

# Die spektroskopisch nachweisbaren Elektronenzustände der stabilen und metastabilen Molekelform einiger Acridinfarbstoffe und des Fluoresceinkations

Von VALENTIN ZANKER und ERICH MIETHKE

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule München  
(Z. Naturforschg. 12 a, 385—395 [1957]; eingegangen am 6. Februar 1957)

Im Bereich von  $4000-50\,000\text{ cm}^{-1}$  werden an  $10^{-4}\text{-m}$ . alkohol-ätherischen Farbstofflösungen der einwertigen Kationen des 3,6-Diaminoacridins (Proflavin), 9-Phenyl-3,6-diaminoacridins, 3,6-Bis-dimethylaminoacridins (Acridinorange) und des Fluoresceins die Tieftemperaturspektren der stabilen Singulett- und der energiereichereren metastabilen Triplettmoleköl ermittelt. Bei allen Farbstoffkationen wird ein sicherer Nachweis des längstwelligen Triplett-Triplett-Übergangs im nahen Ultrarot erbracht und die Lage dieser Bande für die 4 verschiedenen Molekölarten zwischen 7900 und  $9100\text{ cm}^{-1}$  bestimmt. Die durch konstitutionelle Veränderungen verursachte Verschiebung der Lage der Triplettbanden ist der Veränderung der Bandenlage im Singulettbereich ähnlich; dies deutet darauf hin, daß die entkoppelten Triplett-Elektronen nicht lokalisierbar und verschiedene Grenzstrukturen an der Ausbildung der stationären Zustände beteiligt sind.

Durch den Vergleich von Lage, Intensität, Struktur und Zahl der Triplettbanden des Fluoresceins mit denen der Acridinfarbstoffe wird gezeigt, daß die klassifizierende Betrachtung der spektroskopischen Ergebnisse ebenfalls für die Zuordnung der bei Erregung nachgewiesenen Banden und für die Festlegung der Natur des metastabilen Zustandes von Bedeutung ist.

Die wichtigsten spektroskopischen Befunde werden in einer Tabelle zusammengefaßt und die vergleichbaren Daten einander gegenübergestellt. Für das Proflavin und das 9-Phenylproflavin wird ein Termschema mit allen bisher ermittelten spektroskopischen Daten gezeigt.

Durch die Untersuchungen von LEWIS und seinen Mitarbeitern<sup>1, 2</sup> an zahlreichen organischen Molekülen wurde bekannt, daß die an glasartig eingefrorenen oder an hochviskosen bzw. starren Lösungen zu beobachtende langlebige Phosphoreszenz ( $\tau =$  einige Sekunden) einer verzögerten Strahlungsemission von einem metastabilen energiereichereren Elektronengrundzustand zu einem stabilen energieärmeren Elektronengrundzustand zuzuordnen ist. Mittels spektroskopischer Untersuchungen und des Nachweises angeregter Zustände dieser metastabilen Molekölart und durch spätere Messungen magnetischer Art am Fluoresceinkation<sup>3, 4</sup> wurde von diesen Autoren der Beweis erbracht, daß der bei der Lichtanregung über einen instabilen kurzelbigen Zustand erzeugte langlebige Elektronengrundzustand ein durch Entkoppelung des Spins zweier Elektronen entstandener Triplettgrundsztand ist. Fast gleichzeitig mit LEWIS gelangte TERENIN<sup>5</sup> zu einer ähnlichen Aussage, indem er den Übergang der Moleköl in den metastabilen Zustand als eine Sprengung der Bindung von 2 gepaarten Elektronen bezeichnet hat.

Infolge der geringen Kopplung zwischen Spin- und Bahnbewegung der Elektronen ist dieser Zustand in vielen Fällen nur stark verzögert zur Rückkehr in den Singulettgrundzustand unter Emission des Phosphoreszenzlichtquants befähigt; damit findet die lange Lebensdauer ihre Erklärung.

Wenn auch nicht immer das Auftreten von Phosphoreszenz als Indikator für einen solchen Triplettzustand zu werten ist, im besonderen trifft dies nicht für die aus Überlappungsgründen verbotenen  $n - \pi$ -Übergänge der Thioketone, Ketone und Nitrosoverbindungen ( $\tau =$  annähernd  $10^{-3}$  Sekunden) zu, so kann nach den heutigen Kenntnissen doch behauptet werden, daß die Phosphoreszenz von Sekundengröße einen solchen Triplett-Singulett-Strahlungsübergang anzeigt.

Eine derartige langlebige Phosphoreszenz, als Hochtemperaturphosphoreszenz von blaugrüner bis grüner und als Tieftemperaturphosphoreszenz von gelber bis roter Farbe, wurde an verschiedenen Acridinfarbstoffen schon lange und des öfteren in verschiedenen Lösungs- und Adsorptionszuständen be-

\* Im Auszug vorgetragen auf der Südwestdeutschen Chemie-Dozententagung in Karlsruhe.

<sup>1</sup> G. N. LEWIS, D. LIPKIN u. T. T. MAGEL, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 3005 [1941].

<sup>2</sup> G. N. LEWIS u. M. KASHA, J. Amer. Chem. Soc. **66**, 2100 [1944].

<sup>3</sup> G. N. LEWIS u. M. CALVIN, J. Amer. Chem. Soc. **67**, 1232 [1945].

<sup>4</sup> G. N. LEWIS u. M. KASHA, J. Chem. Phys. **17**, 804 [1949].

<sup>5</sup> A. TERENIN, Acta Physicochim. URSS **18**, 210 [1941].



obachtet. Nachdem auch hier eine Triplett-Singulett-phosphoreszenz vermutet werden konnte, mußte bei Anregung über den ersten Singulettanregungszustand eine Bildung und Anreicherung dieser phosphoreszierenden Triplettmolekülen möglich sein. So konnte mit dem Nachweis angeregter Triplett-Elektronenzustände und der Bestätigung von der spektroskopischen Seite für das Vorliegen der Triplettmolekelform gerechnet werden. Durch eigene frühere Untersuchungen<sup>6, 7</sup> sowie durch die Ergebnisse von LEWSCHIN und LAKTIONOW<sup>8</sup> wurden die ersten Triplett-Triplett-Übergänge an 2 Vertretern dieser Farbstoffklasse bekannt, doch war es bis heute nicht möglich, neben dem spektroskopisch erfaßbaren Singulettabsorptionsspektrum auch das Tripletspektrum, d. h. den längstwelligen Anregungszustand mit den nach größeren Wellenzahlen bis ins kurzwellige UV folgenden Banden, anzugeben. Mit Hilfe eines neuen Spektralphotometers der Fa. Zeiß, das Messungen von  $4000 \text{ cm}^{-1}$  bis  $50\,000 \text{ cm}^{-1}$  zuläßt, wurden von uns nun sowohl die längstwelligen Banden im Ultrarot als auch die über das Sichtbare ins UV führenden Triplettbanden an einigen Farbstoffen dieser Klasse quantitativ nachgewiesen. Über die Ergebnisse dieser Untersuchungen soll in der vorliegenden Arbeit berichtet werden.

## I. Experimentelles

In der Abb. 1 ist die schematische Anordnung der verwendeten Meßapparatur aufgezeichnet. Dabei ist bemerkenswert, daß das Küvettenystem mit der zu untersuchenden Lösung nicht, wie normal vorgesehen, mit monochromatischem Licht, sondern, zwischen Leuchte und Monochromator stehend, mit weißem polychromatischem durchstrahlt wird. Diese Anordnung ist bei die-

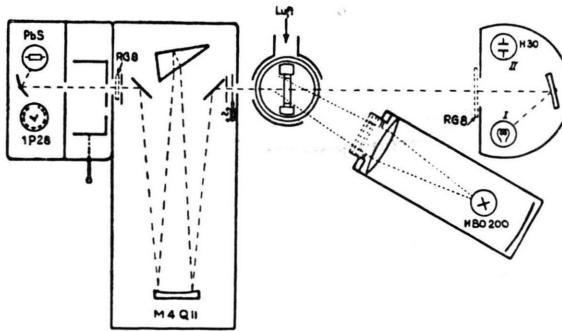


Abb. 1. Schematischer Aufbau der Meßapparatur.

<sup>6</sup> V. ZANKER, Z. phys. Chem. **200**, 250 [1952].

<sup>7</sup> V. ZANKER, Z. phys. Chem., N.F. **8**, 20 [1956].

sen Untersuchungen notwendig, da bei normaler Durchführung die Messungen durch Erreger-, Fluoreszenz- und Phosphoreszenzlicht stark gestört werden. Auch ist zur Durchführung der Erregung ein größerer Raumbedarf notwendig. Dieser ist beim Lichtaustritt des Monochromators durch Absetzen des Empfängerteils wohl gegeben, doch führen derartige Veränderungen wiederum zu Schwierigkeiten in der Strahlenführung.

Die Messung wurde so durchgeführt, daß das Meßlicht der Wolfram(I)- bzw. Wasserstofflampe H 30 (II) die beiden Küvetten abwechselnd durchstrahlt und ohne bzw. mit zusätzlicher Erregung die Durchlässigkeit bzw. die Extinktion  $E$  gemessen wird. Störungen der optischen Konstanz im Innenraum des Dewars (III) oder außen durch Kondensation wurden durch Beblasen bzw. durch Absorption des Wasserdampfes der Luft an Silikagel (auf dem Boden des Dewargefäßes) und ein zum Druckausgleich vorgeschaltetes  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Rohr ausgeschaltet (beim Abkühlen kontrahiert sich das im Dewar befindliche Luftvolumen und saugt bei nicht gegebener Vakuumdichtheit von außen wasserdampfhaltige Luft an; der Wasserdampf kondensiert und bildet Nebel feinster Eiskriställchen, die sich meist mit unterschiedlicher Dichte auf den beiden Küvetten niederschlagen).

Erregt wurde mit blauem Licht der Osram-Höchstdruck-Hg-Lampe HBO 200, durch Filterung der Gesamtstrahlung mit je 2 mm Schott-GG 3, BG 17 und BG 28. Im ultravioletten Bereich von  $4000-14\,000 \text{ cm}^{-1}$  wurde sichtbares Streulicht mit je einem Schott-RG 8 nach der Leuchte und nach dem Monochromator ausfiltert.

Die Messungen wurden in alkoholisch (96%)-ätherischer (wassergesättigt) Lösung der Volumina 2 : 1 bei der Tieftemperatur  $-183^\circ$  durchgeführt. Die Farbstoffe Proflavin (3,6-Diaminoacridin), 9-Phenylproflavin (9-phenyl-3,6-Diaminoacridin) und Acridinorange (3,6-Bisdimethylaminoacridin) wurden als Farbbasen synthetisiert, nach mehrmaliger Extraktion bzw. Kristallisation bis zur Lösungsmittelfreiheit getrocknet und nach Einwaage und Lösung im Alkohol-Äther-Gemisch durch Zugabe der äquivalenten Menge Salzsäure in das Farbstoffkation umgewandelt.

Die Meßlichtbreite betrug bei maximaler Verstärkung und der mittleren Schichtdicke von 1 mm im Sichtbaren und  $\text{UV} = 15-40 \text{ cm}^{-1}$ , im Ultrarot durch Verwendung der neuen Kodak-Extron-PbS-Zelle = 10 bis  $15 \text{ cm}^{-1}$ .

## II. Darstellung und Diskussion der Meßergebnisse

### a) 3,6-Diaminoacridinkation

Da bei den Tieftemperaturmessungen mit zunehmender Schichtdicke bzw. abnehmender Konzentration sowie auch mit zunehmender Konzentration oft

<sup>8</sup> W. L. LEWSCHIN u. A. G. LAKTIONOW, Dokl. Akad. Nauk, SSSR **103**, 611 [1955].

erhebliche Störungen auftreten, und zwar sowohl durch innere Spannungen der eingefrorenen Systeme (beim Abkühlen, manchmal auch beim Belichten größerer Volumen bzw. Schichtdicken springen die Lösungen sehr leicht) als auch durch den sogenannten Konzentrationseffekt, der zu Bandenverbreiterungen und Strukturverlusten führt, wurden die vorliegenden Untersuchungen alle an  $10^{-4} \text{ m}$ . Lösungen, als der für Triplettsorptionsmessungen günstigsten Konzentration, durchgeführt. Zur Darstellung der Ergebnisse wurde der Extinktionskoeffizient  $\varepsilon$  gegen die Wellenzahl  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) aufgetragen, da die Charakteristik der Singulett- und besonders die der

längstwelligen Triplettsbanden in dieser Art am besten wiedergegeben ist.

Abb. 2 zeigt zunächst die ermittelten Spektren des 3,6-Diaminoacridinkations oder Proflavins. In der Darstellung sind 3 verschiedene Absorptionskurven aufgetragen, wovon die erste (Punkte) das Singulettspktrum dieser Moleköl, ermittelt mit dem nur sehr schwach erregenden Meßlicht, die zweite das bei starker Erregung sich nach ungefähr 10 Sekunden Bestrahlungszeit einstellende Gleichgewichtsspektrum Singulett-Triplet (Kreuze) und die dritte Kurve das quantitative Triplettsorptionspektrum (Kreise) ist.

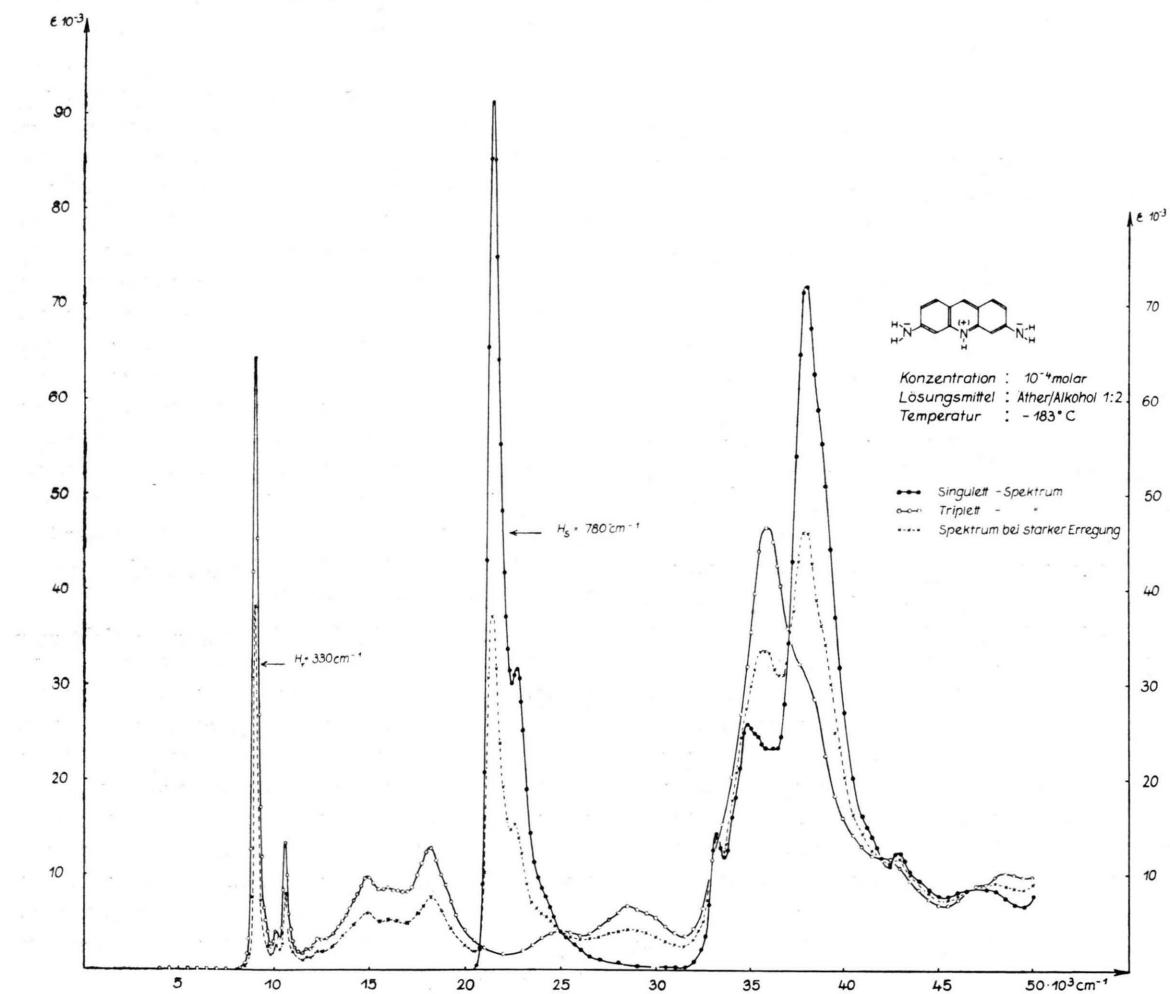


Abb. 2. Singulett-, Erregungs- und Triplettspektrum des 3,6-Diaminoacridinkations.

Für die Ermittlung der  $\varepsilon$ -Werte des Triplettspektrums im Singulettabsorptionsbereich von  $20\,000$  bis  $50\,000\text{ cm}^{-1}$  wurde von der für diese Konzentration

noch weitgehend gültigen Annahme ausgegangen, daß die bei der Bestrahlung im Gleichgewicht erreichte relative Abnahme der Moleküle in der nor-

malen Singulettform aus dem relativen Intensitätsrückgang der längstwelligen Singulett-O-O-Bande ermittelt werden kann. Die Proportionalität zwischen der Abnahme der Bandenintensität und der Verminderung der Zahl der Moleküle im Singulettzustand ist bei den diamino-substituierten Acridinfarbstoffen erfüllt, da diese Diaminoderivate in ihren Tieftemperaturspektren sehr wenig konzentrationsabhängig sind, weil sie eine geringe Neigung zur Assoziation in alkoholischer Lösung bei Tieftemperatur aufweisen. Aus der Beziehung

$$\varepsilon_{\nu}(\text{Triplet}) = \frac{\varepsilon_{\nu}(\text{mit Err.}) - \varepsilon_{\nu}(\text{ohne Err.}) \cdot a}{1 - a},$$

wobei in diesem Fall

$$a = \varepsilon_{21400}(\text{mit Err.}) / \varepsilon_{21400}(\text{ohne Err.})$$

ist, läßt sich dann mit der Genauigkeit der Ermittlung der Gleichgewichtskonzentration, die in der Größenordnung  $\pm 2\%$  liegt, die Triplettabsorption  $\varepsilon_{\nu}(\text{Triplet})$  auch im überlagerten Singulettbereich ermitteln.  $\varepsilon_{21400}$  bzw. für andere Farbstoffmolekülen die entsprechend veränderte Extinktions- und Wellenzahlgröße ist dabei der  $\varepsilon$ -Wert im Maximum der jeweiligen längstwelligen Singulett-O-O-Bande. Das nach kleineren Wellenzahlen dem Singulettpektrum vorgelagerte Triplettpektrum läßt sich für die jeweilige Wellenzahl quantitativ aus dem im Gleichgewicht gefundenen  $\varepsilon$ -Wert, dividiert durch die im Nenner obiger Gleichung stehende Größe, die eine Vergleichszahl der Moleküle im Triplettzustand beim Gleichgewicht darstellt, ermitteln. Voraussetzung bleibt dabei, daß die Triplettabsorption bei der Wellenzahl der zur Gleichgewichtsbestimmung verwendeten Analysenbande sehr gering ist, da sonst der bei Bestrahlung veränderte Bandenintensitätswert noch einen additiven Betrag aus der neu entstehenden Triplettabsorption enthält und die Singulettgleichgewichtskonzentration mit einem zu hohen Wert bestimmt wird. Dies ist jedoch bei den Auswertungen dieser Messungen wenig zu befürchten, da bei diesen Farbstoffmolekülen die Triplettabsorption bis zur beginnenden Singulettabsorption sehr genau zu bestimmen und kurz vor dem Einsetzen der intensiven Singulettabsorption eine Abnahme der Triplettabsorption festzustellen ist.

Das Tieftemperatursingulettpektrum ist bei dieser Farbstoffmolekel durch zwei intensive Banden bei  $21\ 400\text{ cm}^{-1}$  und  $37\ 900\text{ cm}^{-1}$  mit den  $\varepsilon$ -Werten

92 000 und 72 000 charakterisiert, die nach einer früher für das Acridinorange <sup>9</sup> abgeleiteten Klassifizierungsmethode als  $^1\text{L}_a$ - und  $^1\text{B}_b$ -Banden im PLATTSchen Sinne zu bezeichnen sind. Beide Elektronenbanden besitzen bei größeren Wellenzahlen Schwingungsbegleiter, die für die erste Bande zunächst noch als deutliches Maximum bei  $22\ 700\text{ cm}^{-1}$  gekennzeichnet sind, während die übrigen Begleiter, wie bei allen kurzweligen Banden, nur noch als exponentiell abfallende Inflectionen ange deutet werden. Ein weiterer Elektronenzustand wird bei  $33\ 200\text{ cm}^{-1}$  beobachtet; die Bande ist mit  $\varepsilon = 14\ 500$  wenig intensiv, aber sehr charakteristisch und muß aus der Analogiebetrachtung zum früher untersuchten Acridinorange und den dort durchgeführten Fluoreszenzpolarisationsmessungen als  $^1\text{L}_b$ -Bande bezeichnet werden. Die anschließende Bandengruppe zwischen  $33\ 500\text{ cm}^{-1}$  und  $36\ 500\text{ cm}^{-1}$  stellt sicher einen weiteren Elektronenübergang dar, doch ist infolge der Überlagerung mit der vorhergehenden und nachfolgenden Bande der 0-0-Übergang dieses Zustandes nicht genau anzugeben. Für diese Bande, die bei allen Acridinfarbstoffen mit ähnlicher Lage, Struktur und Intensität wieder kommt, ist noch unklar, ob es sich um einen dort zu erwartenden  $^1\text{B}_a$ -Zustand oder um die Absorption eines Molekelparts handelt, da in diesem Bereich auch die längstwelligen Banden der substituierten Diamino- bzw. Dimethylaminobenzole zu finden sind. Weiter kurzwellig sind noch 2 weitere Elektronenzustände bei  $43\ 000\text{ cm}^{-1}$  und  $47\ 500\text{ cm}^{-1}$  zu beobachten, doch kann über deren Zuordnung noch keine Angabe gemacht werden.

Nach Kenntnis des Singulettpektrums sieht man nun besonders erwartungsvoll dem Spektrum der Triplettmolekel entgegen. Mittels der neuen Methodik war es uns möglich, dieses über einen relativ großen Bereich zu bestimmen. Besonders charakteristisch ist dabei die längstwellige feinstrukturierte Bande, die schon beträchtlich im Ultrarot bei  $9100\text{ cm}^{-1}$  liegt und einen  $\varepsilon$ -Wert von 65 000 besitzt. Wie man an der nach kleineren Wellenzahlen sich anschließenden optischen Konstanz der Durchlässigkeit erkennt, ist diese Bande bei  $9100\text{ cm}^{-1}$  die längstwellige Triplettbande. Es folgen dazu noch in rasch abfallender Intensität 2 Schwingungsbegleiter bei  $10\ 650$  und  $12\ 200\text{ cm}^{-1}$ , außerdem kommen noch andere kombinierte Schwingungen da-

<sup>9</sup> V. ZANKER, Z. phys. Chem., N. F. 2, 52 [1954].

zu, die teils als Maximum bei  $10\ 100\text{ cm}^{-1}$ , teils als Inflexionen auf der kurzweligen Seite der Hauptschwingungen beobachtet werden. Nach größeren Wellenzahlen folgen bis zum beginnenden Singulettabsorptionsbereich noch weitere Triplett-Triplett-Banden mit deutlichen Maxima bei  $14\ 900\text{ cm}^{-1}$  und  $18\ 200\text{ cm}^{-1}$ . In diesem Bereich müssen mindestens zwei Elektronenzustände vermutet werden, da eine derartige Intensitätsverteilung von Schwingungen eines Elektronenzustandes nicht vorstellbar ist.

Nach größeren Wellenzahlen folgen zwei verbreiterte, wenig intensive Banden bei  $25\ 000$  und  $28\ 500\text{ cm}^{-1}$  und über eine schwache Inflexion, die wahrscheinlich einen weiteren Triplett-Elektronenzustand anzeigen, baut sich dann die charakteristische Triplettbande im UV bei  $35\ 700\text{ cm}^{-1}$  mit einem  $\epsilon$ -Wert 47 000 auf. Weiter kurzwelzig folgen noch einige Begleiter, wovon die eine Inflexion bei  $38\ 000\text{ cm}^{-1}$  nicht sicher als Schwingungsbande der intensiven oder als neue Elektronenbande identifiziert werden kann; die folgenden Banden bei  $42\ 000\text{ cm}^{-1}$  und  $47\ 000\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $48\ 500\text{ cm}^{-1}$  dürften jedoch wiederum weitere Elektronenbanden sein.

Wie aus den ermittelten Meßergebnissen entnommen werden kann, ist die Zahl der angeregten Triplettzustände im Vergleich zu denen des Singulettbereichs deutlich größer. Dies ist jedoch nicht überraschend, da aus der Theorie und der 3-fachen Aufspaltung der Zustände im Triplettbereich auch eine größere Zahl von Zuständen zu erwarten ist. Weiterhin interessant ist die bedeutend verringerte Halbwertsbreite der längstwelligen Triplett-O-O-Bande, die im Vergleich zur gleichen O-O-Bande, des Singulettbereichs von  $H_S = 780\text{ cm}^{-1}$  auf über die Hälfte mit  $H_T = 330\text{ cm}^{-1}$  zurückgeht. Vielleicht steht dies im Zusammenhang mit den relativ schwach angekoppelten Kernschwingungen des ersten Elektronenübergangs und der Form der Schwingung, welche mit  $1550 - 1600\text{ cm}^{-1}$  auf eine C-C-Gerüstschwingung schließen lässt. Im Vergleich zur Intensität der ersten Schwingungsbande des längstwelligen Singulettzustandes deutet die im Triplettpektrum nachgewiesene relativ geringe Intensität nur eine schwache Kopplung der Elektronen-Kernbewegung an und daraus lässt sich entnehmen, daß die beim Elektronenübergang beteiligten Triplettelektronen freier beweglich und weniger an der Atombildung beteiligt sind.

Sehr charakteristisch für das bei der Bestrahlung erreichte Singulett-Triplett-Gleichgewicht sind

schließlich die über den gesamten Bereich verteilten zahlreichen Kurvenschnittpunkte. Sie stellen Punkte gleicher Extinktion beider Formen vor, die auch bei anderen Gleichgewichtslagen — erreicht mit anderen Erregerintensitäten — durchlaufen werden müssen.

### b) 9-Phenyl-3,6-diaminoacridin

In der Abb. 3 sind die Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen an einem weiteren Diaminoderivat der Acridinfarbstoffklasse, dem 9-Phenyl-3,6-diaminoacridin dargestellt. Wie im vorhergehenden Abschnitt schon erwähnt, bleiben die Koordinaten der Darstellungen immer gleich. Da auch der Maßstab unverändert ist, können die an den verschiedenen Stoffen ermittelten Ergebnisse direkt miteinander verglichen werden.

Bei einer derartigen Betrachtung ist ersichtlich, daß die Singulettabsorptionskurve dieser Substanz der des vorangehenden Diaminoacridins in den Hauptzügen außerordentlich ähnlich ist. Die Kopplung der  $\pi$ -Elektronen des Phenylsubstituenten in der 9-Stellung mit den  $\pi$ -Elektronen des Acridinrings ist sehr schwach, so daß in der Resonanzenergie nur geringe Unterschiede auftreten und eine Bandenverschiebung des längstwelligen Singulett-O-O-Maximums nur von  $21\ 400\text{ cm}^{-1}$  nach  $21\ 100\text{ cm}^{-1}$ , also um  $300\text{ cm}^{-1} = 0,8\text{ kcal}$  sich ergibt. Diese schwachen Kopplungskräfte zwischen den beiden Molekülteilen bedingen sicher auch den Anstieg der Bandenhalbwertsbreite auf  $H_S = 920\text{ cm}^{-1}$  und den Rückgang der maximalen Bandenintensität auf  $\epsilon = 83\ 000$ .

Die bei  $31\ 000\text{ cm}^{-1}$  liegende  $^1\text{L}_\text{b}$ -Bande ist in diesem Falle wesentlich verbreitert und um fast  $2000\text{ cm}^{-1}$  langwellig verschoben. Dies ist eine Tatsache, die bei allen in 9-Stellung substituierten Derivaten dieser Klasse zu beobachten ist und direkt zum Nachweis einer Substitution an dieser Stelle verwendet werden kann. Lage- und intensitätsmäßig wenig verändert ist die nachfolgende Bandengruppe zwischen  $33\ 000$  und  $35\ 500\text{ cm}^{-1}$ , deren Minimum bei  $36\ 000 - 36\ 500\text{ cm}^{-1}$  hier nur deshalb nicht erscheint, weil die anschließende intensive UV-Bande um  $500\text{ cm}^{-1}$  auf  $\tilde{\nu}_{\text{max}} = 37\ 200\text{ cm}^{-1}$  langwellig verschoben ist und dadurch das Minimum aufgefüllt wird. Durch die Tatsache, daß in diesem Falle die  $^1\text{L}_\text{b}$ -Bande sich um einen relativ großen Betrag nach kleineren Wellenzahlen absetzt, wird gesichert, daß im Bereich von  $30\ 000 - 35\ 000\text{ cm}^{-1}$  zwei Elektronenzustände liegen. Auch hier erhebt sich wiederum

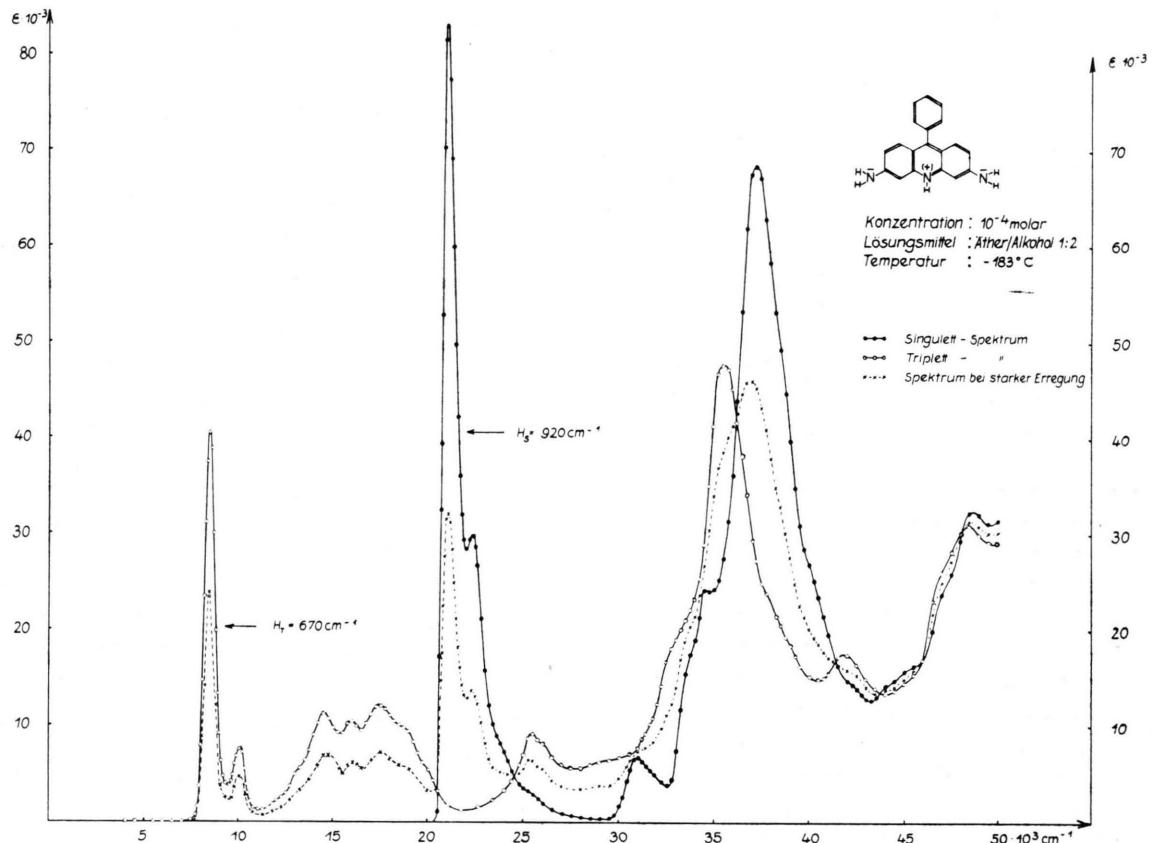


Abb. 3. Singulett-, Erregungs- und Tripletttspektrum des 9-Phenyl-3,6-diaminoacridinkations.

die Frage nach der Zuordnung der Bande bei 33 000 bis 35 000  $\text{cm}^{-1}$ , denn gerade diese Bande bleibt, wenn man sich die Intensitätsvergrößerung dieser Bande beim Diaminoacridin durch die kurzweligen Begleiter verursacht denkt, annähernd lage-, struktur- und intensitätskonstant.

Die weiteren durch Inflexionen bzw. Maxima angedeuteten Elektronenzustände im kurzweligen UV sind bis zum Minimum denen der vorhergehenden Molekeltart ähnlich, erst im Gebiet von 46 000 bis 50 000  $\text{cm}^{-1}$  treten hier neue Banden auf, die zum Teil dem weitgehend isolierten Phenylkern in 9-Stellung angehören. Die Bande bei 48 500  $\text{cm}^{-1}$  stellt sicher die  $^4\text{L}_\alpha$ -Bande des Benzols dar; die längstwellige Benzolbande ist in diesem Spektrum nicht vermerkt, da sie zu wenig intensiv und zudem durch Banden des Hauptchromophors stark überlagert ist.

Auch die Tripletts-Absorptionskurve gleicht sich in der Bandenzahl und Charakteristik sehr der vorhergehenden Molekeltart an, wenn auch bezüglich Lage und Intensität einige Unterschiede feststellbar sind.

Da alle spektroskopischen Werte in der nachfolgenden Tab. 1 zusammengefaßt sind, genügt es, jetzt nur einige wesentliche Veränderungen herauszustellen:

Zunächst ist die Lageverschiebung der längstwälligen O-O-Bande nach 8600  $\text{cm}^{-1}$  weniger bedeutsam, denn diese ist, wie dies auch noch an der nachfolgenden Molekelt gezeigt wird, von ähnlicher Größe wie die der längstwälligen Singulettbande. Einen deutlichen Unterschied zeigt die Bande jedoch bezüglich Struktur, Intensität und Halbwertsbreite, wobei letztere Größe um das Doppelte ansteigt und damit die beiden anderen Größen stark gedrückt werden und die Feinstruktur verloren geht. Während die anschließenden Triplettsbanden im Sichtbaren, abgesehen von geringen Lage- und Intensitätsverschiebungen, wenig verändert erscheinen, zeigen die nachfolgenden Triplettsbanden bei 25 500 und 29 000  $\text{cm}^{-1}$  ganz merkliche Intensitätsunterschiede. Ein Rückgang der einen bei 29 000  $\text{cm}^{-1}$  wird anscheinend durch einen Anstieg der anderen

bei  $25\ 500\ \text{cm}^{-1}$  beantwortet, und es ist nicht ausgeschlossen, daß auch im Triplettspektralbereich das Studium eines derartigen Wechselspiels von Banden bei entsprechender Substituenten- oder Konstitutionsvariation die Klassifikation der Triplettspektren erleichtert.

c) *3,6-Bisdimethylaminoacridin (Acridinorange)*

In der folgenden Abb. 4 sind die spektroskopischen Meßergebnisse an einem 3,6-bisdimethylierten Vertreter dieser Farbstoffklasse, dem bekannten Acridinorangekation, aufgezeichnet. In einer vorausgehenden Arbeit<sup>10</sup>, auf die in diesem Zusammenhang hingewiesen wird, wurden die Meßergebnisse

einer  $10^{-4}\text{-m}$ . Lösung im Zusammenhang mit der Konzentrationsabhängigkeit des Singulett- und Triplettspektrums dieser Moleköl eingehend diskutiert, so daß teilweise darauf verwiesen werden kann.

In diesem Zusammenhang soll nur kurz auf die durch die konstitutionelle Änderung der Moleköl verursachten Änderungen in den spektralen Daten aufmerksam gemacht werden, wobei die beiden  $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppen als Auxochrome mit stärkerem Elektronendonatorcharakter stabilisierend und resonanzenergiefördernd wirken. Dies bewirkt sowohl für die längstwellige Singulett- als auch für die Triplettspektren langwellige Verschiebungen im Vergleich zum Diaminoacridin, und zwar von 21 400

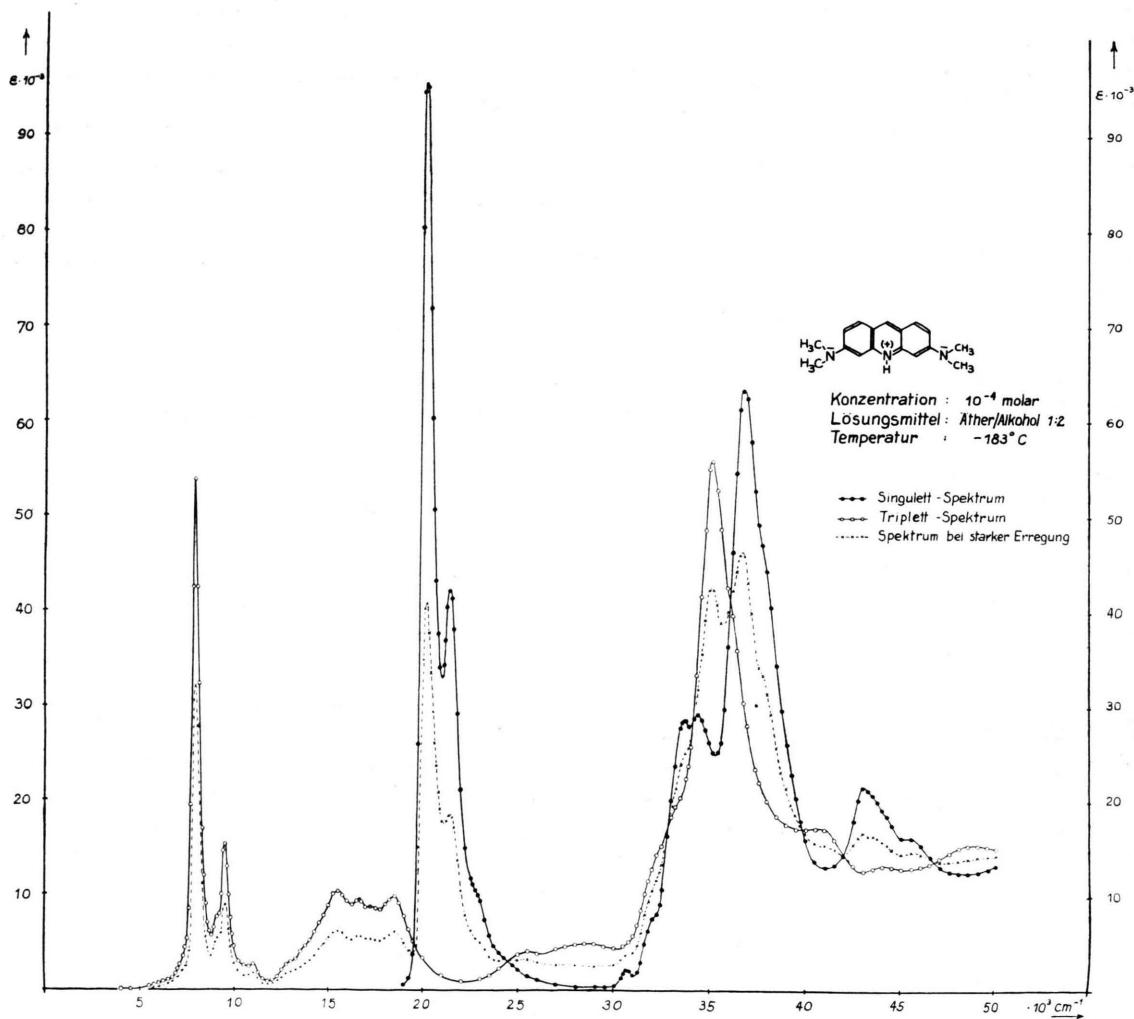


Abb. 4. Singulett-, Erregungs- und Triplettspektrum des Acridinorangekations.

<sup>10</sup> V. ZANKER u. E. MIETHKE, Z. phys. Chem., N. F., im Druck.

$\text{cm}^{-1}$  nach  $20\ 200\ \text{cm}^{-1} = 1200\ \text{cm}^{-1}$  im Singulett- und von  $9100\ \text{cm}^{-1}$  nach  $7900\ \text{cm}^{-1} = 1200\ \text{cm}^{-1}$  im Triplettspektrum, also um genau die gleichen Beträge. Auch die übrigen Banden stehen unter diesem bathochromen Einfluß, wobei der Effekt für die  $^1\text{L}_b$ -Bande besonders groß ist. Diese Bande wird hier von  $33\ 200\ \text{cm}^{-1}$  bis  $30\ 750\ \text{cm}^{-1}$ , also um  $2450\ \text{cm}^{-1}$  verschoben und gleichzeitig in der Intensität gedrückt, so daß sie bei dieser Darstellung nur noch als kleines Maximum des  $\epsilon$ -Wertes 2200 nachzuweisen ist. Ohne systematische Klassifizierung und ohne Kenntnis des Fluoreszenzpolarisationsdiagramms<sup>9</sup> kann dieser Elektronenzustand leicht übersehen werden. Bei dieser Molekel verschiebt sich auch die 3. Elektronenbande von  $34\ 800\ \text{cm}^{-1}$  bis  $33\ 200\ \text{cm}^{-1}$ , also um  $1600\ \text{cm}^{-1}$ , außerdem steigt ihre Intensität an, während die der nachfolgenden intensiven  $^1\text{B}_b$ -Bande gegenüber dem Diaminoacridin zurückgeht, so daß man geneigt ist, diese Bande noch zu den  $\pi$ -Elektronenzuständen des Gesamtsystems zu zählen und sie als  $^1\text{B}_g$ -Bande zu klassifizieren. Andererseits rückt diese Bande jedoch auch bei Zugehörigkeit zu einem Teilchromophor, z. B. in diesem Falle zum alkylsubstituierten *m*-Aminodimethylanilin langwellig vor und steigt in der Intensität an, so daß zur eindeutigen Zuordnung noch weitere Substituenteneinflüsse zu überprüfen sind.

Schließlich ist beim Acridinorange auch die weiter kurzwellig bei  $43\ 200\ \text{cm}^{-1}$  folgende Bande für das Spektrum charakteristisch und als Elektronenbande eindeutig; diese Bande konnte bei den vorhergehenden aminosubstituierten Derivaten nur als Inflexion bzw. als Bande mit einem wenig intensiven Maximum erkannt und dort nicht sicher als weiterer Elektronenzustand identifiziert werden.

#### *d) Fluoresceinkation*

Wie einleitend bemerkt, hatten LEWIS und Mitarbeiter speziell am Fluorescein in azider starrer Lösung den Nachweis des Phosphoreszenzzustandes als Triplettspektrum erbracht, indem es ihnen gelang, angeregte Zustände dieses Triplettspektrums spektroskopisch zu ermitteln und durch magnetische Messungen die Triplettnatur weiter zu bestätigen. Durch eine Erweiterung dieser spektroskopischen Triplettspektrum-Messungen am sauren Fluorescein und den klassifizierenden Vergleich des Triplettspektrums dieses Stoffes mit den an den Acridinfarbstoffen ermittelten Spektren, konnte ein weiterer Hinweis für die Zuordnung dieser bei Er-

regung nachgewiesenen Banden als Triplettspektrum und damit auch eine Bestätigung für die Identifizierung des Phosphoreszenzzustandes als Triplettspektrum bei den Farbstoffen dieser Klasse erwartet werden.

Die Abb. 5 zeigt die Ergebnisse dieser Untersuchungen am Fluorescein. Um beim gleichen Lösungsmittel zu bleiben, wurde in diesem Falle trockenes HCl-Gas bis zu 10 Gew.-% in die Alkohol-Äther-Lösung eingeleitet und damit ebenfalls ein starker Aziditätsträger erzeugt, der zur Bildung des langlebig phosphoreszierenden Kations notwendig ist. Zu den Ergebnissen in der Abb. 5 ist zunächst zu bemerken, daß wir die von LEWIS und neuerdings von LEWSCHIN und LAKTIONOW<sup>8</sup> nachgewiesenen Triplettspektrum-Banden ebenfalls gefunden haben und bestätigen können, daß die Angaben der letzteren Autoren bezüglich der absoluten Intensität der Banden bei  $15\ 400\ \text{cm}^{-1}$  und  $19\ 800\ \text{cm}^{-1}$  die richtigen sind. Die Banden liegen sicher mit ihren  $\epsilon_{\text{max}}$ -Werten unter 10 000 und nicht, wie früher festgestellt, bei 20 000. Nach unseren Meßergebnissen wird darüber hinaus noch bekannt, daß die von beiden Forschergruppen bei  $20\ 000\ \text{cm}^{-1}$  ermittelte Bande nur eine Vorbande ist, der eine intensivere bei  $21\ 300\ \text{cm}^{-1}$  nachfolgt. Diese neue Bandenlage ist noch nicht ganz gesichert, da ab  $21\ 000\ \text{cm}^{-1}$  schon die Singulettabsorption beginnt und man nach dem angegebenen Auswerteverfahren gezwungen ist, die quantitative Triplettspektrum unter der Annahme zu bestimmen, daß die Abnahme der Singulett-O-O-Bande bei  $22\ 600\ \text{cm}^{-1}$  proportional der verschwindenden Zahl der Moleküle im Singulettzustand ist und bei dieser Wellenzahl die Triplettspektrumabsorption gering ist.

Durch das erweiterte Meßverfahren und die verbesserte Methodik wird für diese Molekel neu bekannt, daß die bisher nachgewiesenen Triplettspektrum-Elektronenzustände nicht den längstwelligen einschließen, sondern im nahen Ultrarot noch eine weitere Bande bei  $8750\ \text{cm}^{-1}$  mit einer Schwingung bei  $10300\ \text{cm}^{-1}$  vorgelagert ist. Durch den steilen Abfall nach kleineren Wellenzahlen und das Verschwinden der Triplettspektrumabsorption ab  $6500\ \text{cm}^{-1}$  ist diese Bande als längstwellige Triplettspektrumabsorption gesichert. Die Messungen wurden auch in diesem Fall über den gesamten UV-Meßbereich erweitert, und in der Darstellung ist eine größere Zahl weiterer Triplettspektrum-Banden zu erkennen, die hinsichtlich ihrer Lage und Intensität festgelegt werden könnten. Vorläufig jedoch soll

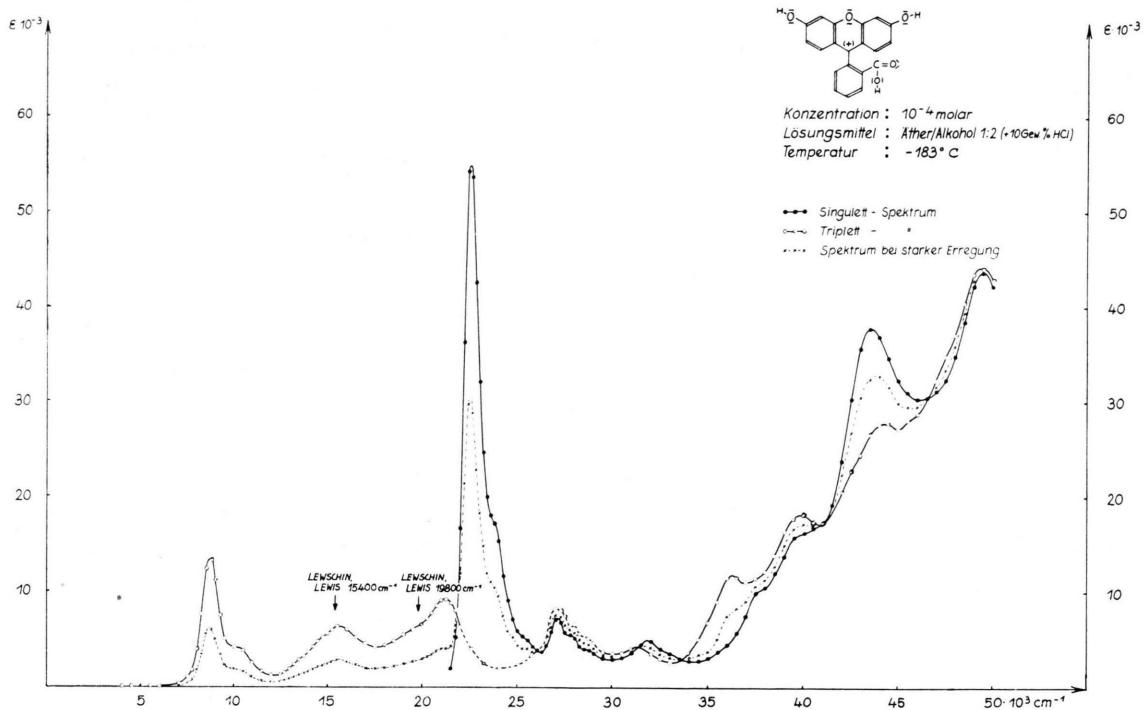


Abb. 5. Singulett-, Erregungs- und Tripletspektrum des Fluoresceinkations.

dieser Nachweis nur als ein erstes Ergebnis gelten, da zu vermuten ist, daß die im Singulettpektrum bei  $27\ 100\text{ cm}^{-1}$  liegende Bande durch einen noch im Gleichgewicht vorliegenden Anteil der Laktonform verursacht wird. Bei der Azidität der Lösung von 10% HCl ist wahrscheinlich die volle Umwandlung in die kationische Form noch nicht erreicht und so sind noch weitere Untersuchungen zur genauen und eindeutigen Spektrencharakterisierung für diese Moleköl erforderlich.

Es ist hier noch zu erwähnen, daß LEWSCHIN und LAKTIONOW<sup>8</sup> bei diesem Kation in Borsäureschmelze im kurzwelligen Sichtbaren und im langwelligen UV bei  $415\text{ m}\mu = 24\ 100\text{ cm}^{-1}$  und  $350\text{ m}\mu = 28\ 600\text{ cm}^{-1}$  zwei weitere Triplettbanden angegeben haben. Dies wurde bewiesen durch eine bei Erregung nachgewiesene Vergrößerung der Absorption am kurzwelligen Ende der Singulettabsorptionsbande, d. h. im Bereich von  $300 - 400\text{ m}\mu \approx 33\ 500 - 25\ 000\text{ cm}^{-1}$ . Nach unseren Ergebnissen beginnt dieser Bereich erst ab  $26\ 000\text{ cm}^{-1}$  und endet bereits bei  $31\ 500\text{ cm}^{-1}$ , womit eine Triplettabsorption und weitere Triplettbanden in diesem Bereich bewiesen sind. Fraglich ist jedoch die Lage der bei  $415\text{ m}\mu$  angegebenen Bande, da nach unseren Messungen keinerlei Anzeichen für eine charakteristische Bande bei dieser

Wellenzahl gegeben sind. Auch hier wird eine bereits begonnene Untersuchung einen sicheren Entscheid bringen.

Die wesentliche Erkenntnis aus dem Tripletspektrumvergleich dieses Fluoresceinkations – ein geringer Anteil Laktonform stört diese Betrachtung nicht, da diese neutrale Molekölart keine langlebige Phosphoreszenz zeigt – mit den sehr ähnlich aussehenden Spektren der Acridinfarbstoffe ist, daß die durch magnetische Messungen gesicherte Fluorescein-Triplettmoleköl nicht nur die gleiche Zahl und Art von Triplettbanden aufweist, was für die 5 ersten angeregten Elektronenzustände jetzt schon sicher anzugeben ist, sondern daß auch Lage, relative Intensität und Struktur der Banden zueinander einen sicheren Hinweis dafür geben, daß diese hier nachgewiesenen Banden mit den an den Acridinfarbstoffen gefundenen bezüglich der Klassifizierung identisch sind und damit auch die Natur der letzteren gesichert erscheint.

### III. Zusammenfassung der Ergebnisse

Zur übersichtlichen Betrachtung der erzielten Ergebnisse sind in der Tab. 1 alle ermittelten Werte über die Lagen der sicher nachgewiesenen Zustände

des Singulett- und Triplettbereiches für die 3 Acridinfarbstoffe im Gesamtbereich und für das Fluoresceinkation für einen aus den obigen Gründen begrenzten Bereich angegeben. Eine Bandenklassifizierung für den Triplettbereich steht noch aus, da die bisher erzielten Ergebnisse dazu noch nicht ausreichend sind.

Für die beiden Kationen der Acridinfarbstoffe, 3,6-Diaminoacridin und 9-Phenyl-3,6-diaminoacridin, sind die spektroskopischen Daten in einem Termschema zusammengefaßt (Abb. 6 und 7). Das Energieschema des Acridinorangekations ist in der zitierten Arbeit gezeigt, so daß hier darauf verwiesen werden kann. Die Strahlungsübergänge sind durch ausgezogene, die strahlunglosen

Proflavin	9-Phenyl-proflavin	Acridin-orange	Fluorescein	Klassifikation
<i>a) Singulett</i>				
21400 $\text{cm}^{-1}$	21200 $\text{cm}^{-1}$	20200 $\text{cm}^{-1}$	22600 $\text{cm}^{-1}$	$^1\text{La}$
33200 ,	31000 ,	30700 ,	31800 ,	$^1\text{Lb}$
34700 ,	34500 ,	33600 ,	36300 ,	$^1\text{Ba}$
37900 ,	37200 ,	36800 ,	39800 ,	$^1\text{Bb}$
42900 ,	42500 ,	43000 ,	43500 ,	?
47000 ,	?	45500 ,	49500 ,	?
<i>b) Triplet</i>				
9100 $\text{cm}^{-1}$	8400 $\text{cm}^{-1}$	7900 $\text{cm}^{-1}$	8750 $\text{cm}^{-1}$	
14800 ,	14500 ,	15500 ,	15600 ,	
18200 ,	17400 ,	18600 ,	21300 ,	
25000 ,	25400 ,	25500 ,	27000 ,	
28500 ,	29000 ,	28500 ,	31000 ,	
35800 ,	35500 ,	35200 ,	?	
42500 ,	41800 ,	41000 ,	?	
47500 ,	?	48500 ,	?	

Tab. 1. Zusammenfassung der vergleichbaren Singulett- und Triplett-Elektronenzustände.

durch gestrichelte Linien dargestellt. Die Strichstärke soll ein ungefähres Maß für die Intensität abgeben und die Pfeilspitze soll jedesmal einen sicher

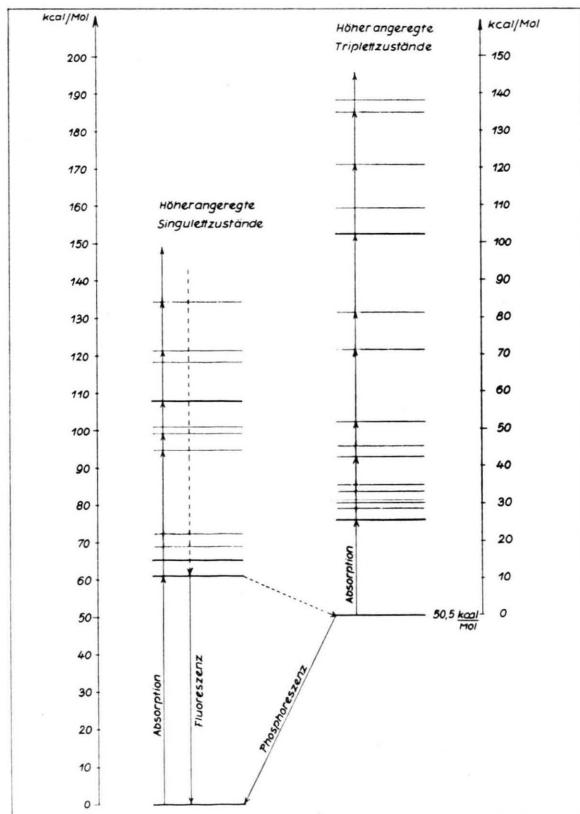


Abb. 6. Termschema des 3,6-Diaminoacridinkations.

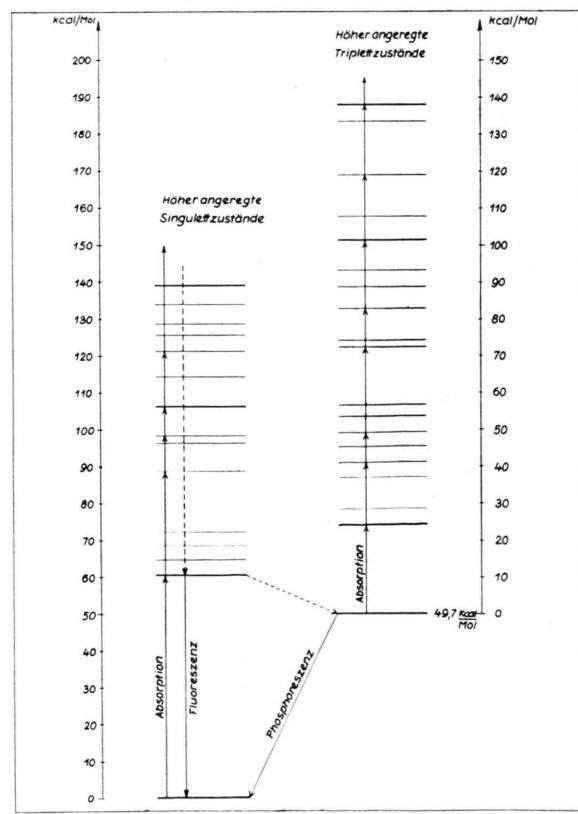


Abb. 7. Termschema des 9-Phenyl-3,6-diaminoacridinkations.

nachgewiesenen Elektronenzustand bestimmen. Die Daten für den Triplettgrundzustand wurden aus der Lage der kürzestwelligen Phosphoreszenzbande, also aus dem Triplett-Singulett-O – O-Interkombinationsübergang, errechnet.

Abschließend sei es uns gestattet, dem Vorstand des Institutes, Herrn Prof. SCHEIBE, der Deutschen

Forschungsgemeinschaft, sowie dem Verband der Chemischen Industrie für die sachliche und apparative Unterstützung bestens zu danken. Der besondere Dank gebührt der Fa. Zeiß, Oberkochen, und ihrer örtlichen Vertretung, durch deren Hilfe – bevorzugter Einbau des UR-Strahlungsempfängers – die Messungen im langwelligen UR ermöglicht wurden.

## Über Photomagnetismus und Photochromie I

Von G. KORTÜM und G. LITTMANN

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Tübingen  
(Z. Naturforschg. 12 a, 395–401 [1957]; eingegangen am 26. März 1957)

Die Untersuchungen von LEWIS und Mitarbeitern über den Photomagnetismus des Fluoresceins werden durch qualitative Versuche mit der Wägemethode bestätigt. Daneben wird gezeigt, daß sich auch beim Acridinorange der Triplettzustand durch Bestrahlung bei tiefer Temperatur im glasartigen Lösungsmittel in merklichen Konzentrationen anreichern läßt, wie schon die optischen Untersuchungen von ZANKER vermuten ließen.

Im II. Teil dieser Arbeit<sup>1</sup> wird über entsprechende Untersuchungen an photochromen Derivaten des Dehydrodianthrone berichtet.

Die Phosphoreszenz organischer Moleküle<sup>2</sup> beobachtet man vor allem an festen Lösungen, z. B. Zucker- oder Borsäureschmelzen oder unterkühlten Lösungen in Glycerin, Alkohol oder Lösungsmittelgemischen (rigid solvents). Ihre charakteristischen Eigenschaften lassen sich bekanntlich durch das Termschema von JABLONSKI<sup>3</sup> anschaulich machen (Abb. 1). Darin bedeutet A den Grundzustand des Moleküls, A' den normalen, kurzlebigen Anregungszustand und A'' einen langlebigen Anregungszustand, der infolge eines Übergangsverbotes zum Grundzustand metastabil ist.

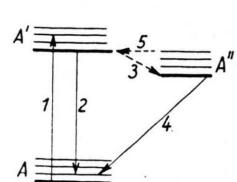


Abb. 1. Termschema nach JABLONSKI. A Grundzustand, A' kurzlebiger Anregungszustand, A'' langlebiger Anregungszustand. 1 Absorption, 2 Fluoreszenz, 3 strahlungloser Übergang, 4 verbotene Emission (Tieftemperaturphosphoreszenz), 5+2: verzögerte Fluoreszenz (Hochtemperaturphosphoreszenz).

Die Natur des metastabilen Zustands ist auf verschiedene Weise gedeutet worden. Die beste Übereinstimmung mit der Erfahrung liefert die Triplett-

Theorie<sup>4</sup>. Danach sind der Grundzustand A und der normale Anregungszustand A' Singulettzustände, der phosphoreszierende Zustand A'' ein Triplettzustand mit der Spinquantenzahl  $S=1$ .

Die Triplett-Theorie erklärt die meisten charakteristischen Eigenschaften der Phosphoreszenz befriedigend. Die lange Lebensdauer ist danach zwangsläufig auf das Interkombinationsverbot zwischen Termen verschiedener Multiplizität zurückzuführen. Die aus den Phosphoresenzspektren ermittelte Energie des Triplettzustandes einfacher Moleküle stimmt gut mit den theoretisch berechneten Werten überein. Ferner fand man Gebiete schwacher Absorption, die dem verbotenen Übergang  $A \rightarrow A''$  zuzuordnen sind und die zur Tieftemperaturphosphoreszenz eine ähnliche Spiegelsymmetrie zeigen, wie es von der normalen Absorption und Fluoreszenz bekannt ist.

Das hervorstechendste Merkmal des Triplettzustandes ist sein Paramagnetismus. Dieser müßte nachzuweisen sein, wenn man durch geeignete Versuchsbedingungen die Moleküle im metastabilen Zustand in genügendem Maße anreichern kann. Der Nachweis ist bisher nur in einem Fall gelungen, nämlich am Fluorescein in Borsäureglas<sup>5</sup>. Der ge-

<sup>1</sup> G. KORTÜM, G. LITTMANN u. W. THEILACKER, Z. Naturforschg. 12 a, 401 [1957], nachstehend.

<sup>2</sup> TH. FÖRSTER, Naturwiss. 36, 240 [1949]; TH. FÖRSTER, Fluoreszenz organischer Verbindungen, S. 261 ff., Verlag Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen 1951.

<sup>3</sup> A. JABLONSKI, Z. Phys. 94, 38 [1935].

<sup>4</sup> G. N. LEWIS u. M. KASHA, J. Amer. Chem. Soc. 66, 2100 [1944]. — M. KASHA, Chem. Rev. 41, 401 [1947].

<sup>5</sup> G. N. LEWIS, M. CALVIN u. M. KASHA, J. Chem. Phys. 17, 804 [1949].