

# Die Lösungsmittelabhängigkeit der Elektronenspektren und die Änderung der Dipoleigenschaften N-substituierter Acridone bei elektronischer Anregung

M. Siegmund und J. Bendig

Sektion Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin

Z. Naturforsch. 35a, 1076–1086 (1980); eingegangen am 5. April 1980

*The Solvent Dependence of the Electronic Spectra and the Change of the Dipole Properties of N-Substituted Acridones at Electronic Excitation*

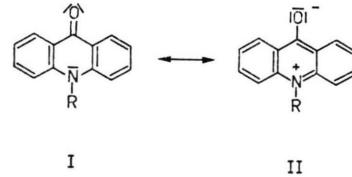
The absorption and fluorescence spectra of acridone, N-methylacridone and N-phenylacridone are measured at 298 K for 35 solvents of different polarity. For the long wave  $^1\text{L}_\alpha$ -transition, which shows a distinct positive solvatochromism, the oscillator strength and the natural fluorescence lifetime are calculated. The change of the dipole moment ( $\text{p}_d$ ), determined from the Stokes' shift as a function of solvent polarity, is nearly parallel to that of the ground state ( $\text{p}_g$ ). The absolute values and directions of  $\text{p}_g$  and  $\text{p}_d$  confirm the increasing polar character of the  $\text{S}_1$ -state within the sequence N-phenylacridone, acridone and N-methylacridone. These values are used for an interpretation of the charge distribution and solvation of the  $\text{S}_0$ - and  $\text{S}_1$ -states. By consideration of the solvent relaxation and the activation energy of the temperature dependent  $\text{S}_1$ - $\text{T}_2$  intersystem crossing process it is shown that in addition to the decrease of the  $\text{S}_1$ -energy with increasing solvent polarity the  $\text{T}_2$ -energy increases relative to  $\text{S}_0$ , especially in the case of protic solvents.

## 1. Einleitung

Das photophysikalische Desaktivierungsverhalten des fluoreszenzfähigen  $\pi, \pi^*$ -Singulett-Zustandes von Acridon und seinen N-substituierten Derivaten wird bezüglich der einzelnen Desaktivierungsprozesse stark von der Umgebung beeinflußt [1–4]. In einer vorangegangenen Arbeit [5] konnten wir die Temperatur- und Lösungsmittelabhängigkeit der Fluoreszenzquantenausbeute auf einen mit der Fluoreszenz konkurrierenden temperaturabhängigen ISC-Prozeß zurückführen, wobei die Lösungsmittelabhängigkeit in engem Zusammenhang mit der Solvatisierung der an der Desaktivierung beteiligten Anregungszustände steht.

Bei früheren Untersuchungen wurde für Acridon [6] und N-Methylacridon [7] eine relativ geringe positive Solvatochromie des  $\text{S}_0$ - $\text{S}_1$ -Überganges in Absorption und Fluoreszenz festgestellt. In der vorliegenden Arbeit haben wir die Lösungsmittelabhängigkeit der Absorptions- und Fluoreszenzspektren von Acridon, N-Methylacridon und N-Phenylacridon eingehend untersucht. Für die Beschreibung des Grundzustandes wurde das Vorliegen mesomerer Grenzstrukturen angenommen

[8], die geeignet sind, sowohl die spektroskopischen Befunde als auch das chemische Reaktionsverhalten der Acridone [9] zu erklären.



Auf der Basis experimenteller Dipolmomente des Grundzustandes sollen die aus den spektroskopischen Untersuchungen erhaltenen Stokes'schen Verschiebungen zur Charakterisierung der Ladungsänderung bei optischer Anregung herangezogen werden. Aus dem Solvatationsverhalten einerseits und dem Zusammenhang zwischen der Oszillatortstärke des  $\text{S}_0$ - $\text{S}_1$ -Überganges, der natürlichen Fluoreszenzlebensdauer des  $\text{S}_1$ -Zustandes und der Fluoreszenzquantenausbeute bei Lösungsmittelvariation andererseits ist es dann möglich, den Lösungsmitteleinfluß auf die Kinetik der Desaktivierung des fluoreszierenden Singulett-Zustandes der Acridone zu diskutieren.

## 2. Experimentelles

Die Darstellung der Acridone erfolgte nach bekannten Syntheseverfahren [9]. Für die spektro-

Sonderdruckanforderungen an Dr. M. Siegmund, Humboldt-Universität, Sektion Chemie, Abt. Strukturanalytik, Hessische Str. 1/2, DDR-1040 Berlin.

0340-4811 / 80 / 0900-1076 \$ 01.00/0. — Please order a reprint rather than making your own copy.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

skopischen Untersuchungen wurden Acridon (A) durch Sublimation, N-Methylacridon (MA) und N-Phenylacridon (PA) durch wiederholte Umkristallisation aus Ethanol gereinigt. Die Lösungsmittel standen vorwiegend als Uvasole (Fa. Merck, Darmstadt) zur Verfügung oder ihre Reinigung erfolgte nach Standardmethoden [10].

Die UV-Absorptionsspektren wurden an einem Perkin-Elmer 556 Spektrophotometer aufgenommen. Zur Vermeidung von Reemissionseffekten [11] betrugen die Konzentrationen an Acridon maximal  $10^{-2}$  mol · m<sup>-3</sup>. Die Bandenintegration zur Bestimmung der Oszillatorträgen wurde jeweils in den Wellenzahlgrenzen von 22 ... 32 ·  $10^5$  m<sup>-1</sup> durchgeführt.

Die Aufnahme der Fluoreszenzspektren erfolgte an einem Perkin-Elmer-Hitachi MPF 2A Spek-

trophotometer. Weitere Details der Spektrenaufnahme und Fluoreszenzquantenausbeutebestimmung sind in [5] beschrieben.

### 3. Ergebnisse

A, MA und PA wurden jeweils in 35 Lösungsmitteln absorptions- und fluoreszenzspektroskopisch untersucht. Die spektroskopischen Daten sind in Tab. 1. zusammengestellt, während in den Abb. 1 und 2 exemplarisch die Spektren von MA in Hexan und Ethanol wiedergegeben sind.

Für zehn ausgewählte Lösungsmittel wurde vom  $1L_a$ -Übergang im Absorptionsspektrum die integrale Intensität  $\int \varepsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}$  (in m · mol<sup>-1</sup>) und die Wellenzahl des Bandenschwerpunktes  $\tilde{\nu}_a^m$  (in m<sup>-1</sup>) be-

Tab. 1. Absorptions- und Fluoreszenzwellenzahlen  $\tilde{\nu}_a^0$  und  $\tilde{\nu}_l^0$  (in  $10^5$  m<sup>-1</sup>) des  $1L_a$ -Übergangs von Acridon (A), N-Methylacridon (MA) und N-Phenylacridon (PA) in den verwendeten Lösungsmitteln.

| Nr. | Lösungsmittel         | A<br>$\tilde{\nu}_a^0$ | A<br>$\tilde{\nu}_l^0$ | MA<br>$\tilde{\nu}_a^0$ | MA<br>$\tilde{\nu}_l^0$ | PA<br>$\tilde{\nu}_a^0$ | PA<br>$\tilde{\nu}_l^0$ |
|-----|-----------------------|------------------------|------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| 1   | Wasser                | 24,91                  | 23,98                  | 24,33                   | 23,09                   | 24,75                   | 23,70                   |
| 2   | Methanol              | 25,19                  | 24,27                  | 24,81                   | 23,58                   | 25,13                   | 24,04                   |
| 3   | Ethanol               | 25,16                  | 24,21                  | 24,84                   | 23,64                   | 25,16                   | 24,10                   |
| 4   | Propanol-(2)          | 25,22                  | 24,33                  | 24,94                   | 23,75                   | 25,19                   | 24,21                   |
| 5   | Cyclohexanol          | 25,19                  | 24,27                  | 24,90                   | 23,75                   | 25,16                   | 24,16                   |
| 6   | Formamid              | 25,00                  | 24,04                  | 24,57                   | 23,36                   | 24,94                   | 23,92                   |
| 7   | N-Methylformamid      | 25,19                  | 24,27                  | 24,81                   | 23,64                   | 25,19                   | 24,16                   |
| 8   | N-Methylacetamid      | 25,25                  | 24,33                  | 24,90                   | 23,75                   | 25,26                   | 24,27                   |
| 9   | N, N-Dimethylformamid | 25,38                  | 24,60                  | 24,94                   | 24,04                   | 25,29                   | 24,51                   |
| 10  | N, N-Dimethylacetamid | 25,38                  | 24,57                  | 24,94                   | 24,04                   | 25,35                   | 24,63                   |
| 11  | Tetrachlormethan      | 25,84                  | 25,22                  | 25,41                   | 24,75                   | 25,64                   | 24,97                   |
| 12  | Trichlormethan        | 25,61                  | 24,69                  | 25,00                   | 24,15                   | 25,29                   | 24,51                   |
| 13  | Dichlormethan         | 25,74                  | 25,10                  | 25,06                   | 24,33                   | 25,38                   | 24,69                   |
| 14  | Tetrachlorethen       | 25,91                  | 25,25                  | 25,41                   | 24,78                   | 25,67                   | 25,03                   |
| 15  | 1,2-Dichlorethan      | 25,71                  | 25,00                  | 25,06                   | 24,27                   | 25,38                   | 24,69                   |
| 16  | Benzin                | 25,84                  | 25,19                  | 25,19                   | 24,57                   | 25,54                   | 24,91                   |
| 17  | Methylbenzen          | 25,84                  | 25,19                  | 25,25                   | 24,60                   | 25,58                   | 24,94                   |
| 18  | Pyridin               | 25,25                  | 24,45                  | 24,94                   | 24,15                   | 25,29                   | 24,57                   |
| 19  | Acetonitril           | 25,61                  | 24,88                  | 25,13                   | 24,27                   | 25,45                   | 24,69                   |
| 20  | Cyanobenzin           | 25,38                  | 24,63                  | 24,94                   | 24,10                   | 25,29                   | 24,57                   |
| 21  | Aceton                | 25,58                  | 24,84                  | 25,19                   | 24,33                   | 25,51                   | 24,81                   |
| 22  | Diethylether          | 25,84                  | 25,19                  | 25,51                   | 24,84                   | 25,77                   | 25,13                   |
| 23  | 1,2-Dimethoxyethan    | 25,61                  | 24,94                  | 25,25                   | 24,51                   | 25,51                   | 24,78                   |
| 24  | 1,4-Dioxan            | 25,64                  | 24,90                  | 25,22                   | 24,54                   | 25,58                   | 24,88                   |
| 25  | Tetrahydrofuran       | 25,51                  | 24,75                  | 25,13                   | 24,39                   | 25,54                   | 24,81                   |
| 26  | Methoxybenzen         | 25,58                  | 24,88                  | 25,06                   | 24,33                   | 25,41                   | 24,75                   |
| 27  | Methylcyclohexan      | 26,25                  | 25,58                  | 25,67                   | 25,06                   | 25,94                   | 25,29                   |
| 28  | Cyclohexan            | 26,18                  | 25,51                  | 25,64                   | 25,06                   | 25,91                   | 25,25                   |
| 29  | 2-Methylbutan         | 26,28                  | 25,64                  | 25,70                   | 25,09                   | 25,97                   | 25,35                   |
| 30  | Hexan                 | 26,25                  | 25,58                  | 25,70                   | 25,12                   | 25,97                   | 25,32                   |
| 31  | HMPT <sup>a</sup>     | 25,38                  | 24,63                  | 25,06                   | 24,33                   | 25,45                   | 24,78                   |
| 32  | Dimethylsulfoxid      | 25,25                  | 24,39                  | 24,84                   | 23,87                   | 25,19                   | 24,45                   |
| 33  | Ethylacetat           | 25,74                  | 25,13                  | 25,32                   | 24,57                   | 25,64                   | 24,94                   |
| 34  | Methylbenzoat         | 25,45                  | 24,75                  | 25,06                   | 24,27                   | 25,41                   | 24,69                   |
| 35  | Triethylamin          | 25,91                  | 25,25                  | 25,54                   | 24,87                   | 25,81                   | 25,19                   |

<sup>a</sup> Hexamethylphosphorsäuretriamid.

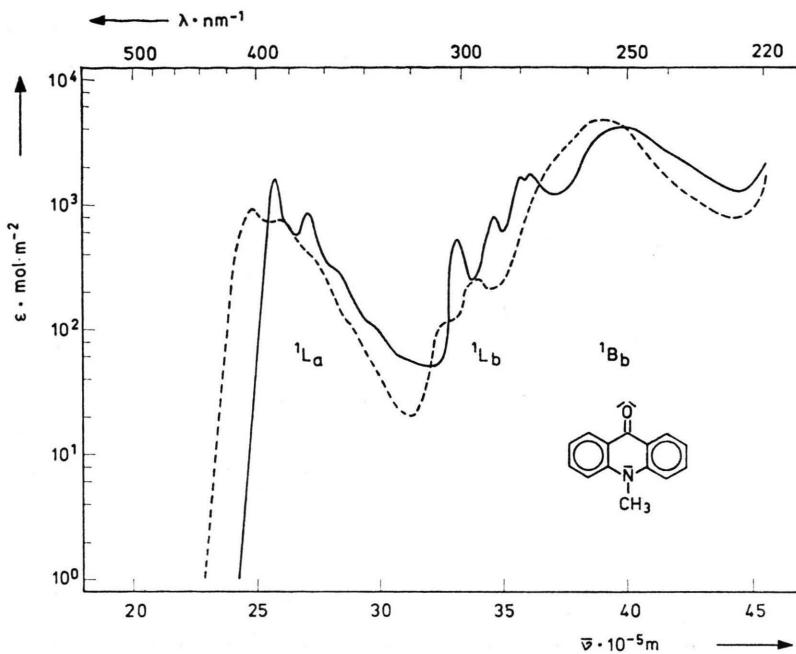


Abb. 1. UV-Absorptionsspektrum von MA in Hexan (—) und Ethanol (----) bei 298 K.

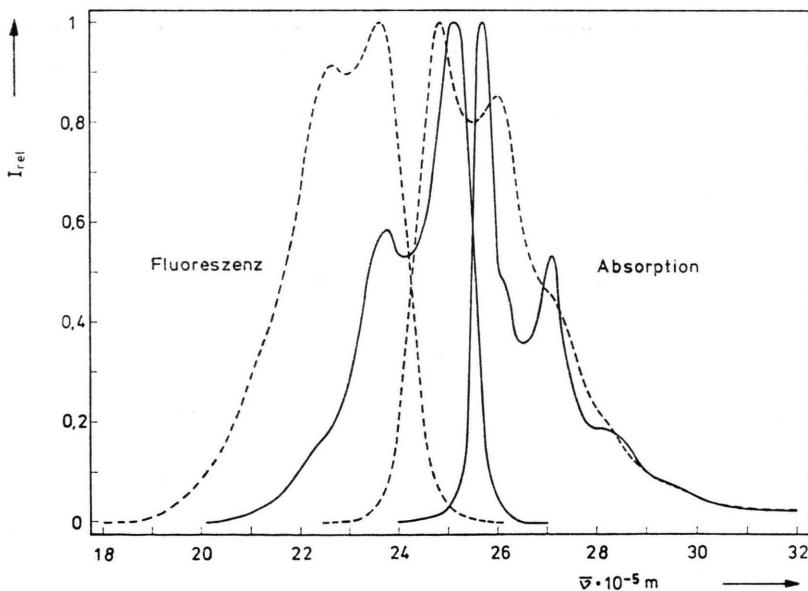


Abb. 2.  $^1L_a$ -Übergang von MA in Absorption und Fluoreszenz bei 298 K in Hexan (—) und Ethanol (----).

stimmt. Die Berechnung der Oszillatorstärke  $f$  erfolgte nach der Gleichung [12]

$$f = \frac{4,3 \cdot 10^{-10}}{n} \int \varepsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}, \quad (1)$$

$n$  — Brechungsindex des Lösungsmittels,

während die natürliche Fluoreszenzlebensdauer  $\tau_f^n$  (in ns) nach der Gleichung [13]

$$\frac{1}{\tau_f^n} = 2,9 \cdot 10^{-23} n^2 (\tilde{\nu}_a^m)^2 \int \varepsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \quad (2)$$

erhalten wurde. Diese Werte können ebenso wie die aus den Fluoreszenzintensitäten bestimmten Quantenausbeuten  $\varphi_f$  der Tab. 2 entnommen werden.

Zur Dipolmomentbestimmung des angeregten Zustandes wurde der Onsager-Wechselwirkungs-

Tab. 2. Spektrale Daten der Absorption und Fluoreszenz ( $^1\text{L}_\alpha$ -Übergang) der Acridone **A**, **MA** und **PA** in ausgewählten Lösungsmitteln bei 298 K.

| Nr. | Lösungsmittel  | Substanz               | $\tilde{\nu}_a^m$<br>in $10^5 \text{ m}^{-1}$ | $\int \varepsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}$<br>in $10^8 \text{ m mol}^{-1}$ | $f$   | $\tau_f^n$<br>in ns | $\varphi_f$ |
|-----|----------------|------------------------|---|--|-------|---------------------|-------------|
| 1   | Wasser         | <b>A</b>               | 26,08   | 2,46   | 0,079 | 11,6                | 1           |
|     |                | <b>MA</b>              | 25,32   | 2,52   | 0,081 | 12,0                | 1           |
|     |                | <b>PA</b>              | 26,05   | 3,41   | 0,110 | 8,4                 | 1           |
| 2   | Methanol       | <b>A</b>               | 26,35   | 2,43   | 0,079 | 11,6                | 0,99        |
|     |                | <b>MA</b>              | 25,77   | 2,51   | 0,081 | 11,8                | 0,99        |
|     |                | <b>PA</b>              | 26,38   | 3,49   | 0,113 | 8,1                 | 0,98        |
| 3   | Ethanol        | <b>A</b>               | 26,35   | 2,50   | 0,079 | 10,8                | 0,97        |
|     |                | <b>MA</b>              | 25,77   | 2,55   | 0,081 | 11,0                | 0,98        |
|     |                | <b>PA</b>              | 26,35   | 3,51   | 0,111 | 7,7                 | 0,99        |
| 4   | Acetonitril    | <b>A</b>               | 26,67   | 2,37   | 0,076 | 11,4                | 0,38        |
|     |                | <b>MA</b>              | 26,04   | 2,43   | 0,078 | 11,6                | 0,55        |
|     |                | <b>PA</b>              | 26,60   | 3,27   | 0,105 | 8,3                 | 0,48        |
| 5   | Trichlormethan | <b>A</b>               | 26,60   | 2,40   | 0,072 | 9,8                 | 0,26        |
|     |                | <b>MA</b>              | 25,88   | 2,54   | 0,076 | 9,7                 | 0,30        |
|     |                | <b>PA</b>              | 26,42   | 3,56   | 0,106 | 6,7                 | 0,27        |
| 6   | Dichlormethan  | <b>A</b>               | 26,80   | 2,44   | 0,074 | 9,7                 | 0,22        |
|     |                | <b>MA</b>              | 25,97   | 2,60   | 0,079 | 9,7                 | 0,27        |
|     |                | <b>PA</b>              | 26,50   | 3,51   | 0,106 | 6,9                 | 0,24        |
| 7   | 1,4-Dioxan     | <b>A</b>               | 26,74   | 2,49   | 0,075 | 9,6                 | 0,095       |
|     |                | <b>MA</b>              | 26,18   | 2,57   | 0,078 | 9,7                 | 0,15        |
|     |                | <b>PA</b>              | 26,75   | 3,26   | 0,099 | 7,3                 | 0,11        |
| 8   | Benzin         | <b>A</b>               | 26,81   | 2,49   | 0,072 | 8,5                 | 0,065       |
|     |                | <b>MA</b>              | 26,04   | 2,55   | 0,073 | 8,9                 | 0,095       |
|     |                | <b>PA</b>              | 26,60   | 3,27   | 0,094 | 6,6                 | 0,08        |
| 9   | Cyclohexan     | <b>A</b> <sup>a</sup>  |   |  |       |                     | 0,015       |
|     |                | <b>MA</b>              | 26,53   | 2,44   | 0,074 | 9,9                 | 0,017       |
|     |                | <b>PA</b> <sup>a</sup> |   |  |       |                     | 0,017       |
| 10  | Hexan          | <b>A</b> <sup>a</sup>  |   |  |       |                     | 0,011       |
|     |                | <b>MA</b>              | 26,53   | 2,41   | 0,076 | 10,8                | 0,015       |
|     |                | <b>PA</b> <sup>a</sup> |   |  |       |                     | 0,015       |

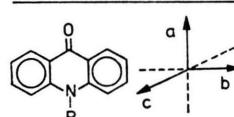
<sup>a</sup> zu geringe Löslichkeit für eine quantitative Auswertung.

radius im Grundzustand  $a_0$  aus Dreiding-Modellen ermittelt, der sich für Rotationsellipsoide aus der Beziehung [14]

$$a_0 \approx 0,8 b. \quad (3)$$

ergibt, wobei  $b$  die längste Molekülachse darstellt. Die den Dreiding-Modellen entnommenen Molekülabmessungen sind in Tab. 3 aufgeführt, woraus für alle Acridone ein Wert von  $a_0 \approx 0,452 \text{ nm}$  folgt. Die damit und mit Hilfe der Dipolmomente der Grundzustände  $p_g$  aus der Lösungsmittelabhängigkeit der Stokes'schen Verschiebung  $\Delta\tilde{\nu}^{00}$  nach verschiedenen Ansätzen bestimmten Dipolmomentänderungen  $p_d$  und Dipolmomente des Singulett-Anregungszustandes  $p_e$  sind in Tab. 4 angegeben. Die besten Korrelationen ergaben sich jeweils bei Verwendung der von Bachšiev [15] bzw. Bilot und

Tab. 3. Molekülgeometrie und Dreiding-Molekülabmessungen (in nm) für die Acridone **A**, **MA** und **PA**.

| Molekülgeometrie  | Substanz  | Molekülachsen     |
|---|-----------|-------------------|
|   |           | $a$ $b$ $c$       |
|  | <b>A</b>  | 0,310 0,565 0,200 |
|   | <b>MA</b> | 0,350 0,565 0,250 |
|   | <b>PA</b> | 0,560 0,565 0,200 |

Kawski [16] abgeleiteten Lösungsmittelparameter (vgl. auch [17]).

Mit den Dipolmomenten  $p_g$  und  $p_e$  war es dann nach der Theorie von Bilot und Kawski [16] möglich, eine detaillierte Berechnung der Lösungsmittelrelaxationsbeiträge für den  $S_0$ - und  $S_1$ -Zu-

Tab. 4. Ergebnisse der Dipolmomentbestimmung<sup>a</sup> für die Acridone A, MA und PA.

| Bestim-<br>mungsgröße                  | ber.<br>nach<br>Gl. | $F(\epsilon, n)$<br>nach<br>Gl. | Substanz             |                      |                      |
|--|---------------------|---------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
|  |                     |                                 | A                    | MA                   | PA                   |
| $a_0$ in nm                            | (3)                 | —                               | 0,452                | 0,452                | 0,452                |
| $p_g$ <sup>b</sup> in<br>$10^{-30}$ Cm | —                   | —                               | 20,0                 | 17,7                 | 18,0                 |
| $b_1$ in<br>$10^5$ m <sup>-1</sup>     | (5)                 | {(8a)<br>(8b)<br>(8c)}          | 0,16<br>0,35<br>0,13 | 0,36<br>0,83<br>0,29 | 0,13<br>0,30<br>0,10 |
| $p_d$ <sup>c</sup> in<br>$10^{-30}$ Cm | (7)                 | {(8a)<br>(8b)<br>(8c)}          | 4,0<br>6,0<br>3,6    | 6,1<br>9,2<br>5,4    | 3,6<br>5,6<br>3,2    |
| $b_2$ in<br>$10^5$ m <sup>-1</sup>     | (10)                | (8c)(11)                        | 1,69                 | 1,61                 | 1,24                 |
| $p_e$ in<br>$10^{-30}$ Cm              | {(13)<br>(4)}       | (8c)(11)<br>(8c)                | 23,9<br>23,6         | 21,8<br>23,1         | 21,2<br>21,2         |
| $\varnothing$ in Grad                  | (9)                 | —                               | 4                    | 10                   | 1                    |

<sup>a</sup> Bei Verwendung von SI-Einheiten für  $h$ ,  $c$ ,  $a_0$  und  $b_1$  bzw.  $b_2$  ergeben sich die Dipolmomente in der Einheit  $\text{m}^{5/2}\text{kg}^{1/2}\text{s}^{-1}$ . Durch Multiplikation mit  $1,05482 \cdot 10^{-5}$  wird die gesetzliche Einheit Cm erhalten.

<sup>b</sup> Die Dipolmomente  $p_g$  wurden [5] entnommen.

<sup>c</sup> Mit  $a_0 = 0,36$  nm wurde  $p_d$  von MA spektroskopisch zu 6,0 Cm bestimmt [7].

stand durchzuführen und für MA die Energien der angeregten Zustände  $S_1$  und  $T_2$  zu bestimmen. Die auf diese Weise für die einzelnen Lösungsmittelgruppen erhaltenen Ergebnisse sind in Tab. 5 den ohne Berücksichtigung der Lösungsmittelrelaxation berechneten Zustandsenergien gegenübergestellt.

#### 4. Diskussion

##### Spektroskopische Befunde

Die längstwellige Absorption des Acridons und der N-substituierten Derivate (vgl. Abb. 1) wird nach [18] einem  ${}^1\text{L}_\alpha((\pi, \pi^*))$ -Übergang entlang der  $C_2$ -Drehachse unter Annahme einer  $C_{2v}$ -Symmetrie (vgl. dazu [19]) zugeordnet. Für den  $\pi, \pi^*$ -Charakter dieses Überganges sprechen die Oszillatorstärken  $f$  von ca. 0,1 (s.a. [7]), die großen

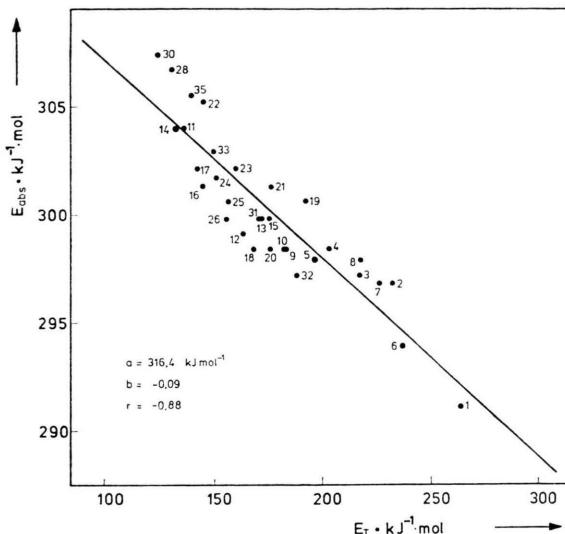
Fluoreszenzquantenausbeuten  $\varphi_f$  in polaren Lösungsmitteln sowie das Vorhandensein einer Schwingungsstruktur in Absorption und Fluoreszenz (s. Abbildung 2). Der Bandenabstand von  $1350 \dots 1400 \text{ cm}^{-1}$  in Hexan und Cyclohexan sollte hierbei aromatischen Gerüstschwingungen (vgl. Anthracen mit  $\tilde{\nu} = 1399 \text{ cm}^{-1}$  [20]) zuzuordnen sein. Darüber hinaus zeigt dieser Übergang im Absorptions- und Fluoresenzspektrum eine deutlich positive Solvatochromie (siehe Tabelle 1).

Aus der Spiegelbildsymmetrie der  ${}^1\text{L}_\alpha$ -Banden in Absorption und Fluoreszenz folgt, daß sich die Geometrien von Grund- und Fluoreszenzzustand nicht oder nur gering unterscheiden. Das bestätigt auch die Tatsache, daß in den aprotischen Lösungsmitteln der 0-0-Übergang am intensivsten ist, woraus keine bzw. eine nur sehr geringe Verschiebung der Potentialkurven der beteiligten Elektronenzustände resultiert. Dagegen ist aus der Änderung der Intensitätsverhältnisse der einzelnen Schwingungsübergänge mit zunehmendem protischen Charakter des Lösungsmittels, insbesondere bei Wasser, zu schließen, daß die stärkere Wechselwirkung im Anregungszustand (vgl.  $p_k$ - und  $p_k^*$ -Werte [4, 21]) mit einer nachweisbaren Änderung der Kernkonfiguration verbunden ist. Die mit der Lösungsmittelpolarität nur geringfügig zunehmenden natürlichen Fluoreszenzlebensdauern  $\tau_f^n$  bzw. nahezu konstanten Oszillatorstärken (siehe Tab. 2) zeigen jedoch, daß dieser Effekt keinen wesentlichen Einfluß auf die Übergangswahrscheinlichkeit hat.

Die relativ hohen Dipolmomente  $p_g$  (Tab. 4) weisen auf eine deutliche Ladungsdichteverschiebung für den mesomeriestabilisierten Grundzustand hin. Wie aus Untersuchungen zur Acidität und Basizität der Acridone [4, 21, 22] hervorgeht, erfolgt der Ladungsübergang (charge transfer-ct) vom Stickstoff zum Sauerstoff, wobei jedoch der Anteil der Betainstruktur II gering ist. Mit der Elektronenanregung ist ein zusätzlicher  $\text{N} \rightarrow \text{O}$

Tab. 5. Mittlere Zustandsenergien  $E_{S_1}$  und  $E_{T_2}$  und Aktivierungsenergie  $E_a$  für MA in protischen und aprotischen Lösungsmitteln (alle Werte in  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ).

| Lösungsmittel-<br>einteilung | $E_{S_1}$<br>nach Gl. (14) | $E_{T_2}$     | $E_{S_1}$<br>nach Gl. (27) | $E_{T_2}$     | $E_a$        |
|------------------------------|----------------------------|---------------|----------------------------|---------------|--------------|
| aprotisch                    | $292,7 \pm 7$              | $309,5 \pm 3$ | $296,6 \pm 6$              | $313,2 \pm 2$ | $16,7 \pm 5$ |
| protisch                     | $283,6 \pm 4$              | $311,7 \pm 4$ | $289,4 \pm 3$              | $317,6 \pm 4$ | $28,1 \pm 5$ |



charge transfer und damit eine erhöhte Acidität (am Stickstoff) bzw. Basizität (am Sauerstoff) des fluoreszierenden Singulett-Zustandes verbunden, die mit einem steigenden Gewicht der ionischen Struktur erklärbar ist [21].

Die energetische Lage des  $S_0$ - $S_1$ -Überganges im Absorptionsspektrum sollte mit den  $E_T$ -Werten von Dimroth [23], die als Maß für die Solvatochromie von ct- bzw. ct-behafteten Übergängen angesehen werden können, korrelieren. Die entsprechenden Auftragungen der Anregungsenergien  $E_{\text{abs}}$  gegen die  $E_T$ -Werte [24] (**A**:  $a = 323,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $b = -0,102$ ,  $r = -0,89$ ; **MA** siehe Abb. 3; **PA**:  $a = 318,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $b = -0,085$ ,  $r = -0,90$ ) zeigen einen befriedigenden linearen Zusammenhang und können als Bestätigung für die obige Annahme gewertet werden. Der Absolutwert des Anstiegs  $|b| \approx 0,09$  für die Acridone gegenüber definitionsgemäß  $b = 1$  für das Dimroth-Betain [25], der etwa dem Verhältnis der Dipolmomentänderung entsprechen

$$F(\epsilon, n) = \begin{cases} d(\epsilon, n) = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \\ e(\epsilon, n) = \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \\ f(\epsilon, n) = \frac{2n^2 + 1}{n^2 + 2} \left( \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) \end{cases}$$

sollte, deutet aber nur auf einen relativ schwachen charge transfer beim  $S_0$ - $S_1$ -Übergang hin. Die Streuung der Meßwerte ist auch ursächlich auf die geringe Lösungsmittelabhängigkeit dieses Überganges bei den untersuchten Acridonen zurückzuführen.

Aus dem negativen Anstieg der Regressionsgeraden folgt, daß bei den Acridonen im Gegensatz zu Dimroth's Betain das Dipolmoment im  $S_1$ -Zustand zunimmt. Unter Berücksichtigung der bereits getroffenen Aussagen bezüglich Polarisierung des Elektronenüberganges in Richtung der Molekülachse  $a$  (vgl. Tab. 3) und Polarität im Anregungszustand (charge transfer  $N \rightarrow 0$ ) sollte weiterhin zu erwarten sein, daß die Dipolmomente des Grund- und Anregungszustandes parallel und gleichgerichtet angeordnet sind [26] und somit

$$p_e = p_g + p_d \quad (4)$$

gilt.

#### Dipolmomentbestimmung des Singulett-Anregungszustandes

Zur Charakterisierung der Größe des Ladungsüberganges wurde die Dipolmomentänderung  $p_d$  aus der Lösungsmittelabhängigkeit der Stokes'schen Verschiebung  $\Delta\tilde{\nu}^{00}$  nach der Gleichung

$$\Delta\tilde{\nu}^{00} = \tilde{\nu}_f^{00} - \tilde{\nu}_i^{00} = a + b_1 F(\epsilon, n) \quad (5)$$

bestimmt. Mit

$$b_1 = \frac{2}{h c a_0^3} (p_e - p_g)^2, \quad (6)$$

$h$  Planck'sche Konstante,  $c$  Lichtgeschwindigkeit, ergibt sich  $p_d$  zu

$$p_d = |p_e - p_g| = \sqrt{\frac{1}{2} b_1 h c a_0^3}. \quad (7)$$

Die elektrostatischen solvent-solute Wechselwirkungsbeiträge wurden nach den Ableitungen von Mc Rae [27], Lippert [14] und Bachsiev [15] bzw. Bilot und Kawski [16] über den Lösungsmittelparameter  $F(\epsilon, n)$  berücksichtigt. Danach ergeben sich für  $F(\epsilon, n)$  folgende Ausdrücke:

$$Mc\ Rae, \quad (8a)$$

$$Lippert, \quad (8b)$$

$$Bachsiev, \\ Bilot \text{ u. Kawski}, \quad (8c)$$

$\epsilon$  — Dielektrizitätszahl des Lösungsmittels.

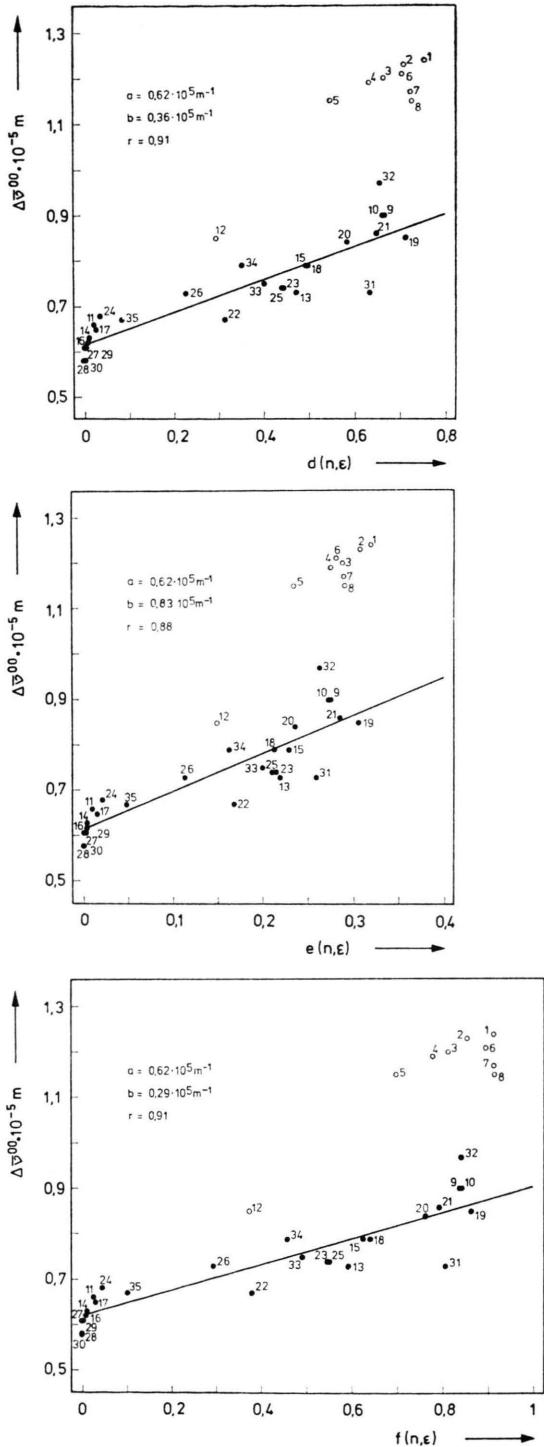


Abb. 4a–c. Korrelation zwischen dem Lösungsmittelparameter  $F(\epsilon, n)$  und der Stokes'schen Verschiebung  $\Delta\tilde{v}^{00}$  von **MA** nach Gl. (5). (Numerierung s. Tab. 1; die  $\epsilon$ - und  $n$ -Werte für die Berechnung von  $F(\epsilon, n)$  wurden [28] entnommen).

Wie aus den exemplarischen Darstellungen für **MA** in Abb. 4 zu ersehen ist, werden für die unpolaren und dipolar aprotischen Lösungsmittel 9–11 und 13–35 befriedigende lineare Korrelationen zwischen  $\Delta\tilde{v}^{00}$  und dem jeweiligen Parameter  $F(\epsilon, n)$  erhalten. Die aus den Anstiegen ( $b = b_1$ ) nach (7) berechneten  $p_d$ -Werte sind in Tab. 4 zusammengestellt. Im Falle von **MA** betragen sie 30...52% von  $p_g$ , was auf eine besondere Stabilisierung der Betainstruktur II im  $S_1$ -Zustand durch den elektronischen Effekt der  $\text{CH}_3$ -Gruppe weist. Demgegenüber übt die Phenylgruppe keinen stabilisierenden Einfluß aus.

In Abhängigkeit von  $F(\epsilon, n)$  überstreichen insbesondere die  $p_g$ -Werte von **MA** einen relativ großen Bereich, innerhalb dessen der mit elektrooptischen Methoden bestimmte Wert von  $6,3 \cdot 10^{-30} \text{ Cm}$  [7] liegt. Die bessere Übereinstimmung der auf spektroskopischem Wege bei Verwendung der Parameter  $d(\epsilon, n)$  und  $f(\epsilon, n)$  erhaltenen Übergangsdipolmomente mit dem elektrooptischen Wert kann in der Weise interpretiert werden, daß bei den Acridonen die Molekülpolarisierbarkeit  $\alpha$  zu berücksichtigen ist.

Der Winkel  $\phi$  zwischen den Dipolmomentvektoren  $\mathbf{p}_g$  und  $\mathbf{p}_e$  wurde nach Gl. (9) [29] bestimmt.

$$\cos \phi = \frac{1}{2 p_e p_g} \left[ (p_e^2 + p_g^2) - \frac{b_1}{b_2} (p_e^2 - p_g^2) \right]. \quad (9)$$

$b_2$  wurde aus der graphischen Auftragung nach Abb. 5 ( $b = b_2$ ) entsprechend der Beziehung

$$- \Delta \left( \frac{\tilde{v}_a^0 + \tilde{v}_f^0}{2} \right) = b_2 \left[ \frac{1}{2} f(\epsilon, n) + g(n) \right] \quad (10)$$

erhalten. Mit

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

und

$$b_2 = \frac{2}{h c a_0^3} (p_e^2 - p_g^2) \quad (12)$$

folgt für das Dipolmoment des Anregungszustandes

$$p_e = \sqrt{\frac{1}{2} b_2 h c a_0^3 + p_g^2}. \quad (13)$$

Unter Berücksichtigung des Meßfehlers und der Genauigkeit der Bestimmungsmethode weisen die in Tab. 4 angegebenen Winkel  $\phi$  auf eine nahezu parallele Anordnung von  $\mathbf{p}_g$  und  $\mathbf{p}_e$  für die untersuchten Acridone hin und bestätigen damit nach-

träglich die Gültigkeit von (4). Erwartungsgemäß gut ist die Übereinstimmung der nach (4) und (13) berechneten  $p_e$ -Werte.

Deutliche Abweichungen von den Regressionsgeraden für die Orientierungspolarisation werden in Abb. 4 für die protischen Lösungsmittel 1–8 und 12 beobachtet. Dieses Verhalten ist auf eine lokalisierte, spezifische Wechselwirkung zwischen Acridon und Lösungsmittel zurückführbar [30], die durch die Theorie der Orientierungspolarisation [14, 31] nicht erfaßt wird. Aus der zunehmenden Stokes'schen Verschiebung mit steigender Acidität des Lösungsmittels kann geschlossen werden, daß der  $S_1$ -Zustand stärker als der Grundzustand durch Wasserstoffbrückenbindung stabilisiert wird. Unter der vereinfachten Annahme, daß diese Wechselwirkung im  $S_0$ -Zustand vernachlässigbar ist, errechnet sich die Bildungsenthalpie  $-\Delta H_H$  des  $S_1$ -Zustandes von MA in Wasser und den Alkoholen mit  $\Delta\Delta\nu^{00} \approx 0,36 \cdot 10^5 \text{ m}^{-1}$  zu  $\approx 4,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  und liegt damit im Bereich für sehr schwache Wasserstoffbrückenbindungen [32].

#### Berechnung der Energien der Anregungszustände unter Berücksichtigung der Lösungsmittelrelaxation

Die spektroskopischen Befunde weisen aus, daß im Verlauf der Lösungsmittelrelaxation keine Geometrieveränderungen und damit veränderte Lösungsmittel-

spezifische Übergangswahrscheinlichkeiten auftreten. Da sich der Lösungsmitteleinfluß auf die energetische Lage des  $S_1$ -Zustandes auswirkt, ist es angebracht, die Energien der für den Desaktivierungsprozeß der Acridone entscheidenden Zustände  $S_1$  und  $T_2$  zu bestimmen. Hierbei ist die Frage zu beantworten, ob die Vergrößerung der Aktivierungsenergie  $E_a$  für die thermisch induzierte Interkombination mit zunehmender Lösungsmittelpolarität, die streng mit dem Lösungsmittelparameter Akzeptorzahl korreliert [5], allein mit der energetischen Absenkung des  $S_1$ -Zustandes erkläbar ist.

Ohne Berücksichtigung der Lösungsmittelrelaxation ( $E_{\text{flu}} = E_{S_1}$ ) kann die Energie des  $T_2$ -Zustandes  $E_{T_2}$  als Summe aus  $E_{S_1}$  und  $E_a$  formuliert werden. Die nach

$$E_{T_2} = E_{S_1} + E_a \quad (14)$$

berechneten  $T_2$ -Energien sind nahezu lösungsmittelunabhängig (vgl. Tab. 5), was qualitativ darauf hindeutet, daß zwischen der Änderung von  $E_{S_1}$  und  $E_a$  ein direkter Zusammenhang besteht. Für die entsprechende Auftragung von  $-\Delta E_{S_1}$  ( $\Delta E_{S_1} = E_{S_1} - E_{S_1}(\text{Hexan})$ ) gegen  $E_a$  ist die Korrelation insgesamt befriedigend. Eine detailliertere Betrachtung zeigt jedoch, daß dies nur für die aprotischen Lösungsmittel ( $r = 0,90$ ) gilt. Der aus der Regressionsanalyse erhaltene Anstieg von  $b = 0,98$  stimmt fast mit dem theoretisch zu erwartenden Wert von 1 überein und der Betrag von  $a (|a| = 8,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$  kommt der Aktivierungsenergie von MA in Hexan ( $E_a = 10,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) [5]) nahe. Damit ist bei Vernachlässigung der Relaxation die Lösungsmittelabhängigkeit von  $E_a$  und somit von  $\varphi_f$  in den aprotischen Lösungsmitteln durchaus plausibel mit der Energieänderung des  $S_1$ -Zustandes erkläbar. Für die protischen Lösungsmittel ist kein derartiger Zusammenhang ( $r = 0,63$ ) erkennbar. Der berechnete Anstieg ( $b = 0,41$ ) ist erheblich kleiner als 1, d.h. die Aktivierungsenergien nehmen deutlich stärker zu, als es der energetischen Absenkung des  $S_1$ -Zustandes entspricht.

Für Verbindungen mit vergleichbaren Dipolmomenten  $p_g$  und  $p_e$  sind die Lösungsmittelrelaxationsbeiträge im Grund- und Anregungszustand vergleichbar, d.h. im Falle der Acridone zu berücksichtigen. Nach [16] wurden folgende Gleichungen für die Energien der Franck-Condon- (FC)

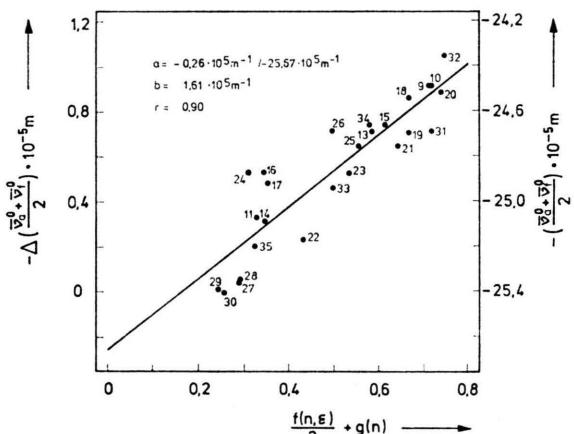


Abb. 5. Korrelation zwischen dem Lösungsmittelparameter  $\frac{f(\epsilon, n)}{2} + g(n)$  und der Wellenzahlverschiebung  $-\Delta \left[ \frac{\nu_a^0 - \nu_f^0}{2} \right]$  von MA nach Gl. (10). (Nummerierung s. Tabelle 1).

und relaxierten Zustände  $S_0$  und  $S_1$  erhalten:

$$E_{S_0} = E_{S_0}^0 - \mathbf{p}_g (\mathbf{R}_{S_0(i)} + \mathbf{R}_{S_0(0)})^2 - \frac{1}{2} \alpha_{S_0} (\mathbf{R}_{S_0(i)} + \mathbf{R}_{S_0(0)})^2, \quad (15)$$

$$E_{S_0}^{FC} = E_{S_0}^0 - \mathbf{p}_g (\mathbf{R}_{S_0(i)} + \mathbf{R}_{S_1(0)}) - \frac{1}{2} \alpha_{S_0} (\mathbf{R}_{S_0(i)} + \mathbf{R}_{S_1(0)})^2, \quad (16)$$

$$E_{S_1} = E_{S_1}^0 - \mathbf{p}_e (\mathbf{R}_{S_1(i)} + \mathbf{R}_{S_1(0)}) - \frac{1}{2} \alpha_{S_1} (\mathbf{R}_{S_1(i)} + \mathbf{R}_{S_1(0)})^2, \quad (17)$$

$$E_{S_1}^{FC} = E_{S_1}^0 - \mathbf{p}_e (\mathbf{R}_{S_1(i)} + \mathbf{R}_{S_0(0)}) - \frac{1}{2} \alpha_{S_1} (\mathbf{R}_{S_1(i)} + \mathbf{R}_{S_0(0)})^2, \quad (18)$$

$E^0$  — Zustandsenergie ohne Lösungsmittelwechselwirkung (Gasphase),

$\mathbf{R}$  — Reaktionsfeld, separiert in den Induktions- (Index i) und Orientierungsanteil (Index 0).

Unter den Voraussetzungen

$$\alpha_{S_0} = \alpha_{S_1}; \alpha_0 = \alpha_1 \text{ und } \mathbf{p}_g \parallel \mathbf{p}_e \quad (19)$$

ist mit

$$\alpha = \frac{\alpha_0^3}{2}; f(\epsilon) = \frac{2}{\alpha_0^3} \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} \text{ und } f(n) = \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \quad (20)$$

die Berechnung der Reaktionsfelder leicht möglich.

$$R_{S_0(i)} = p_g \frac{f(n)}{1 - \alpha f(\epsilon)}, \quad (21)$$

$$R_{S_0(0)} = p_g \frac{f(\epsilon) - f(n)}{1 - \alpha f(\epsilon)}, \quad (22)$$

$$R_{S_1(i)} = \frac{f(n)}{1 - \alpha f(n)} \left[ p_e + \alpha \frac{f(\epsilon) - f(n)}{1 - \alpha f(\epsilon)} p_g \right], \quad (23)$$

$$R_{S_1(0)} = \frac{f(\epsilon) - f(n)}{1 - \alpha f(n)} \left[ p_e + \alpha \frac{f(\epsilon) - f(n)}{1 - \alpha f(\epsilon)} p_g \right]. \quad (24)$$

Die Separation der Stokes'schen Verschiebung in die einzelnen Relaxationsbeiträge ergibt für MA (vgl. Abb. 6)

$$E_{S_1}^{FC} - E_{S_1} = 0,57 \hbar c \Delta \tilde{\nu}^{00} = 0,57 (E_{abs} - E_{flu}) \quad (25)$$

bzw.

$$E_{S_0}^{FC} - E_{S_0} = 0,43 \hbar c \Delta \tilde{\nu}^{00} = 0,43 (E_{abs} - E_{flu}). \quad (26)$$

(14) kann damit in der exakten Form

$$E_{T_2} = E_{flu} + 0,43 (E_{abs} - E_{flu}) + E_a = E_{S_1} + E_a \quad (27)$$

geschrieben werden.

Die nach (27) berechneten  $T_2$ -Energien nehmen mit steigender Lösungsmittelpolarität schwach zu.

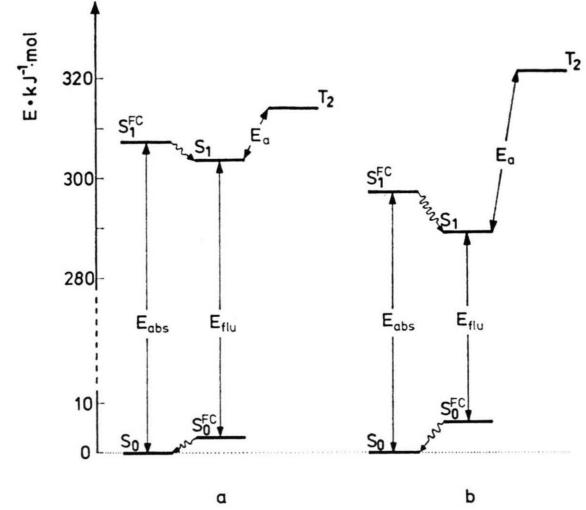


Abb. 6. Vereinfachtes Termschema von MA unter Berücksichtigung der Lösungsmittelrelaxation in Hexan (a) und Ethanol (b).

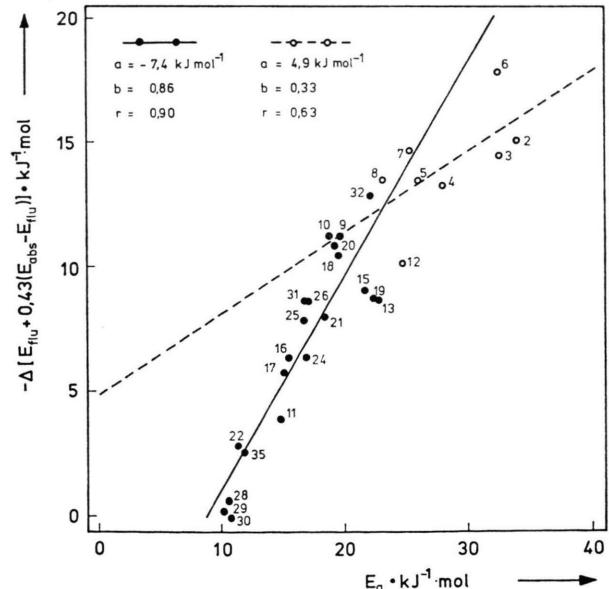


Abb. 7. Zusammenhang zwischen der Aktivierungsenergie  $E_a$  und der  $S_1$ -Energie  $E_{S_1}$  in der Form  $-\Delta [E_{flu} + 0,43 (E_{abs} - E_{flu})]$  von MA für protische (-○---○-) und aprotische (-●---●-) Lösungsmittel. (Numerierung s. Tab. 1; die  $E_a$ -Werte wurden [5] entnommen).

Aus der graphischen Darstellung der  $S_1$ -Energien in Form von  $-\Delta E_{S_1} = -\Delta [E_{\text{flu}} + 0,43(E_{\text{abs}} - E_{\text{flu}})]$  als Funktion von  $E_a$  in Abb. 7 ergibt sich für alle Lösungsmittel eine befriedigende Korrelation ( $r=0,91$ ). Die Berücksichtigung der Lösungsmittelrelaxation führt aber zu deutlich kleineren Anstiegen  $b$  der Regressionsgeraden für die beiden Lösungsmittelgruppen gegenüber der Auftragung nach (14), die nur durch eine energetische Anhebung des  $T_2$ -Zustandes im Vergleich zu  $S_0$  mit zunehmender Lösungsmittelpolarität erklärbar sind. Während bei den aprotischen Lösungsmitteln die Änderung von  $E_a$  für die  $S_1$ - $T_2$ -Interkombination im wesentlichen durch die positive Solvatochromie des  $S_1$ -Zustandes bedingt ist, überwiegt bei den protischen Lösungsmitteln der Solvatationsbeitrag, der aus der energetischen Anhebung des  $T_2$ -Zustandes resultiert.

## 5. Zusammenfassung

Die absorptions- und fluoreszenzspektroskopischen Ergebnisse weisen für die untersuchten Acridone eine deutliche positive Solvatochromie des längstwelligen Überganges und eine starke Abhängigkeit der Fluoreszenzquantenausbeute von der Lösungsmittelpolarität aus. Demgegenüber ist für

die berechneten Oszillatorkräften und natürlichen Fluoreszenzlebensdauern kein signifikanter Trend erkennbar.

Die spektroskopische Bestimmung von  $p_e$  zeigte, daß die beobachtete positive Solvatochromie ursächlich auf eine Vergrößerung des Dipolmomentes bei der Anregung zurückgeführt werden kann, wobei die Richtung des elektrischen Dipolmomentes gleich bleibt.

Die unter Berücksichtigung der Lösungsmittelrelaxation mit den Aktivierungsenergien für die temperaturabhängige  $S_1$ - $T_2$ -Interkombination berechneten  $S_1$ - und  $T_2$ -Energien von **MA** lassen erkennen, daß die Solvatation sowohl zu einer energetischen Absenkung des  $S_1$ -Zustandes als auch einer Zunahme der  $T_2$ -Energie mit steigender Lösungsmittelpolarität, jeweils im Verhältnis zu  $S_0$ , führt. Dieses unterschiedliche Solvatationsverhalten wird durch den Lösungsmittelparameter Akzeptorzahl integral erfaßt [5]. Die negative Solvatochromie des  $T_2$ -Zustandes, insbesondere das deutlich differenzierte Solvatationsverhalten für protische und aprotische Lösungsmittel, spricht hierbei für den  $n, \pi^*$ -Charakter von  $T_2$ . Damit stehen die Ergebnisse mit dem bereits in [5] formulierten Desaktivierungsmechanismus der Acridone in Einklang.

- [1] H. Kokubun, Z. physik. Chem. N.F. **17**, 281 (1958); H. Kokubun u. M. Kobayashi, Z. physik. Chem. N.F. **41**, 245 (1964); H. Kokubun, Z. physik. Chem. N.F. **101**, 137 (1976); K. Fushimi, K. Kikuchi u. H. Kokubun, J. Photochem. **5**, 457 (1976).
- [2] M. Siegmund u. J. Bendig, Z. Chem. **18**, 409 (1978); J. Bendig, M. Siegmund u. S. Helm, Adv. Molecular Relaxat. Processes **14**, 121 (1979); J. Bendig u. M. Siegmund, J. prakt. Chem. **321**, 587 (1979).
- [3] R. N. Nurmuchametov, D. N. Šigorin, L. A. Milešina u. G. A. Ozerova, Žurn. Fiz. Chim. **40**, 2206 (1966); G. A. Valkova u. D. N. Šigorin, Žurn. Fiz. Chim. **46**, 3047 (1972); G. A. Valkova, S. N. Šerbo u. D. N. Šigorin, Dokl. Akad. Nauk SSSR **240**, 884 (1978); S. N. Šerbo, G. A. Valkova, D. N. Šigorin, R. S. Sorokina u. L. F. Rybakova, Žurn. Fiz. Chim. **53**, 562 (1979).
- [4] S. G. Schulman u. R. J. Sturgeon, Anal. Chim. Acta **93**, 239 (1977); S. G. Schulman u. W. J. M. Underberg, Anal. Chim. Acta **107**, 411 (1979).
- [5] M. Siegmund u. J. Bendig, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **82**, 1061 (1978).
- [6] H. Kokubun, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **62**, 599 (1958).
- [7] C. A. G. O. Varma u. E. J. J. Groenen, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **91**, 296 (1972).
- [8] K. Lehmstedt, Chem. Ber. **68**, 1455 (1935).
- [9] R. M. Acheson in: The Chemistry of Heterocyclic Compounds (Eds. A. Weissberger a. E. C. Taylor), Vol. 9: Acridines, 2. Edit., John Wiley-Intersci. New York 1973.
- [10] M. Pestemer, Anleitung zum Messen von Absorptionspektren im Ultravioletten und Sichtbaren, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart 1964.
- [11] J. Bendig u. M. Siegmund, Z. physik. Chem. [Leipzig] im Druck.
- [12] Autorenkollektiv, Einführung in die Photochemie, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1976, S. 57 ff.
- [13] S. J. Strickler u. R. A. Berg, J. Chem. Physics **37**, 814 (1962); vgl. dazu [12] S. 108 ff.
- [14] E. Lippert, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **61**, 962 (1957).
- [15] N. G. Bachšiev, Opt. Spektr. **10**, 717 (1961).
- [16] L. Bilot u. A. Kawski, Z. Naturforsch. **17a**, 621 (1962).
- [17] B. Koutek, Coll. Czechoslov. Chem. Commun. **43**, 2368 (1978).
- [18] V. Zanker u. A. Wittwer, Z. physik. Chem. N.F. **24**, 183 (1960).
- [19] V. E. Zavodnik u. L. A. Četkina, Tez. Dokl. Vses. Sověš. Org. Kristallochim. 1-e., Riga 1975, S. 76; V. E. Zavodnik, L. A. Četkina u. G. A. Valkova, Kristallogr. **24**, 592 (1979).
- [20] R. McNab u. K. Sauer, J. Chem. Physics **53**, 2805 (1970).
- [21] F. Celardin, Z. physik. Chem. N.F. **106**, 25 (1977).
- [22] A. Albert u. J. N. Phillips, J. Chem. Soc. London, **1956** 1294.

- [23] K. Dimroth, C. Reichardt, T. Siepmann u. F. Bohlmann, *Liebigs Ann. Chem.* **661**, 1 (1963); C. Reichardt u. K. Dimroth, *Fortschr. Chem. Forsch.* **11**, 1 (1968).
- [24] C. Reichardt, *Angew. Chem.* **91**, 119 (1979).
- [25] 2,6-Diphenyl-4-(2,4,6-triphenyl-1-pyridinio)phenolat.
- [26] N. G. Bachšiev, *Opt. Spektr.* **13**, 43 (1962).
- [27] E. G. McRae, *J. physic. Chem.* **61**, 562 (1957).
- [28] J. A. Riddick u. W. A. Burger in: *Techniques of Chemistry* (Ed. A. Weissberger), Vol. 2: *Organic Solvents*, 3. Edit., John Wiley-Intersci., New York 1970.
- [29] A. Kawski, *Acta Physica Polon.* **25**, 285 (1964).
- [30] J. Bendig, M. Siegmund u. A. Kawski, *Z. Chem.* **20**, 216 (1980).
- [31] W. Liptay, *Z. Naturforsch.* **20a**, 1441 (1965).
- [32] H. Ratajczak, W. J. Orville-Thomas u. C. N. R. Rao, *Chem. Physics* **17**, 197 (1976).