

Absorptionsspektroskopische Methode zur kinetischen Untersuchung der Photooxidation von Anthron

Heinz Mauser* und Günter Gauglitz

Institut für Physikalische Chemie der Universität Tübingen,
D-7400 Tübingen, Wilhelmstr. 56

Eingegangen am 30. Januar 1973

Bei Bestrahlung von Anthron (1) in Methanol mit Licht der Wellenlänge 313 oder 366 nm in sauerstoffhaltiger Lösung bilden sich 9-Anthrol (2), 10-Hydroperoxy-9-anthron (3) und schließlich Anthrachinon (4). Die Reaktionsfolge konnte durch graphische Auswertung¹²⁾ absorptionsspektroskopischer Messungen aufgeklärt werden. Den Photoreaktionen überlagern sich Dunkelreaktionen, die den Reaktionsverlauf je nach den Bedingungen beeinflussen. Ein Reaktionsschema wird angegeben.

Absorption-spectroscopic Method for the Kinetic Investigation of the Photooxidation of Anthrone

9-Anthrol (2), 10-Hydroperoxy-9-anthrone (3), and finally anthraquinone (4) are formed during the irradiation with light of 313 or 366 nm of a methanolic oxygenated solution of anthrone (1). The reaction sequence was determined by a graphic method of evaluation of the absorption-spectroscopic data¹²⁾. Thermal reactions taking place parallel to the photo-reaction influence the course of the reaction according to experimental conditions. A reaction-scheme is proposed.

Die thermische Tautomerisierung von Anthron (1) zu 9-Anthrol (2) wurde von mehreren Autoren^{1–4)} in Abhängigkeit vom Lösungsmittel und dem pH der Lösung untersucht. Dieser Keto-Enol-Tautomerie schließt sich nach Bäckström⁵⁾ eine thermische Oxidation zum Anthrachinon (4) an, die von Ogata⁶⁾ in alkalischer Dioxanlösung kinetisch verfolgt wurde.

Auch bei Bestrahlung der Lösungen findet man nach Loeber^{7–9)} eine photochemische Umwandlung von Anthron zu 9-Anthrol. In ätherischer Lösung haben Kanamaru und Nagakura^{10,11)} außerdem mit blitzphotolytischen Methoden Photoreaktionen zu Anthrapinacol und Dianthrol nachgewiesen.

1) K. H. Meyer, Liebigs Ann. Chem. **396**, 132 (1910); **397**, 37 (1911).

2) Y. Bansho und K. Nukada, Bull. Chem. Soc. Jap. **33**, 579 (1960).

3) H. Baba und T. Takemura, Bull. Chem. Soc. Jap. **37**, 1241 (1964).

4) H. Baba und T. Takemura, Tetrahedron **24**, 4779 (1968); **24**, 5311 (1968).

5) H. L. J. Bäckström und H. A. Beatty, J. Phys. Chem. **35**, 2530 (1930).

6) Y. Ogata, Y. Kosugi und K. Nate, Tetrahedron **27**, 2705 (1971).

7) G. Loeber, Acta Chim. (Budapest) **40**, 9 (1963).

8) G. Loeber, Z. Wiss. Photographie **59**, 20 (1965).

9) G. Loeber, Z. Physik. Chem. (Frankfurt) **54**, 73 (1966).

10) N. Kanamaru und S. Nagakura, Bull. Chem. Soc. Jap. **39**, 1355 (1966).

11) N. Kanamaru und S. Nagakura, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 6905 (1968).

Ergebnisse und Diskussion

Bestrahlt man eine ca. $2 \cdot 10^{-5}$ molare Lösung von Anthron (1) in Methanol mit Licht von 313 oder 366 nm, so ist die Photoreaktion keineswegs mit der Bildung eines photostationären Gleichgewichtes zwischen Anthron und 9-Anthrol (2) beendet. Die Quasiisobesten bei 325, 263 und 221 nm verschwinden mit der Zeit wieder und die Anthrol-Absorption bei 257 nm nimmt wieder ab (Abb. 1). Nach einer Übergangszeit bilden sich eine flache schwache Bande bei 325 nm und ein starkes Absorptionsmaximum bei 252 nm mit einer Schulter bei 272 nm aus. Gleichzeitig zeigen die Reaktionsspektren neue Quasiisobesten bei 308, 263 und 224 nm. Der zuletzt entstandene Stoff kann als Anthrachinon (4) identifiziert werden. In Abb. 1 sind einige Reaktionsspektren dargestellt.

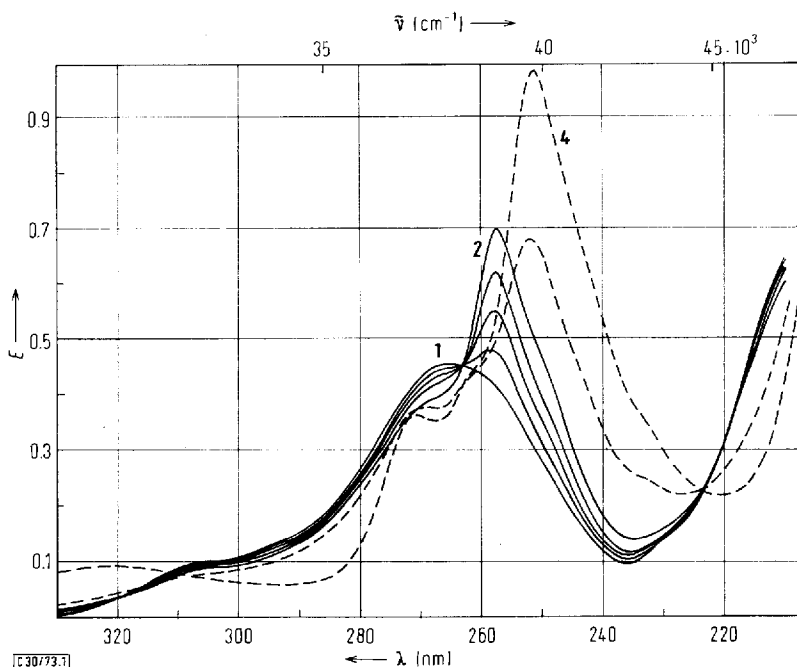


Abb. 1. Reaktionsspektren der Photoreaktion (—) des Anthrons (1) zu 9-Anthrol (2) und der Photooxidation (---) zu Anthrachinon (4)

Zur Klärung des Reaktionsverlaufes wurden graphische Auswerteverfahren¹²⁾ herangezogen. Trägt man in einem rechtwinkligen Koordinatensystem für einen Stoff jeweils die Extinktion bei zwei Wellenlängen E_1 und E_2 für eine Konzentrationsreihe gegeneinander auf, so ist nach dem Lambert-Beerschen Gesetz

$$E_1 = \frac{\varepsilon_{1i}}{\varepsilon_{2i}} E_2 \quad (1)$$

¹²⁾ H. Mauser, Z. Naturforsch. **23B**, 1021, 1025 (1968).

eine Nullpunktsgerade (Konzentrations-Extinktions-(KE-)Gerade genannt). Dabei ist $\varepsilon_{\alpha i}$ der Extinktionskoeffizient des Stoffes i bei der Wellenlänge α . Diese Nullpunktsgersten sind für die Stoffe **1**, **2** und **4** in Abb. 2 dargestellt.

Betrachtet man bei einer chemischen Reaktion, von einer bestimmten Konzentration ausgehend, die zeitliche Änderung der Extinktionen in diesem Diagramm, so erhält man, falls nur eine einzige Reaktion abläuft, eine Gerade (Gerade a von Stoff **1** zu **4** in Abb. 2). Denn es gilt bei der Wellenlänge α und der Schichtdicke d :

$$E_{\alpha}(t) = d[\varepsilon_{\alpha 1}c_1(t) + \varepsilon_{\alpha 2}c_2(t)] \quad (2)$$

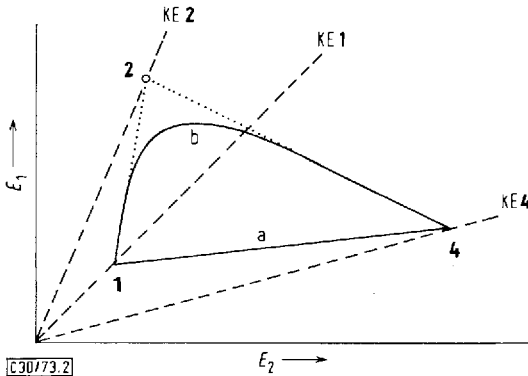


Abb. 2. Schematisches Extinktionsdiagramm. Die Nullpunktsgersten KE sind Konzentrations-Extinktionsgeraden der Stoffe Anthron (**1**), 9-Anthrol (**2**) und Anthrachinon (**4**)

Mit $c_1 = c_0(t = 0) - c_2$ und $c_2 = 0$ für $t = 0$ ergibt sich

$$E_{\alpha}(t) = d(\varepsilon_{\alpha 2} - \varepsilon_{\alpha 1})c_2(t) + E_{\alpha}(t = 0) \quad (3)$$

Eliminiert man für zwei verschiedene Wellenlängen aus Gl. (3) die Größe $c_2(t)$, so erhält man

$$E_1(t) = \frac{q_{11}}{q_{21}} E_2(t) + E_0 \quad (4)$$

mit

$$E_0 = E_1(t = 0) - \frac{q_{11}}{q_{21}} E_2(t = 0) \text{ und } q_{\alpha 1} = d \sum_i \nu_{1i} \varepsilon_{\alpha i},$$

wobei ν_{1i} der stöchiometrische Koeffizient des i -ten Stoffes ist. Gl. (4) gibt die Gerade a (Abb. 2) von **1** nach **4** mit der Steigung q_{11}/q_{21} und dem Achsenabschnitt E_0 wieder.

Liegt eine Gerade in diesem sogenannten Extinktions-(E-)Diagramm vor, so ist nur eine linear unabhängige Teilreaktion vorhanden, und man bezeichnet die Reaktion als „einheitlich“. Besteht die Reaktion aus mehreren unabhängigen Teilreaktionen, so erhält man im E-Diagramm Kurven (z. B. Kurve b in Abb. 2). Man bildet dann bei drei ausgewählten Wellenlängen (möglichst große Extinktionsänderungen während der Reaktion) die Extinktionsdifferenzen für die Zeiten t , bezogen auf $t = 0$. Trägt man die Quotienten je zweier Wellenlängen auf, so muß sich in diesem sogenannten Ex-

tinktionsdifferenzen-Quotienten-(EDQ-)Diagramm für zwei linear unabhängige Teilreaktionen eine Gerade ergeben. Es gilt nämlich

$$\Delta E_1/\Delta E_2 = A + B \Delta E_3/\Delta E_2 \tag{5}$$

Dabei hängen *A* und *B* von den stöchiometrischen Koeffizienten der Reaktionen und den Extinktionskoeffizienten der reagierenden Stoffe ab und sind zeitlich konstant.

Abb. 3a zeigt den Verlauf der E-Diagramme für die Anthron-Photooxidation bei verschiedenen Versuchen¹³⁾. Je öfter die Bestrahlung zur Messung der Extinktion unterbrochen wird, desto später erreicht die Kurve 1-M die Verbindungslinie 1-4.

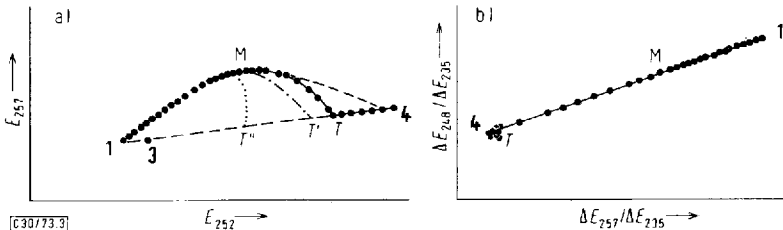


Abb. 3. a) Extinktionsdiagramm, b) Extinktionsdifferenzen-Quotientendiagramm (● Meßpunkte), Zahl der Meßpunkte (---) > (—) > (- · - · -) > (···)

Diese Abhängigkeit von Dunkelperioden weist darauf hin, daß sich der Photoreaktion relativ rasche Dunkelreaktionen überlagern. Dies wurde näher untersucht. Abb. 4 zeigt eine Meßreihe, bei der die Bestrahlung durch längere Dunkelperioden unterbrochen wurde. Im ersten Reaktionsabschnitt verlaufen Photo- (a) und Dunkelreaktionen (a') in gleicher Richtung (Bildung von 9-Anthrol). Im zweiten Abschnitt sind die Dunkelreaktionen schneller, ihre Richtung ändert sich zum Anthrachinon hin (b'). Die Photoreaktionen b und c laufen schnell ab und unterscheiden sich deutlich von den Dunkelreaktionen. Besonders bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 366 nm¹³⁾, bei der nur 2 absorbiert, verlaufen die Photoreaktionen b und c zeitweise entgegengesetzt zu den Dunkelreaktionen. Im letzten Abschnitt haben Photo- und Dunkelreaktion wieder die gleiche Richtung. Sie verlaufen genau auf der Verbindungslinie 1-4.

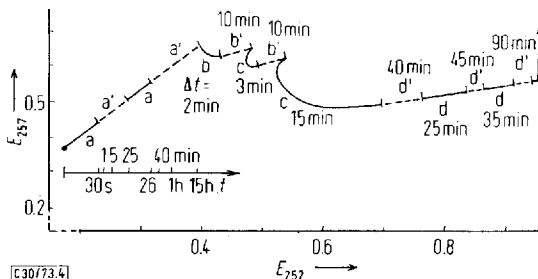
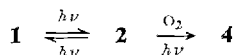


Abb. 4. Von längeren Dunkelperioden (---) unterbrochene Photoreaktion (—) (aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden keine Meßpunkte eingezeichnet)

¹³⁾ G. Gauglitz, Dissertation, Univ. Tübingen 1972.

Nach den EDQ-Diagrammen (Abb. 3b) kann man zwei linear unabhängige Reaktionen annehmen. Naheliegender ist die Folge



Dazu müßte aber das E-Diagramm (Abb. 3a bzw. 5) ähnlich der Kurve b in Abb. 2 verlaufen. Die Tatsache, daß während der letzten Phase der Reaktion die Extinktionen auf der Verbindungslinie 1—4 liegen, wäre nur schwer verständlich. Man kann den Verlauf deuten, wenn man die zweifellos kühne Annahme macht, daß ein weiteres Zwischenprodukt entsteht, das *innerhalb der Meßgenauigkeit die gleichen Extinktionskoeffizienten wie Anthron* hat. Sobald also 9-Anthrol (2) vollständig in dieses Zwischenprodukt übergegangen ist, liegen im Reaktionsgemisch nur noch Zwischenprodukt und schon gebildetes 4 vor. Dann muß unter obiger Voraussetzung der Reaktionsverlauf der Linie 1—4 entsprechen. Das Spektrum des 9,9'-Bianthrons (5) ist demjenigen des Anthrons sehr ähnlich. Bianthron wird unter unseren Versuchsbedingungen in einheitlicher Photoreaktion zu Anthrachinon oxidiert. Trägt man aber die Extinktions-Gerade dieser Reaktion, auf äquivalente Konzentration umgerechnet, in das Diagramm der Abb. 5 ein, so findet man, daß sich die Steigungen der Geraden 5—4 und 1—4 deutlich unterscheiden.

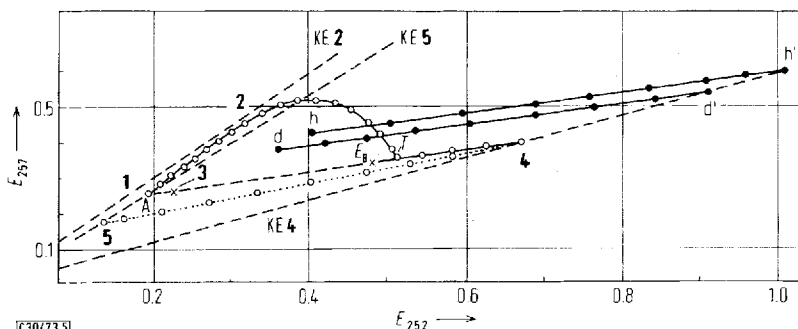


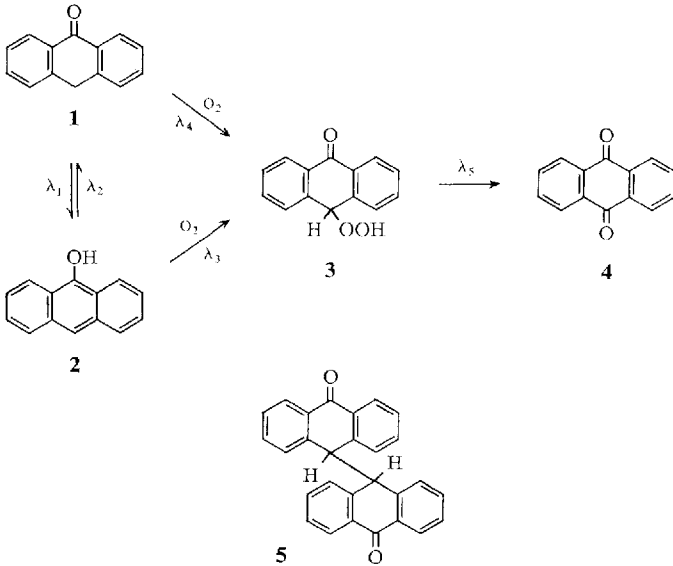
Abb. 5. Ausschnitt aus dem Extinktionsdiagramm, $1,45 \cdot 10^{-5}$ M methanolische Anthronlösung; (····) Photoreaktion $5 \rightarrow 4$, $h-h'$ Photoreaktion $3 \rightarrow 4$, $d-d'$ Dunkelreaktion $3 \rightarrow 4$. Punkt E_B ist dem Spektrum von 3 nach Bedford¹⁴⁾ entnommen, Punkt 3 dem des selbst dargestellten Produkts

Von Bedford¹⁴⁾ wurde ein Peroxid des Anthrons (3) isoliert. Nach den von Bedford angegebenen Extinktionskoeffizienten würde dieses Peroxid in Abb. 5 dem Punkt E_B entsprechen. Ein von uns nach Bedford dargestelltes Produkt entspricht dem Punkt 3. Bei der Aufnahme des Spektrums stellte sich heraus, daß der Zerfall von 3 im Dunkeln so rasch verläuft, daß auch eine frisch bereitete Lösung schon durch Anthrachinon verunreinigt ist. Die Zerfallsreaktion von 3 verläuft im Dunkeln ($d-d'$) und bei Bestrahlung ($h-h'$) mit Licht von 313 nm einheitlich zu 4. Die Extinktionsgeraden liegen parallel zur Verbindungslinie 1—4 der Photooxidation. Die Endpunkte h' bzw. d' liegen auf der KE-Geraden von 4.

Dieses Verhalten bestätigt die Berechtigung der oben gemachten Annahme.

¹⁴⁾ C. T. Bedford, J. Chem. Soc. C 1968, 2514.

Mit diesen Ergebnissen kann der folgende Reaktionsverlauf angenommen werden:



Wie in l. c.¹²⁾ ausführlich abgeleitet, läßt sich für die Extinktionsänderung bei der Wellenlänge α ableiten:

$$\Delta E_\alpha = q_{\alpha 1} \lambda_1 + q_{\alpha 2} \lambda_2 + q_{\alpha 3} \lambda_3 + q_{\alpha 4} \lambda_4 + q_{\alpha 5} \lambda_5 \quad (6)$$

Dabei sind die $q_{\alpha k}$ zeitunabhängige Größen, die für die Wellenlänge α und die k-te Teilreaktion nach

$$q_{\alpha k} = d \sum_i \nu_{ki} \epsilon_{\alpha i} \quad (7)$$

von den Extinktionskoeffizienten $\epsilon_{\alpha i}$ der an der Reaktion beteiligten Stoffe abhängen. Die λ_k sind die Reaktionslaufzahlen bzw. Umsatzvariablen der 5 Teilreaktionen. ν_{ki} ist der stöchiometrische Koeffizient des i-ten Stoffes in der k-ten Teilreaktion. Für die Isomerisierungsreaktion (λ_1, λ_2) muß gelten:

$$q_{\alpha 1} = d(-\epsilon_{\alpha 1} + \epsilon_{\alpha 2}) = -q_{\alpha 2} = -d(\epsilon_{\alpha 1} - \epsilon_{\alpha 2}) \quad (8)$$

Mit

$$\begin{aligned} q_{\alpha 1} &= d(-\epsilon_{\alpha 1} + \epsilon_{\alpha 2}) \\ q_{\alpha 3} &= d(-\epsilon_{\alpha 2} + \epsilon_{\alpha 3} - \epsilon_{\alpha O_2}) \quad \text{folgt} \quad q_{\alpha 4} = q_{\alpha 1} + q_{\alpha 3} \\ q_{\alpha 4} &= d(-\epsilon_{\alpha 1} + \epsilon_{\alpha 3} - \epsilon_{\alpha O_2}) \end{aligned} \quad (9)$$

Setzt man (8) und (9) in (6) ein, so erhält man

$$\Delta E_\alpha = q_{\alpha 1}(\lambda_1 - \lambda_2 + \lambda_4) + q_{\alpha 3}(\lambda_3 + \lambda_4) + q_{\alpha 5} \lambda_5$$

oder

$$\Delta E_\alpha = Q_{\alpha 1} L_1 + Q_{\alpha 2} L_2 + Q_{\alpha 3} L_3 \quad (10)$$

wobei

$$\begin{aligned} Q_{\alpha 1} &\hat{=} q_{\alpha 1}, \quad Q_{\alpha 2} \hat{=} q_{\alpha 3}, \quad Q_{\alpha 3} \hat{=} q_{\alpha 5} \quad \text{und} \\ L_1 &= \lambda_1 - \lambda_2 + \lambda_4 \quad \text{usw.} \end{aligned}$$

Man findet also im Gegensatz zum EDQ-Diagramm für den postulierten Reaktionsverlauf eine Reaktion mit *drei* voneinander linear unabhängigen Teilreaktionen. Da nun aber für die betrachtete Reaktion zwei Bedingungen gelten müssen:

a) Anthron und Anthronperoxid haben nahezu gleiche Absorptionsspektren ($\epsilon_{\alpha 1} \approx \epsilon_{\alpha 3}$) und

b) die Sauerstoffabsorption ist im betrachteten Spektralbereich zu vernachlässigen ($\alpha > 235 \text{ nm}$), also $\epsilon_{\text{O}_2} = 0$,

ist nach Gl. (7):

$$q_{\alpha 4} = 0$$

Man erhält daher:

$$\Delta E_{\alpha} = q_{\alpha 1}(\lambda_1 - \lambda_2 - \lambda_3) + q_{\alpha 5}\lambda_5$$

oder

$$\Delta E_{\alpha} = Q_{\alpha 1}L_1 + Q_{\alpha 2}L_2 \quad (10a)$$

Bei einer Reaktion, die in Wirklichkeit *drei* unabhängige Teilreaktionen hat, werden nur *zwei* linear unabhängige Teilreaktionen vorgetäuscht, weil Ausgangs- und Zwischenprodukt nahezu gleiche Extinktionskoeffizienten haben.

Komplizierter verläuft die Photooxidation, wenn ununterbrochen bestrahlt wird, also die Extinktionen während der Bestrahlung gemessen werden – wie es mit der unter I. c. ¹⁵⁾ beschriebenen Apparatur möglich ist. Da die EDQ-Diagramme (Abb. 6b) nicht mehr linear sind, muß eine zusätzliche Teilreaktion ablaufen. Die Diagramme deuten darauf hin, daß Bianthron (5) als weiteres Zwischenprodukt am Reaktionsverlauf beteiligt sein könnte (Abb. 6a). Dies kann aber mit dem vorhandenen Versuchsmaterial nicht bewiesen werden.

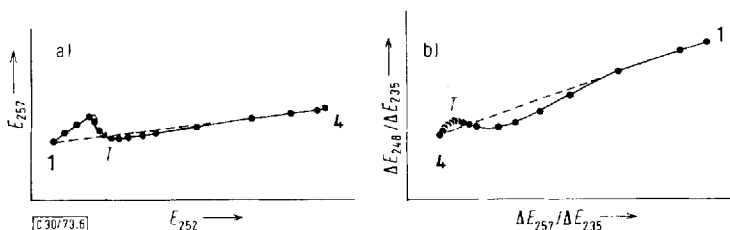


Abb. 6. Ununterbrochene Bestrahlung von Anthron (I)

a) Extinktionsdiagramm, b) Extinktionsdifferenzen-Quotientendiagramm (● Meßpunkte)

Sobald alles Anthron in Anthrachinon umgewandelt ist, kommt die Reaktion solange zum Stillstand, bis der überschüssige Sauerstoff restlos verbraucht ist. Danach bildet sich in einer rasch ablaufenden Photoreaktion das blaugrün fluoreszierende Anthrahydrochinon, das bei langer Bestrahlung über mindestens zwei weitere fluoreszierende Produkte weiterreagiert.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit durch Sachmittel.

¹⁵⁾ H. Mauser, G. Gauglitz und J. Niemann, Z. Phys. Chem. (Frankfurt) **82**, 309 (1972).

Experimenteller Teil

Anthron (1): Das Produkt der Fluka AG (puriss. p. a. zum Kohlehydratnachweis) wurde aus Äthanol umkristallisiert, farblose Nadeln, Schmp. 157–158°C.

Anthrachinon (4): Blaßgelbe Nadeln (Fluka AG, purum), Schmp. 285°C.

Bianthron (5), $C_{28}H_{18}O_2$: Nach l. c.¹⁶⁾ entstehen farblose Nadeln, die sich ab 250°C zersetzen, Identifizierung durch IR-, MS- und NMR-Messung.

10-Hydroperoxy-9-anthron (3): Nach einer Vorschrift von Bedford¹⁴⁾ wird aus Anthron 9-Anthrolat erhalten. Diese Lösung wird durch Einleiten von Sauerstoff oxidiert, das Hydroperoxid fällt nach einiger Zeit aus und wird mehrfach aus Essigsäure-äthylester umkristallisiert. Das Peroxid ist bei Raumtemp. in Lösung und als Festkörper instabil und wandelt sich in Anthrachinon um.

Methanol: Bei allen Versuchen wurde Methanol von Uvasol-Qualität eingesetzt, das durch ein schon beschriebenes Verfahren¹⁷⁾ speziell für photokinetische Untersuchungen gereinigt wurde.

Die *Meßmethodik* ist in l. c.¹⁵⁾ ausführlich beschrieben.

¹⁶⁾ Beilstein, Handbuch d. Org. Chemie, 4. Aufl. Bd. 7/II, S. 846, Springer Verlag Berlin 1968.

¹⁷⁾ H. Mauser und G. Gauglitz, Z. Phys. Chem. (Frankfurt) **69**, 258 (1970).