

EIN NEUES PHOTOCROMES SYSTEM VON UNGEWÖHNLICH HOHER THERMISCHER STABILITÄT

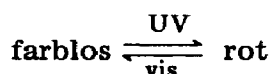
H.-D. BRAUER, W. DREWS und R. SCHMIDT

Institut für Physikalische Chemie der Universität Frankfurt am Main, Robert-Mayer-Strasse 11, D-6000 Frankfurt am Main (B.R.D.)

(Eingegangen am 3. Juli 1979; in revidierter Form am 8. Oktober 1979)

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird ein neues photochromes System vorgestellt. Die farblose Komponente dieses Systems ist das Endoperoxid des Heterocoerdianthrons (HCD = Dibenzo[aj]perylene-8,16-dion), die farbige, rote Komponente ist HCD selbst. Durch Photooxidation mit sichtbarem Licht von $\lambda \leq 578$ nm wird aus HCD das Endoperoxid dargestellt. UV-Be-strahlung spaltet das Endoperoxid wieder in HCD und Sauerstoff. Die Quan-tenausbeute der Bildung von HCD beträgt bei 313 nm 0,26. Durch Einstrah-len in das photochemische Gleichgewicht kann eine irreversible Neben-reaktion nachgewiesen werden, die sehr wahrscheinlich vom Peroxid ausgeht. Deren Quantenausbeute beträgt 0,004₅. Wegen des günstigen Verhältnisses der beiden Quantenausbeuten ist eine grosse Anzahl reversibler photochemi-scher Zyklen

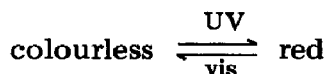


möglich. Da beide Komponenten thermisch ungewöhnlich stabil sind (Halb-wertszeit der Thermolyse des Endoperoxids bei 293 K beträgt *ca.* 1000 Jahre), ist dieses reversible System auch für praktische Anwendungszwecke interessant.

Summary

In the present work we introduce a new photochromic system. The endoperoxide of heterocoerdianthrone (HCD = dibenzo[aj]perylene-8,16-dione) is the colourless component of this system, whereas the coloured (red) component is HCD. The endoperoxide is produced by the photooxida-tion of HCD with visible light of wavelength $\lambda \leq 578$ nm. UV radiation splits the endoperoxide back into HCD and oxygen. The quantum yield for the production of HCD amounts to 0.26 for 313 nm. Through irradiation of the photochemical equilibrium an irreversible side reaction occurs, which most probably originates from the peroxide. The quantum yield of this

reaction is 0.004₅. Because of the favourable ratio of both quantum yields, a large number of reversible photochemical cycles



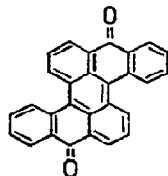
are possible. As both components are thermally extraordinarily stable (the half-life of the thermolysis of the endoperoxide amounts to *ca.* 1000 years at 293 K), this reversible system is also of interest for practical use.

1. Einleitung

Die Photooxidation aromatischer Kohlenwasserstoffe wurde in den vergangenen fünf Jahrzehnten eingehend studiert [1, 2]. Als eigentlicher Reaktionspartner des aromatischen Kohlenwasserstoffs wurde elektronisch angeregter Sauerstoff im Singulettzustand $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ identifiziert, der als Dienophil mit dem Kohlenwasserstoff zu einem bicyclischen Endoperoxid reagiert [3 - 5]. Die so entstehenden Endoperoxide sind thermisch instabil und spalten in vielen Fällen beim Erhitzen unter Bildung des Ausgangskohlenwasserstoffs wieder Sauerstoff ab [6]. Die Ausbeuten an Kohlenwasserstoff und Sauerstoff sind für Endoperoxide von 9,10-diarylsubstituierten Anthracenderivaten besonders hoch, in einigen Fällen nahezu quantitativ. Der bei der Thermolyse entstehende Sauerstoff wird dabei im elektronisch angeregten Singulettzustand ($^1\Delta_g$) gebildet [7 - 9]. Die Thermolyse stellt daher nicht nur formal die Umkehr der Bildungsreaktion dar.

Endoperoxide sind aber nicht nur thermisch, sondern auch photochemisch labil. Jedoch ist die Photolyse dieser Verbindungen bis jetzt nur wenig erforscht [10]. In der Regel führt sie auf radikalischem Weg zur Bildung von Zersetzungsprodukten [6, 11]. Von Rigaudy *et al.* [12] wurde kürzlich die Photolyse des Endoperoxids von 9,10-Diphenylanthracen (DPA) untersucht. Neben einigen Reaktionsprodukten, die auch bei der Thermolyse von Anthracenendoperoxiden gefunden werden, konnte auch der Ausgangskohlenwasserstoff DPA isoliert werden, jedoch in weit geringerer Ausbeute als bei der Thermolyse [7].

Auch für das Endoperoxid des Heterocoerdianthrons (HCD) könnte



Heterocoerdianthron = Dibenzo[aj]perylene-8,16-dion

eine Rückbildung des Kohlenwasserstoffs durch Photolyse des Peroxids stattfinden. So konnten Dufraisse und Mellier [13] beobachten, wie das kristalline

farblose Peroxid des HCD beim Stehen an der Sonne wieder langsam die rote Farbe des Kohlenwasserstoffs annimmt. Von den gleichen Autoren wurde berichtet, dass die selbstsensibilisierte Photooxidation des HCD bei Bestrahlung mit Sonnenlicht, die in Schwefelkohlenstoff unter Entfärbung der Lösung quantitativ zur Bildung von Endoperoxid führt, in Pyridin offenbar nicht quantitativ verläuft. Die verbleibende rosa Restfärbung der Pyridinlösung führten die Autoren auf ein photochemisches Gleichgewicht zurück, wobei sie für die Rückreaktion eine Photolyse des Endoperoxids in die Ausgangsverbindungen als weniger wahrscheinlich hielten als eine Photo-reduktion des Endoperoxids durch das Lösungsmittel.

Bei unseren Untersuchungen zur Photooxidation des HCD in Lösung [14] konnten wir nun unter UV-Bestrahlung eine Rückreaktion des Endoperoxids zur Ausgangsverbindung beobachten, die wir daraufhin näher untersucht haben. Über erste Ergebnisse dieser Arbeiten, insbesondere die hohe Ausbeute an Ausgangskohlenwasserstoff bei gleichzeitig geringer Ausbeute an Nebenprodukten, die das photoreversible System Endoperoxid \rightleftharpoons HCD + O₂ auch für praktische Anwendungszwecke interessant erscheinen lassen, wollen wir im folgenden berichten.

2. Experimentelles

HCD wurde nach bekannten Literaturvorschriften synthetisiert und durch mehrmaliges Umkristallisieren in Pyridin und Xylol gereinigt [8, 15] (Fp = 634 K (unkorrigiert)). Zur Darstellung des Endoperoxids wurde eine Lösung von HCD in Schwefelkohlenstoff im Sonnenlicht bis zur Entfärbung gerührt. Das Rohprodukt wurde isoliert und durch Säulenchromatographie über Silikagel (Benzol:Chloroform 3:1) unter Lichtausschluss gereinigt. Durch Einengen der Peroxidlösungen erhält man sehr schwach gelb gefärbte Kristalle, die sich im Tageslicht, aber auch im Dunkeln beim Erwärmen auf über 373 K, violett verfärben. Anthron wurde von Merck-Schuchardt bezogen und aus Benzol umkristallisiert. Als Lösungsmittel diente Toluol für die Spektroskopie aus der Uvasol Reihe von Merck.

Die Elektronenspektren wurden in einem DMR 10 Spektralphotometer von Zeiss aufgenommen. Die Apparatur zur Ermittlung der photochemischen Quantenausbeuten wurde bereits in einer früheren Arbeit eingehend beschrieben [14].

3. Ergebnisse

In Abb. 1 sind die Elektronenspektren von HCD, Endoperoxid und zum Vergleich das von Anthron angegeben. Setzt man eine farblose Lösung des Endoperoxids in Toluol der Bestrahlung mit UV-Licht von 313 nm aus, dann kann man die sofortige rote Einfärbung der Lösung beobachten. Die Elektronenspektren solcher Lösungen setzen sich additiv aus den Spektren von HCD

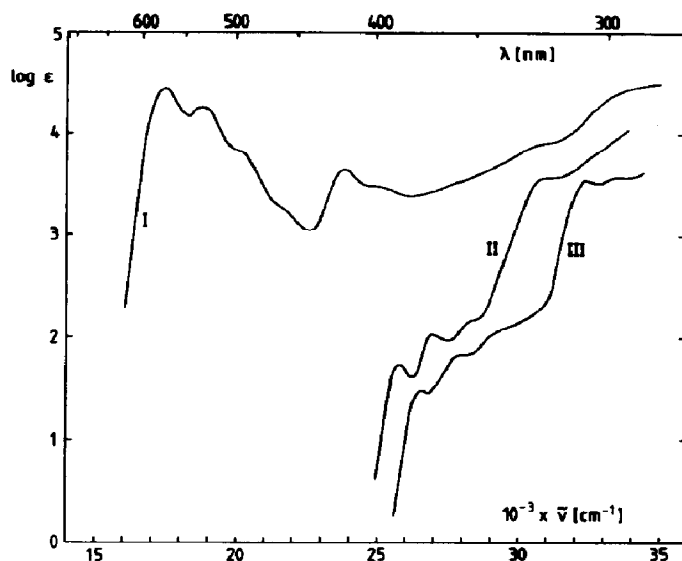


Abb. 1. Elektronenspektren von HCD (I), Endoperoxid (II) und Anthron (III). Lösungsmittel: Toluol.

und Endoperoxid zusammen. Eine Analyse eines solchen Spektrums oberhalb von 400 nm, wo das Peroxid nicht absorbiert, lässt nach kurzzeitiger Bestrahlung keine Anzeichen von weiteren Photolyseprodukten erkennen.

Die Quantenausbeute der Bildung des HCD bei der Photolyse des Endoperoxids wurde in toluolischen Lösungen bei 313 nm bestimmt. Dabei wurde die Zunahme an HCD im langwelligen Maximum ($\lambda_{\max} = 573 \text{ nm}$, $\epsilon_{573} = 27\,800$) spektralphotometrisch verfolgt und nur bis etwa 3% Umsatz photolytisiert. Sowohl für entgaste als auch für luftgesättigte Lösungen ergab sich ein Wert von $Q_1 = 0,26 \pm 0,01$.

Da bei 313 nm nicht nur das Endoperoxid sondern auch HCD absorbiert und HCD in luftgesättigten Lösungen selbstsensibilisiert photooxidiert wird, führt eine fortgesetzte Bestrahlung bei dieser Wellenlänge nicht zur vollständigen Photolyse des Peroxids, sondern zu einem photochemischen Gleichgewicht.

Findet im photochemischen Gleichgewicht eine langsame irreversible photochemische Zersetzung in Form einer Nebenreaktion statt, dann wird im Gleichgewicht Substanz verbraucht und die Konzentrationen an HCD und Endoperoxid nehmen ab. Dies äussert sich dann in einer messbaren Abnahme der langwelligen Absorption des HCD.

Zur Ermittlung der Lage des photochemischen Gleichgewichts und zur Prüfung auf Nebenreaktionen haben wir drei verschiedenen Endoperoxidlösungen bis zum Erreichen des Gleichgewichtszustands und länger bei 313 nm bestrahlt. Dabei konnten wir beobachten, wie zunächst die Extinktion der langwelligen Bande bei 573 nm bis zu einem Maximalwert anstieg, um dann langsam wieder abzunehmen. Dies zeigt, dass neben der Bildung von HCD aus Peroxid und der Bildung von Peroxid aus HCD und O_2 zumindest eine weitere photochemische Reaktion stattfinden muss.

TABELLE 1

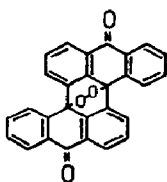
Messergebnisse zum photochemischen Gleichgewicht Endoperoxid \rightleftharpoons HCD + O₂,
 Probenvolumen $V = 0,0025$ l

$[\text{HCD}]_0^G$ (M)	$[\text{PO}]_0^G$ (M)	$\Delta[\text{HCD}]^G$ (M)	Δt (min)	$[\text{HCD}]^G$ (M)	I_0 (Einstein min ⁻¹)
$9,75 \times 10^{-5}$	$5,00 \times 10^{-5}$	$4,7 \times 10^{-6}$	1000	$9,10 \times 10^{-5}$	$1,94 \times 10^{-8}$
$1,49 \times 10^{-4}$	$1,45 \times 10^{-4}$	$2,04 \times 10^{-5}$	1200	$1,29 \times 10^{-4}$	$7,6 \times 10^{-8}$
$1,64 \times 10^{-4}$	$2,26 \times 10^{-4}$	$1,4 \times 10^{-5}$	930	$1,56 \times 10^{-4}$	$7,0 \times 10^{-8}$

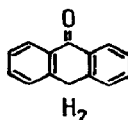
Aus den Extinktions-Zeit-Diagrammen lässt sich durch Extrapolation der Wert $[\text{HCD}]_0^G$ für die Gleichgewichtskonzentration an HCD zu Beginn der Bestrahlung ermitteln, wo noch keine Zersetzungsprodukte entstanden sind. Mit der bekannten Einwaagekonzentration an Peroxid $[\text{PO}]_0$ berechnet sich dann $[\text{PO}]_0^G$, die Gleichgewichtskonzentration an Peroxid zu Beginn der Bestrahlung. Diese Werte sind zusammen mit der ermittelten HCD-Konzentrationsabnahme im Gleichgewicht $\Delta[\text{HCD}]^G$, dem zugehörigen Zeitintervall Δt , und der eingestrahelten Lichtintensität I_0 in Tabelle 1 zusammengefasst. Zusätzlich wird noch $[\text{HCD}]^G$ angegeben. Dies ist die mittlere Konzentration an HCD während des Zeitintervalls Δt .

4. Diskussion

Nach Dufraise und Mellier besitzt das Endoperoxid von HCD die angegebene Struktur [13]. Danach teilt die Peroxidbrücke das ausgedehnte π -Elektronensystem des HCD in zwei Hälften, die nicht in Konjugation stehen



Endoperoxid



Anthron

und dem des Anthrons gleichen. Durch diese enorme Reduzierung des π -Elektronensystems wird der $S_0 \rightarrow S_1$ Übergang, der für HCD bei $17\,500\text{ cm}^{-1}$ liegt, für das Peroxid auf $25\,800\text{ cm}^{-1}$ verschoben. Damit verbunden ist die grosse Farbänderung der gelösten Verbindungen von rot nach farblos.

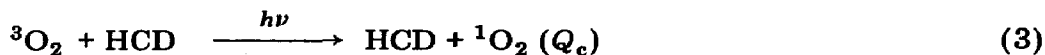
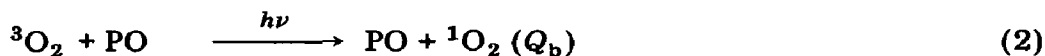
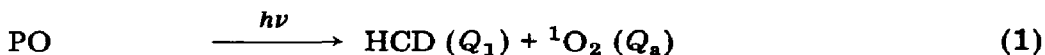
Wie aufgrund der grossen Verwandtschaft der π -Elektronensysteme von Peroxid und Anthron zu erwarten ist, ähneln sich die Absorptionsspektren beider Verbindungen stark (siehe Abb. 1). Sowohl Anthron als auch das Peroxid besitzen extinktionsschwache langwellige Banden, die dem Übergang $S_0 \rightarrow S_1$ ($n\pi^*$) zugeordnet werden. Dabei ist der S_1 -Zustand des Peroxids im Vergleich zum Anthron energetisch leicht abgesenkt (ca. 800

cm^{-1}). Diese "Rotverschiebung" kann wohl auf die zusätzliche schwache Wechselwirkung der Peroxidbrücke mit den Anthronsystemen des Endoperoxids zurückgeführt werden. Der etwa doppelt so grosse Extinktionskoeffizient der langwelligen Bande des Peroxids erklärt sich dadurch, dass das Anthronsystem gleich zweifach im Peroxid enthalten ist. Die starken Banden bei $30\,500\text{ cm}^{-1}$ (Peroxid) bzw. $32\,500\text{ cm}^{-1}$ (Anthron) werden dem $S_0 \rightarrow S_2 (\pi\pi^*)$ Übergang zugeordnet.

Die Quantenausbeute der Bildung von HCD aus Endoperoxid ist mit $Q_1 = 0,26$ für 313 nm nicht besonders hoch. Da weitere Photoreaktionen nur mit erheblich kleinerer Quantenausbeute erfolgen (*vide infra*) und keine Fluoreszenz des Peroxids beobachtet wird (ebenso wie für Anthron), ist es möglich, dass strahlungslose Desaktivierungsprozesse effektiv konkurrieren können. Ob die Photoreaktion aus dem $S_1 (n\pi^*)$ -Zustand (Konkurrenz intersystem crossing) oder $S_2 (\pi\pi^*)$ -Zustand (Konkurrenz intersystem crossing, internal conversion) erfolgt, soll noch durch wellenlängenabhängige Photolyseversuche geklärt werden. Es ist aber auch denkbar, dass der kleine Wert für Q_1 zumindest teilweise auf eine Rekombination der primären Photolyseprodukte HCD und $O_2 (^1\Delta_g)$ zurückzuführen ist. Denn nach Berechnungen von Kearns und Khan kann bei der Photolyse von Endoperoxiden mit der Produktion von Kohlenwasserstoff im Grundzustand und angeregtem Sauerstoff im $^1\Sigma_g^+$ - bzw. im $^1\Delta_g$ -Zustand gerechnet werden [16]. Zur Klärung dieser Fragen, die auch von theoretischem Interesse sind [16, 17], sind weitere Untersuchungen im Gange.

Die Bestrahlungsversuche bei 313 nm haben gezeigt, dass aus dem photochemischen Gleichgewicht eine photochemische Nebenreaktion erfolgt, die die Gesamtkonzentration an HCD und Peroxid abnehmen lässt. Da diese Nebenreaktion im Vergleich zur Einstellung des photochemischen Gleichgewichts sehr langsam abläuft, können durch Extrapolation auf den Bestrahlungsbeginn die in Tabelle 1 angegebenen Gleichgewichtskonzentrationen $[HCD]_0^G$ und $[PO]_0^G$ ermittelt werden. An Hand dieser Werte ist es möglich, die Ergebnisse der photochemischen Einzelreaktionen, also Photooxidation und Photolyse, auf Konsistenz zu prüfen.

Folgende Prozesse können in diesem photochemischen Gleichgewicht von Bedeutung sein:



Reaktionsgleichung (1) beschreibt die Photolyse des Peroxids, bei der HCD

mit der Quantenausbeute Q_1 und Singulett-Sauerstoff 1O_2 mit der Quantenausbeute Q_a gebildet werden. Für Q_a gilt: $0 \leq Q_a \leq Q_1$. Prozess (2) beschreibt die Bildung von 1O_2 durch Löschung des angeregten Peroxids, das nicht photolytisch zerfällt, durch gelösten Sauerstoff. Für die Quantenausbeute Q_b an 1O_2 gilt: $0 \leq Q_b \leq 1 - Q_1$. Damit beträgt die Summe der Quantenausbeuten der Singulett-Sauerstoffbildung, die durch Bestrahlung von Peroxid hervorgerufen wird: $Q_a + Q_b$ mit $0 \leq Q_a + Q_b \leq 1$. Die durch HCD sensibilisierte Produktion an 1O_2 wird durch Reaktionsgleichung (3) beschrieben. Sie erfolgt mit der Quantenausbeute Q_c . Prozess (4) beschreibt die Reaktion von 1O_2 mit HCD zu Peroxid, und Prozess (5) die Desaktivierung des 1O_2 durch das Lösungsmittel [18]. k_R und k_{Des} sind die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen (4) und (5). Im photochemischen Gleichgewicht gilt:

$$\frac{d[{}^1O_2]}{dt} = \frac{I_{PO}(Q_a + Q_b) + I_{HCD}Q_c}{V} - (k_R[HCD] + k_{Des})[{}^1O_2] = 0 \quad (6)$$

und

$$\frac{d[PO]}{dt} = -\frac{I_{PO}Q_1}{V} + k_R[HCD][{}^1O_2] = 0 \quad (7)$$

mit I_{PO} und I_{HCD} , den von Peroxid und HCD absorbierten Lichtintensitäten und V dem Probenvolumen.

Aus Gln. (6) und (7) leitet sich Gl. (8) ab:

$$I_{PO}Q_1 = \frac{[HCD]}{[HCD] + k_{Des}/k_R} \{I_{PO}(Q_a + Q_b) + I_{HCD}Q_c\} \quad (8)$$

Da sowohl Peroxid als auch HCD Strahlung von 313 nm absorbieren, gilt für die von dem Peroxid absorbierte Lichtintensität:

$$I_{PO} = \frac{E_{PO}}{E_{PO} + E_{HCD}} \{1 - 10^{-(E_{PO} + E_{HCD})}\} I_0(1 - R) \quad (9)$$

In dieser Gleichung bedeuten E die Extinktion, I_0 die eingestrahlte Lichtintensität und R den Reflexionsverlust von etwa 0,04 beim Lichteintritt in die Küvette. Eine analoge Beziehung beschreibt die von HCD absorbierte Lichtintensität. Mit Gl. (9) ergibt sich dann für das photochemische Gleichgewicht:

$$\epsilon_{PO}[PO]Q_1 = \frac{[HCD]}{[HCD] + k_{Des}/k_R} \{\epsilon_{PO}[PO](Q_a + Q_b) + \epsilon_{HCD}[HCD]Q_c\} \quad (10)$$

Die Extinktionskoeffizienten ϵ bei 313 nm wurden zu $\epsilon_{PO} = 4360$ und

$\epsilon_{\text{HCD}} = 10\,400$ bestimmt. Für das Verhältnis $k_{\text{Des}}/k_{\text{R}}$ gilt $k_{\text{Des}}/k_{\text{R}} = 5,9 \times 10^{-4} \text{ M}$ [19]*.

Mit den in Tabelle 1 angegebenen Konzentrationen $[\text{PO}]_0^{\text{G}}$ und $[\text{HCD}]_0^{\text{G}}$ sowie dem bereits früher bei der selbstsensibilisierten Photooxidation von HCD ermittelten $Q_c = 0,31$ [19] berechnen sich für $Q_a + Q_b$ Werte von 0,39, 0,53 und 0,66. Die Streuung dieser Werte ist nicht unbeträchtlich. Dies mag daran liegen, dass die Konzentrationen $[\text{HCD}]_0^{\text{G}}$ durch Extrapolation bestimmt wurden. Da $[\text{PO}]_0^{\text{G}}$ als Differenz der relativ genau bekannten Konzentration $[\text{PO}]_0$ und der extrapolierten Konzentration $[\text{HCD}]_0^{\text{G}}$ gebildet wird, wirkt sich ein Fehler in $[\text{HCD}]_0^{\text{G}}$ verstärkt bei der Ermittlung von $Q_a + Q_b$ aus. Dies trifft insbesondere bei der Berechnung des niedrigsten Wertes zu, wo die Differenz zweier fast gleich grosser Zahlen proportional eingeht. Bei Berücksichtigung aller Werte ergibt sich als Mittelwert $Q_a + Q_b = 0,5$.

Dieses Ergebnis lässt keine Aussagen darüber zu, ob bei der Photolyse des Peroxids tatsächlich $^1\text{O}_2$ entsteht, wie es von Kearns gefordert wird [17], oder nicht. Es ist nämlich auch denkbar, dass die relativ hohe Ausbeute an $^1\text{O}_2$ nur durch Löschung des T_1 -Zustands des Peroxids erzielt wird. Da keine Fluoreszenz des Peroxids beobachtet wird und auch bei Anthron die Ausbeute des intersystem crossing von S_1 nach T_1 sehr hoch ist [20], ist es wahrscheinlich, dass alle elektronisch angeregten Peroxidmoleküle die nicht dissoziieren letztlich den relativ langlebigen T_1 -Zustand passieren.

Die bereits in der Einleitung erwähnte Beobachtung von Dufraise und Mellier, dass die Photooxidation des HCD am Sonnenlicht in Schwefelkohlenstoff vollständig verläuft, während sie in Pyridin nur zu einem Gleichgewicht führt, lässt sich an Hand der nunmehr bekannten Spektren und photochemischen Reaktionen widerspruchsfrei erklären. Die im Sonnenlicht enthaltene UV-Strahlung wird in Schwefelkohlenstoff ab etwa 380 nm, in Pyridin erst ab etwa 330 nm, absorbiert ($E \approx 2$ bei 1 cm Schichtdicke). Das Lösungsmittel Schwefelkohlenstoff dient also als Filter, der die Bestrahlung des Peroxids praktisch verhindert (die langwellige Bande bei 388 nm ist bereits sehr extinktionsschwach). Die Bestrahlung des HCD im sichtbaren Spektralbereich und damit die Photooxidation wird dagegen durch Schwefelkohlenstoff nicht behindert. Da $^1\text{O}_2$ in diesem Lösungsmittel eine ausserordentlich hohe Lebensdauer besitzt [14], ist das photochemische Gleichgewicht bei Sonneneinstrahlung in Schwefelkohlenstoff soweit auf die Seite des Peroxids verschoben, dass eine Restfärbung durch HCD nicht mehr erkennbar ist. Pyridin dagegen ist bereits oberhalb 330 nm transparent. Daher kann das Sonnenlicht auch den extinktionsstarken $\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_2$ Übergang des Peroxids anregen und das Peroxid in beträchtlichem Ausmass wieder in HCD und O_2 spalten. Das photochemische Gleichgewicht verschiebt sich nun soweit auf die Seite des HCD, dass eine deutliche rosa Färbung sichtbar wird.

*Neuere Messungen ergaben für HCD bei 573 nm statt des damals verwendeten $\epsilon = 24\,000$ den Wert von $\epsilon = 27\,800$. Aufgrund des neuen Wertes werden $k_{\text{Des}}/k_{\text{R}}$ und Q_c nun um 14% kleiner berechnet.

Bei den Bestrahlungsversuchen im photochemischen Gleichgewicht konnten wir eine langsame irreversible Zersetzung durch Nebenreaktionen beobachten. Die Quantenausbeute Q_{Dec} der Zersetzung lässt sich aus unseren Ergebnissen abschätzen, wenn bekannt ist, ob diese Reaktion von HCD oder vom Peroxid aus erfolgt. Mit Sicherheit können wir dies nicht entscheiden, aber wir haben zwei gewichtige Gründe anzunehmen, dass die Zersetzung vom Peroxid aus erfolgt.

(1) Mehrjährige Sonneneinstrahlung auf eine entgaste Lösung von HCD in Toluol bewirkt keine Veränderung des Spektrums. HCD reagiert also nicht photochemisch mit dem Lösungsmittel.

(2) In den Absorptionsspektren zeigt sich eine grosse Ähnlichkeit zwischen Peroxid und Anthron. Daher dürfte für das Peroxid ebenso wie für das Anthron der T_1 ($n\pi^*$)-Zustand nur wenig unter dem S_1 ($n\pi^*$)-Zustand liegen [20]. Die Folge ist ein rasches intersystem crossing in den T_1 -Zustand. Von dort aus sind Reaktionen wie H-Abstraktion möglich [21]. Als weitere Nebenreaktion könnte auch eine photolytische Spaltung der an sich labilen Peroxidbrücke in Frage kommen, die aus den S_1 -, S_2 - oder T_1 -Zuständen erfolgen könnte.

Wenn die photolytische Zersetzung von dem Peroxid ausgeht, dann gilt für Q_{Dec} :

$$Q_{Dec} = \frac{(\Delta[HCD]^G + \Delta[PO]^G)V}{I_{PO} \Delta t} \quad (11)$$

mit $\Delta[HCD]^G$ und $\Delta[PO]^G$ den Konzentrationsabnahmen an HCD und Peroxid im Gleichgewicht im Zeitintervall Δt .

Die Werte für $\Delta[HCD]^G$, V und Δt sind in Tabelle 1 angegeben. $\Delta[PO]^G$ kann nicht direkt ermittelt werden. Da aber immer nur bis zu kleinen Umsätzen photolytisch wurde, lässt sich $\Delta[PO]^G$ wie folgt abschätzen:

$$\Delta[PO]^G = \frac{[PO]_0^G}{[HCD]_0^G} \Delta[HCD]^G \quad (12)$$

Die mittlere Konzentration an PO während des Zeitintervalls Δt ergibt sich analog zu:

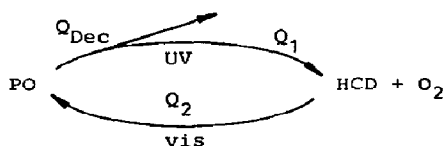
$$[PO]^G = \frac{[PO]_0^G}{[HCD]_0^G} [HCD]^G \quad (13)$$

Setzt man die aus Extinktionskoeffizienten und mittleren Konzentrationen ermittelten Extinktionen E_{PO} und E_{HCD} in Beziehung (9) ein, dann erhält man näherungsweise die vom Peroxid absorbierte Lichtintensität I_{PO} .

Geht man in dieser Weise vor, dann erhält man bei den drei Versuchen folgende Werte für die Quantenausbeute Q_{Dec} : $5,8 \times 10^{-3}$, $4,0 \times 10^{-3}$ und $3,6 \times 10^{-3}$ mit dem Mittelwert $Q_{Dec} = 0,004_5 \pm 0,001$. Damit ist die Quan-

tenausbeute der Zersetzung bei der Photolyse des Peroxids um fast zwei Grössenordnungen kleiner als die der Bildung des Ausgangskohlenwasserstoffs. Dieses günstige Verhältnis der beiden Quantenausbeuten bedeutet, dass das System Endoperoxid \rightleftharpoons HCD + O₂ ein hochreversibles photochromes System ist, das durch alternierendes Einstrahlen von UV bzw. sichtbarem Licht wiederholt gefärbt und entfärbt werden kann.

Die Zahl dieser reversiblen photochromen Zyklen, die sich bis zu einem bestimmten Zersetzungsgrad wiederholen lassen, kann an Hand der ermittelten Quantenausbeuten wie folgt näherungsweise berechnet werden.



Wir nehmen an, dass eine Nebenreaktion nur bei der Photolyse des Peroxids auftritt (*vide supra*). Die Photooxidation erfolge jeweils vollständig mit der Quantenausbeute Q_2 . Die Photolyse werde dagegen nach einem Umsatz U angehalten. Dann ist die nach der UV-Bestrahlung vorhandene Menge an Peroxid bzw. HCD:

$$\text{Peroxid: } 1 - U \quad (14a)$$

$$\text{HCD: } Q_1 U / (Q_1 + Q_{\text{Dec}}) \quad (14b)$$

Das HCD wird nun durch Bestrahlung mit sichtbarem Licht vollständig zu Peroxid umgesetzt. Nach einem Zyklus beträgt daher die noch vorhandene Menge an Peroxid:

$$1 - U + \frac{Q_1 U}{Q_1 + Q_{\text{Dec}}} = 1 - \frac{U Q_{\text{Dec}}}{Q_1 + Q_{\text{Dec}}} \quad (15)$$

Nach n Zyklen ist die vorhandene PO-Menge auf ein e -tel gesunken. Mit $Q_{\text{Dec}} \ll Q_1$ gilt:

$$n \ln \left(1 - \frac{U Q_{\text{Dec}}}{Q_1} \right) = -1 \quad (16)$$

Damit ergibt sich die näherungsweise Zyklenzahl n zu:

$$n = Q_1 / U Q_{\text{Dec}} \quad (17)$$

Bestrahlt man eine 10^{-3} M Peroxidlösung bei 313 nm bis zu einem Umsatz von $U = 0,05$, dann erhält man in einer Lösung von 1 cm Schichtdicke bei 573 nm eine Extinktion von 1,4. Danach werde die Lösung wieder

vollständig photooxidiert. Behält man für jeden Zyklus den Umsatz bei, dann lassen sich mit

$$n = 0,26/0,05 \times 0,0045$$

etwa 1000 reversible Zyklen photochemisch durchfahren. Dieses Beispiel veranschaulicht die hohe Reversibilität des vorgestellten photochromen Systems. Es sollte jedoch erwähnt werden, dass es sich bei der obigen Berechnung um eine Abschätzung handelt, die von der Voraussetzung ausgeht, dass die Zersetzungsprodukte nicht direkt in den photochemischen Zyklus eingreifen.

Wie bei allen übrigen organischen photochromen Systemen mit hohen Wellenlängendifferenzen zwischen farbiger und farbloser Komponente wird auch hier durch reversible Bindungsknüpfung das die Färbung der Substanzen verursachende π -Elektronensystem in der Grösse verändert. Neuartig an diesem System ist jedoch die Art der Bindungsknüpfung, die in dem vorliegenden Fall mit Sauerstoff erfolgt.

Die Komponenten des photochromen Systems zeichnen sich durch ungewöhnlich hohe thermische Stabilität aus. Die Halbwertszeit der Thermolyse des "labilen" Peroxids zu HCD und O_2 berechnet sich bei 293 K zu etwa 1000 Jahren [8].

In Gegenwart von Sauerstoff wird auch HCD in einer Dunkelreaktion bei erhöhter Temperatur zersetzt. Jedoch wird bei zweistündigem Erhitzen in siedenden Xylol (413 K) erst ein Umsatz von ca. 4% gefunden.

Diese nach unserem Wissen bisher nicht erreichte thermische Stabilität dieses photochromen Systems im Vergleich zu anderen organischen Systemen in Verbindung mit seiner hohen Reversibilität und seiner grossen Farbänderung lässt es auch für technische Anwendungen interessant erscheinen [22].

Dank

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 C. Moureu, C. Dufraisse und P. M. Dean, *C. R. Acad. Sci.*, 182 (1926) 1440.
- 2 E. Clar und F. John, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 63 (1930) 2967.
- 3 C. S. Foote und S. Wexler, *J. Am. Chem. Soc.*, 86 (1964) 3880.
- 4 E. J. Corey und W. C. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.*, 86 (1964) 3881.
- 5 B. Stevens und B. E. Algar, *J. Phys. Chem.*, 72 (1968) 3468.
- 6 K. Gollnick und G. O. Schenck, in J. Hamer (Hrsg.), *Organic Chemistry*, Vol. 8, Academic Press, New York, 1967, S. 255.
- 7 H. H. Wassermann, J. R. Scheffer und J. L. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 4991.
- 8 W. Drews, Teil der Dissertation.

- 9 N. J. Turro, M.-F. Chow und J. Rigaudy, *J. Am. Chem. Soc.*, **101** (1979) 1300.
- 10 W. Adam, *Angew. Chem.*, **86** (1974) 683.
- 11 J. Rigaudy, A. Defoin und J. Baranne-Lafont, *Angew. Chem.*, **91** (1979) 442.
- 12 J. Rigaudy, C. Brelière und P. Scribe, *Tetrahedron Lett.*, **7** (1978) 687.
- 13 C. Dufraisse und M.-T. Mellier, *C. R. Acad. Sci.*, **215** (1942) 541.
- 14 W. Drews, R. Schmidt und H.-D. Brauer, *J. Photochem.*, **6** (1977) 391.
- 15 R. Scholl, H. K. Meyer und W. Winkler, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **494** (1932) 201.
- 16 D. R. Kearns und A. U. Khahn, *Photochem. Photobiol.*, **10** (1969) 193.
- 17 D. R. Kearns, *J. Am. Chem. Soc.*, **91** (1969) 6554.
- 18 P. B. Merkel und D. R. Kearns, *J. Am. Chem. Soc.*, **94** (1972) 7244.
- 19 H. Wagener und H.-D. Brauer, *Mol. Photochem.*, **7** (1976) 441.
- 20 T. Kobayashi und S. Nagakura, *Chem. Phys. Lett.*, **43** (1976) 429.
- 21 N. J. Turro, *Molecular Photochemistry*, Benjamin, New York, 1967, S.139.
- 22 R. C. Bertelson, in C. H. Brown (Hrsg.), *Techniques of Chemistry*, Band 3, *Photochromism*, Wiley-Interscience, New York, 1971, S. 45, 733.