreaktion in Cyclohexan. Es kann daher angenommen werden, dass im unpolaren Lösungsmittel Cyclohexan nur die photochrome Form ${}^1A_1^*$ in messbarer Menge gebildet wird, während im polaren Lösungsmittel Triacetin neben dieser Form noch ein anderer relativ langlebiger Zustand ${}^1A_1^+$ mit Absorption im Gebiet von 21300 cm^{-1} existiert. Das Mengenverhältnis dieser beiden Formen ist von der Viskosität und der Polarität des Lösungsmittels⁶⁾ abhängig. Es ist ausserdem möglich, zwei Frequenzbereiche zu finden, in denen die Formen ${}^1A_1^*$ und ${}^1A_1^+$ einzeln nach einer Kinetik erster Ordnung zerfallen. Dies berechtigt zur Annahme, dass ein Übergang der einen Form in die andere unter den erwähnten Bedingungen nicht, oder nur in sehr geringem Masse, stattfindet.

4.3. *Photochromie in Plexiglasmatrizen.* Entgegen der bisher vorherrschenden Ansicht, dass im Festkörper und in organischen Gläsern der photochrome Zustand ${}^1A_1^*$ nicht erzeugt werden kann, ist dies in Plexiglas bis zu Temperaturen von 77°K möglich. Allerdings ist dabei die Quantenausbeute sehr klein. Der zweite photochrome Zustand ${}^1A_1^+$ konnte in diesem Medium an Hand der Absorptionsspektren nicht nachgewiesen werden. Falls die Annahme zutreffen sollte, dass es sich beim Zustand ${}^1A_1^*$ um ein Konformerer der Grundform 1A_1 handelt, so legt die Möglichkeit der Bildung von ${}^1A_1^*$ in dieser Matrix die Folgerung nahe, dass in Plexiglas relativ grosse Hohlräume existieren.

4.4. *Triplet-Quenching, Abschätzung der kinetischen Konstanten $k_{12,11^*}$ und $k_{12,11^+}$.* Blitzlichtspektroskopische Versuche zeigen, dass der Zustand ${}^1A_1^*$ in weniger als 5 μs erreicht wird. Er zerfällt streng exponentiell. Aus den Quenchversuchen 3.1.5. und 3.2.4. ist ersichtlich, dass die Zahl der Teilchen im photochromen Zustand ${}^1A_1^*$ sowie dessen Zerfallskonstante durch Sauerstoff nicht beeinflusst werden können. Aufgrund dieser Beobachtung wurde das kinetische Schema Fig. 7 einem Schema, bei dem die photochromen Zustände über den Tripletzustand bevölkert werden, vorgezogen. Wie JACKSON & LIVINGSTON [19] (siehe auch PORTER & WRIGHT [20]) für Sauerstoff-Quenching in Cyclohexan feststellten, ist $k_{31,Q} = 2,5 \cdot 10^9 \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ (Kinetisches Schema 4.1. Gl. (9)). Die Sauerstoffkonzentration beträgt in diesem Lösungsmittel bei Zimmertemperatur und 1 Atmosphäre maximal $1,15 \cdot 10^{-2} \text{M}$ [21], was ein $k_{31,Q}[Q]$ von ca. $3 \cdot 10^7 \text{s}^{-1}$ ergibt. Daraus ist ersichtlich, dass selbst dann ein beobachtbarer Quencheffekt eines intermediären Tripletzustandes auftreten müsste, wenn $k_{31,11^*} = 10^8 \text{s}^{-1}$ betragen würde.

⁶⁾ Versuche im Lösungsmittel Acetonitril zeigten ähnliche Resultate wie diejenigen im Lösungsmittel Triacetin. In der Acetonitrillösung wird der Zustand ${}^1A_1^+$ noch stärker bevölkert.

Die Quenchversuche zeigen weiter, dass der photochrome Zustand ${}^1A_1^*$ (auch ${}^1A_1^+$) selbst kein Triplettzustand ist. Die extrem langen Lebenszeiten von ${}^1A_1^*$ bei dessen tiefer Lage in Bezug zum Grundzustand (einige kcal [10]) sprechen ebenfalls gegen einen Triplettzustand, da nach den Arbeiten von SIEBRAND [22] und von KELLOGG & WYETH [23] ein Zusammenhang zwischen Triplettenergie und Lebensdauer besteht. In der nächsten Arbeit wird streng bewiesen werden, dass die photochromen Zustände ${}^1A_1^*$ und ${}^1A_1^+$ direkt über den angeregten Singlettzustand bevölkert werden. Der dort beschriebene Triplettzustand des TMD ist nicht mit ${}^1A_1^*$ oder ${}^1A_1^+$ identisch.

Da unsere Messmethoden eine direkte Bestimmung der beiden Konstanten $k_{12,11^*}$ und $k_{12,11^+}$ nicht erlauben, lassen sich dafür nur Abschätzungen angeben. Nachdem gezeigt werden konnte, dass die photochromen Zustände in weniger als $5 \mu\text{s}$ erreicht sind, müssen diese Konstanten grösser als $0,2 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ sein. Wahrscheinlich liegen sie, wie eine Rechnung zeigt, zwischen 10^7 und 10^8 s^{-1} . Für das System TMD in Cyclohexan (K -Matrix (A7) im Anhang) mit Blitzlichtanregung und schwachem optischem Bleichen ($k_{12,11^*} \gg w^*\phi^*$) wurden die Bewegungsgleichungen mit dem RUNGE-KUTTA-Näherungsverfahren (Algol-Rechenprogramm) numerisch integriert. Das Verhalten von ${}^1A_1^*$ konnte mit folgenden Parametern am besten beschrieben werden: $k_{12,11} = 10^8 \text{ s}^{-1}$ und $k_{12,11^*} = 10^7 \dots 10^8 \text{ s}^{-1}$. Eine Abschätzung der natürlichen Abklingzeit τ_0 des angeregten Singlettzustandes 1A_2 lässt diesen Wertebereich für $k_{12,11^*}$ und $k_{12,11^+}$ ebenfalls wahrscheinlich erscheinen. Aus dem Absorptionsspektrum der Grundform des TMD erhält man nämlich für τ_0 ungefähr 11 ns (vgl. FÖRSTER [24]).

4.5. *Temperaturabhängigkeit der durch Blitzlicht erreichbaren Anfangskonzentration der Zustände ${}^1A_1^*$ und ${}^1A_1^+$.* Wie aus Tab. II ersichtlich ist, sind die Anfangskonzentrationen der Zustände ${}^1A_1^*$ und ${}^1A_1^+$ in Triacetinlösungen unmittelbar nach dem Lichtpuls im Temperaturintervall von 248° bis 293°K stark temperaturabhängig. Nach dem unter 4.1. Fig. 7 postulierten kinetischen Schema folgt unmittelbar:

$$[{}^1A_1^*]/[{}^1A_1^+] \approx k_{12,11^*}/k_{12,11^+}.$$

Daraus ist ersichtlich, dass mindestens eine der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Prozesse ${}^1A_2 \rightarrow {}^1A_1^*$ oder ${}^1A_2 \rightarrow {}^1A_1^+$ temperaturabhängig sein muss. Wie zahlreiche Experimente zeigen (siehe Fig. 5), ist die Bildung der photochromen Zustände von der Viskosität des Lösungsmittels abhängig. Aus den beobachteten Verhältnissen der Messgrössen ΔD_0 bei verschiedenen Temperaturen lässt sich nach ARRHENIUS die Differenz der Aktivierungsenergien $E^+ - E^*$ der Prozesse ${}^1A_2 \rightarrow {}^1A_1^*$ und ${}^1A_2 \rightarrow {}^1A_1^+$ berechnen:

$$\frac{\Delta D_0^*(T_1)/\Delta D_0^+(T_1)}{\Delta D_0^*(T_2)/\Delta D_0^+(T_2)} = \exp \left\{ (E^+ - E^*) \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) / R \right\}.$$

Im vorliegenden Fall beträgt diese Differenz $5,2 \pm 0,3 \text{ kcal/mol}$.

4.6. *Bemerkungen zu den Strukturen der photochromen Formen.* MILLS & NYBURG [16] u. a. vermuten, dass der photochrome Zustand ${}^1A_1^*$ ein Triplett der Grundform darstellt. Nach den vorliegenden Ergebnissen ist diese Interpretation kaum haltbar. Vielmehr erscheint uns die Annahme als richtig, dass es sich bei den photochromen Formen um Konformere der Grundform handelt. Hinsichtlich der speziellen Struktur von ${}^1A_1^+$ lässt sich bis jetzt nur sagen, dass diese Form in polaren Lösungsmitteln stark

bevorzugt wird und dass daher eine dipolare Struktur für dieses Teilchen wahrscheinlich ist. Detailliertere Informationen sind aufgrund dieser Experimente nicht möglich.

5. Anhang. – Aus dem kinetischen Schema unter 41. erhält man für die einzelnen Zustände die Bewegungsgleichungen:

$$\begin{pmatrix} \frac{d}{dt} [^1A_1] \\ \frac{d}{dt} [^1A_2] \\ \frac{d}{dt} [^3A_1] \\ \frac{d}{dt} [^1A_1^*] \\ \frac{d}{dt} [^1A_1^\dagger] \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -w\phi & k_{1^?,11} & \bar{k}_{31,11} & \bar{k}_{11^*,11} & \bar{k}_{11^\dagger,11} \\ w\phi & -K_{22} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & k_{12,31} & -\bar{k}_{31,11} & 0 & 0 \\ 0 & k_{12,11^*} & 0 & -\bar{k}_{11^*,11} & 0 \\ 0 & k_{12,11^\dagger} & 0 & 0 & -\bar{k}_{11^\dagger,11} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} [^1A_1] \\ [^1A_2] \\ [^3A_1] \\ [^1A_1^*] \\ [^1A_1^\dagger] \end{pmatrix} \quad (A1)$$

K-Matrix

Aus dieser Matrixgleichung lassen sich unter der Annahme von schwachem optischen Pumpen ($K_{22} \gg w\phi(t)$), mit der Anregungsfunktion $w\phi(t) = w\phi_0 U(t)$ ($U(t)$ = Einschaltfunktion) folgende Lösungen für den stationären Fall herleiten.

$$[^1A_2] (\infty) = \frac{w\phi_0[A_0]}{K_{22} + w\phi_0 \left\{ \frac{k_{12,11^*}}{\bar{k}_{11^*,11}} + \frac{k_{12,11^\dagger}}{\bar{k}_{11^\dagger,11}} + \frac{k_{12,31}}{\bar{k}_{31,11}} \right\}} \quad (A2)$$

$$[^3A_1] (\infty) = \frac{w\phi_0[A_0]}{\frac{K_{22} \cdot \bar{k}_{31,11}}{k_{12,31}} + w\phi_0 \left\{ 1 + \frac{k_{12,11^*} \cdot \bar{k}_{31,11}}{k_{12,31} \cdot \bar{k}_{11^*,11}} + \frac{k_{12,11^\dagger} \cdot \bar{k}_{31,11}}{k_{12,31} \cdot \bar{k}_{11^\dagger,11}} \right\}} \quad (A3)$$

$$[^1A_1^*] (\infty) = \frac{w\phi_0[A_0]}{K_{22} \cdot \frac{\bar{k}_{11^*,11}}{k_{12,11^*}} + w\phi_0 \left\{ 1 + \frac{k_{12,31} \cdot \bar{k}_{11^*,11}}{k_{12,11^*} \cdot \bar{k}_{31,11}} + \frac{k_{12,11^\dagger} \cdot \bar{k}_{11^*,11}}{k_{12,11^*} \cdot \bar{k}_{11^\dagger,11}} \right\}} \quad (A4)$$

$$[^1A_1^\dagger] (\infty) = \frac{w\phi_0[A_0]}{K_{22} \cdot \frac{\bar{k}_{11^\dagger,11}}{k_{12,11^\dagger}} + w\phi_0 \left\{ 1 + \frac{k_{12,31} \cdot \bar{k}_{11^\dagger,11}}{k_{12,11^\dagger} \cdot \bar{k}_{31,11}} + \frac{k_{12,11^*} \cdot \bar{k}_{11^\dagger,11}}{k_{12,11^\dagger} \cdot \bar{k}_{11^*,11}} \right\}} \quad (A5)$$

Bilanz: $A_0 = [^1A_1] + [^1A_2] + [^3A_1] + [^1A_1^*] + [^1A_1^\dagger]$
 A_0 = Anfangskonzentration der gelösten Substanz

Bei geeigneten Versuchsbedingungen (Lösungsmittel Cyclohexan) wird das System (A 1) zu einem 3-Teilchensystem $^1A_1, ^1A_2, ^1A_1^*$ vereinfacht:

$$\begin{pmatrix} \frac{d}{dt} [^1A_1] \\ \frac{d}{dt} [^1A_2] \\ \frac{d}{dt} [^1A_1^*] \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -w\phi & k_{12,11} & \bar{k}_{11^*,11} \\ w\phi & -(k_{12,11} + k_{12,11^*}) & 0 \\ 0 & k_{12,11^*} & -\bar{k}_{11^*,11} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} [^1A_1] \\ [^1A_2] \\ [^1A_1^*] \end{pmatrix} \quad (A7)$$

In den Gleichungen (A1) bis (A7) wurden folgende Abkürzungen verwendet:

$$\begin{aligned} K_{22} &= (k_{12,11} + k_{12,31} + k_{12,11^*} + k_{12,11^\dagger}) \\ \bar{k}_{31,11} &= (k'_{31,11} + k''_{31,11} + k_{31,Q}[Q]); \quad k_{12,11} = (k'_{12,11} + k''_{12,11}) \\ \bar{k}_{11^*,11} &= (k_{11^*,11} + w^*\phi^*); \quad \bar{k}_{11^\dagger,11} = (k_{11^\dagger,11} + w^\dagger\phi^\dagger) \end{aligned}$$

Wir danken der Firma SANDOZ AG für die Unterstützung dieser Arbeit sowie der F. HOFFMANN-LA ROCHE-STIFTUNG, welche uns den Aufbau der Blitzlichtanlage ermöglichte. Der Firma LONZA AG möchten wir für das uns zur Verfügung gestellte Methylmethacrylat danken und dem Rechenzentrum der ETH für die Durchführung umfangreicher Rechenarbeiten. Danken möchten wir ferner Herrn J. KELLER für die Ausarbeitung der Rechenprogramme.

SUMMARY

The kinetic decay processes of photochromism of 1,3,6',8'-tetramethyl-dianthrone (TMD) are investigated by means of flash photolysis in the solvents cyclohexane and triacetin, as well as in polymethyl-methacrylate matrices. It is shown that in solution two distinct photochromic states exist which are both fully populated within 5 μ s of excitation. The relative population of the two photochromic states is solvent and viscosity dependent. The green photochromic form can also be produced in polymethylmethacrylate matrices. Quenching experiments indicate that both generation and thermal decay kinetics are not influenced by the presence of molecular oxygen. Contrary to prevailing views, the authors conclude that both photochromic states are not triplet states of TMD but probably conformers of the ground state.

Laboratorium für Physikalische Chemie
Eidg. Technische Hochschule, Zürich

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] U. WILD & Hs. H. GÜNTARD, *Helv.* **48**, 1843 (1965).
- [2] W. MARCKWALD, *Z. physikal. Chem.* **30**, 140 (1899).
- [3] R. EXELBY & R. GRINTER, *Chem. Rev.* **65**, 247 (1965).
- [4] Y. HIRSHBERG, *C. r. hebd. Séances Acad. Sci.* **231**, 903 (1950).
- [5] E. FISCHER & Y. HIRSHBERG, *J. chem. Soc.* **1952**, 4522; Y. HIRSHBERG & E. FISCHER, *ibid.* **1953**, 629.
- [6] Y. HIRSHBERG, *J. chem. Physics* **27**, 758 (1957).
- [7] Y. HIRSHBERG, *J. Amer. chem. Soc.* **78**, 2304 (1956).
- [8] G. KORTÜM *et al.*, *J. chem. Physics* **23**, 1723 (1955).
- [9] E. WASSERMAN & R. E. DAVIS, *J. chem. Physics* **30**, 1367 (1959).
- [10] G. KORTÜM, *Angew. Chem.* **70**, 14 (1958).
- [11] G. KORTÜM & G. BAYER, *Ber. Bunsenges.* **67**, 24 (1963).
- [12] G. KORTÜM & H. BACH, *Z. physikal. Chem.* **46**, 305 (1965).
- [13] E. WASSERMAN, *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 5006 (1959); R. B. WOODWARD & E. WASSERMAN, *ibid.* **81**, 5007 (1959).
- [14] Y. HIRSHBERG & S. I. WEISSMAN, *J. chem. Physics* **28**, 739 (1958).
- [15] E. HARNIK & G. M. SCHMIDT, *J. chem. Soc.* 3295 (1954); E. HARNIK, *J. chem. Physics* **24**, 297 (1956).
- [16] J. F. MILLS & S. C. NYBURG, *J. chem. Soc.* **1963**, 308; **1963**, 927.
- [17] G. KORTÜM *et al.*, *Chem. Ber.* **86**, 294 (1953).
- [18] U. WILD & Hs. H. GÜNTARD, *Helv.* **48**, 1061 (1965).
- [19] G. JACKSON, R. LIVINGSTON & A. C. PUGH, *Trans. Faraday Soc.* **56**, 1635 (1960).
- [20] G. PORTER & M. R. WRIGHT, *Discussions Faraday Soc.* **27**, 18 (1959).
- [21] LANDOLT-BÖRNSTEIN Tabellen II. Band, 2. Teil, Springer-Verlag 1962.
- [22] W. SIEBRAND, *J. chem. Physics* **44**, 4055 (1966).
- [23] R. E. KELLOGG & N. C. WYETH, *J. chem. Physics* **45**, 3156 (1966).
- [24] T. FÖRSTER, «Fluoreszenz organischer Verbindungen», S. 158, Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen 1951.