

DIE PHOTOOXIDATION VON CHLORID ZU CHLOR MIT ANTHRACHINONDERIVATEN IN WÄSSRIGER LÖSUNG

EIN BEITRAG ZUR SPEICHERUNG VON SONNENENERGIE ALS CHEMISCHE ENERGIE

H.-D. SCHARF* und R. WEITZ

Lehrstuhl II und Institut für Organische Chemie der RWTH Aachen, Prof.-Pirlet-Strasse 1, D-5100 Aachen, Deutschland

(Received in Germany 27 October 1978)

Abstract—Chloride transfers an electron to photochemically excited anthraquinonesulfonic and -methanesulfonic acid in its triplet state. In presence of oxygen the obtained semiquinone radical of the anthraquinone derivative is oxidized to the ground state anthraquinone, ready for another reaction cycle. The chloride is oxidized to chlorine. The quantum yield of this photooxidation, which also proceeds in sunlight, is found to be between 0.1 and 0.13. The absorbed light energy is partly stored in chemical energy of the chlorine molecule. The quantum yield is compared to the anthraquinone phosphorescence emission and the lifetime of the triplet state.

In einer Arbeit aus dem Jahre 1925 berichtet Eckert,¹ "dass eine Lösung von anthrachinon-2-sulfonsaurem Natrium (AQS-2) in verd. Salzsäure im Licht Chlor entwickelt und dabei nach und nach in 2-Chloranthrachinon übergeht".

ERGEBNISSE

Wiederholt man den Versuch nach den Angaben von Eckert und schliesst Sauerstoff aus, so kann das Auftreten von Chlor nicht beobachtet werden. Es wird lediglich die Sulfonsäuregruppe photochemisch gegen Chlorid ausgetauscht.

Diese nukleophile Photosubstitution, die aus dem Singulett $^1(n\pi)^*$ -Austand heraus erfolgt, wurde eingehend von El'tsov, Studzinskii *et al.*² untersucht und auch für andere Nukleophile wie NH_2^- verifiziert.

Führt man die Photolyse von Anthrachinonsulfonsäure in wässriger Salzsäure in Gegenwart von Sauerstoff durch, so stellt man eine deutliche Chlorentwicklung fest. Diese ist umso grösser, je besser der Sauerstoff mit dem in der belichteten Lösung befindlichen Anthrachinon in Kontakt kommt.

Mechanismus

Für die photolytische Chloridoxidation mit Anthrachinonsulfonsäuren, die im Primärschritt eine von Chibisov *et al.*³ gemessene Einelektronenübertragung eingeht, wird folgender Mechanismus postuliert:



Der Ausdruck $\{\text{AQ}^{\cdot-} + \text{Cl}^{\cdot}\}$ symbolisiert ein Radikalpaar in einem Lösungsmittelkäfig.

Chibisov *et al.*³ untersuchten mit Hilfe der Blitzlicht-photolyse die Einelektronen-Photooxidation von anor-

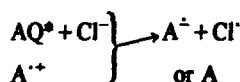
ganischen Anionen wie CO_3^{2-} , Cl^- , SO_4^{2-} , etc. durch Anthrachinon-2,6-disulfonsäure im Triplettzustand. Sie fanden, dass die Triplett-Triplett-Absorption des Anthrachinonderivates durch Zugabe von bestimmten anorganischen Anionen X^{n-} (wie CO_3^{2-} , Cl^- , SO_4^{2-} , etc.) verschwand unter Auftreten neuer Absorptionsbanden, die dem entstandenen Semichinonradikalanion $\text{AQ}^{\cdot-}$ und den einelektronoxidierten Anionen $\text{X}^{(n-1)-}$ zugeschrieben werden.

Eine andere russische Forschergruppe⁴ vermutete die Einelektronen-Photooxidation von Halogenid durch Anthrachinonsulfonate bei der Studie der Quepchung von Photoreduktionen der Anthrachinonsulfonate in wässrig alkalischer, äthanolischer Lösung.

Cooper⁵ fand, dass die Geschwindigkeit der Photoreduktion von Anthrachinon-2-sulfonsäure in wässrigem Isopropanol bei Zusatz von Halogenidionen verringert wird, und Schulte-Frohlinde⁶ berichtet, dass die Quantenausbeute der Photoreduktion von Anthrachinon in Isopropanol/25 Vol. % H_2O in

- (a) 25 Vol. % 1 n HCl und
- (b) 25 Vol. % konz. HCl von 0.82 auf (a) 0.51 und (b) 0.22 abnimmt.

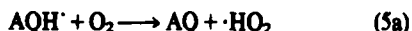
Phillips⁷ verzeichnete bei der Photolyse von Anthrachinon-2-sulfonsäure bei Gegenwart von Chlorid eine Bandenverbreiterung und Intensitätsschwächung der Absorption der als $\text{AQ}^{\cdot-}$ formulierten Spezies der Anthrachinon-2-sulfonsäure. Er formuliert diese Reaktion wie folgt:



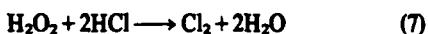
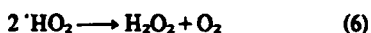
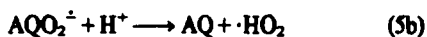
Die Weiterreaktion in Gegenwart von Sauerstoff verläuft dann folgendermassen:



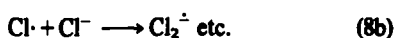
oder



oder



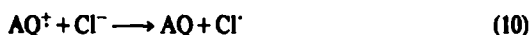
oder



Dieser Reaktionszyklus lehnt sich eng an den für die photolytische Alkoholoxidation mit Anthrachinonen unter aeroben Bedingungen formulierten cyclischen Reaktionsmechanismus⁸ an.

Neben der Wasserstoffübertragung von einem Alkohol auf das angeregte Anthrachinon im Triplettzustand können andere Donoren (wie Hydroxylanionen oder Wasser) einen Elektronentransfer auf das $^3(AQ)^*$ -Molekül bewirken. Es wird ein AQ^*/X und AQ^*/AQ -Mechanismus diskutiert.⁹⁻¹²

Neben diesem bisher aufgestellten $^3(AQS)^*/X$ Schema, mit $X = Cl^-$, ist noch alternativ dazu das von Clark und Stonehill⁹ $^3(AQ)^*/AQ$ genannte Schema denkbar.



Bei grösseren Konzentrationen von Anthrachinonsulfonsäure ($> 2 \times 10^{-3}$ mol/l) wurde bis jetzt noch keine Steigerung der Chlorausbeute festgestellt. Ausserdem wurde gefunden, dass die Lebensdauer von $^3(AQ)^*$ im Bereich von 10^{-4} bis 10^{-2} mol und die Bildung von $AQ^{\cdot-}$ nach Elektronentransfer unabhängig von der Konzentration $[AQ]$ ist.^{13,14} Das heisst, dass wir für den Konzentrationsbereich $[AQ] < 10^{-2}$ mol die Reaktionen (9) bis (11) als nicht relevant ansehen.

Energiebetrachtung

In Tabelle 1 sind die Normalredoxpotentiale einiger Anthrachinone angegeben.¹⁵

Das Redoxpotential für die Halbreaktion $Cl_2(g) + 2e \rightleftharpoons 2Cl^-$ beträgt $E_0 = 1.3583$ V, d.h. Anthrachinonderivate vermögen im Grundzustand Chloridionen nicht zu Chlor zu oxidieren. Sie besitzen jedoch im angeregten Triplettzustand eine bedeutend höhere Elektronenaffinität als im Grundzustand. Die bei Aufnahme eines Elektrons durch $^3(AQ)^*$ gewonnene Energie $E_{red}^{(AQ^*)}$ übertrifft die Energie bei Aufnahme eines Elektrons durch AQ im Grundzustand um die Anregungsenergie $E_{hv}^{(AO)} = h \cdot \nu$.

Da Elektronenübergänge als Gleichgewichtsreaktionen behandelt werden können, kann man deren freie Reaktionsenthalpie angeben. Für die photochemische Chloridoxidation ist $\Delta_R G_{hv}^0$ negativ.

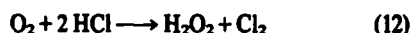
$$\Delta_R G_{hv}^0 = n \times F \times E_{Cl_2}^{Cl^-} - (n \times F \times E_{red}^{(AQ^*)} + E_c) + E_c$$

mit $n = 1$ und $E_c = \text{Coulombenergie} = (e^2/\epsilon \times a)$. Der Schwellenwert des photochemischen Energiebetrags

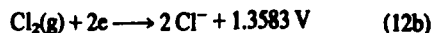
Tabelle 1. E_0 bei 25°C in Volt

	E_0 (V)	Lösungsmittel
Anthrachinon	0,154	Äthanol
AQ-1-SO ₃ Na	0,195	H ₂ O-0,1 n HCl
AQ-2-SO ₃ Na	0,187	H ₂ O-0,1 n HCl
AQ-2,6-di-SO ₃ Na	0,228	H ₂ O-0,1 n HCl
AQ-2-Cl	0,200	95 %ige alk. Lös.-0,5 n HCl

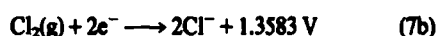
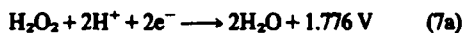
$E_{hv}^{(AO)}$ ist abzuschätzen, wenn man die den Gleichungen (3) bis (6) zugrunde liegende Bruttoreaktion betrachtet.



Dieser Prozess hat eine positive freie Reaktionsenthalpie, da die Differenz der Normalpotentiale der Teilreaktion (12a) und (12b) 0.6763 V ≈ 31.2 Kcal/mol oder 130.5 kJ/mol beträgt.



Die Affinitäten sind als 1 angenommen. Selbst wenn die absorbierte Lichtenergie $E_{hv}^{(AO)}$ diesen Wert von 130.5 kJ/mol übertrifft, sagt dies noch nicht, ob der Primärschritt (Gleichung 3) abläuft. Die Aussage ist nur die, dass die Schritte (3)–(6) insgesamt eine negative freie Reaktionsenthalpie aufweisen. Für Schritt (3) ist allein das Redoxpotential des Anions in wässriger Lösung relativ zum Redoxpotential des angeregten Zustandes entscheidend. So werden Anionen wie F^- , ClO_4^- , etc. mit einem zu grossen Redoxpotential von Anthrachinonsulfonsäuren nicht oxidiert.³ Der Schritt in Gleichung (7) zerlegt in die Einzelschritte



besitzt (vorausgesetzt die Affinitäten seien 1) einen weiteren negativen freien Reaktionsenthalpiebetrag von 0.4177 V ≈ 19.2 kcal/mol oder 80.6 kJ/mol.

Quantenausbeute der photochemischen Chloridoxidation

(a) *Grenzquantenausbeute und Desaktivierungsprozesse.* Entsprechend dem angegebenen Reaktionszyklus beträgt die maximal erzielbare Quantenausbeute für die Erzeugung von Chlor 1. In der gemessenen Quantenausbeute sind folgende Quench- und Desaktivierungsreaktionen der angeregten Zustände enthalten.

Da die Reaktion aus dem $^3(AQ)^*$ verläuft, sind nur solche Anthrachinonderivate effektiv, die eine hohe Quantenausbeute des intersystem crossing zum Triplett- $(n\pi^*)$ -Zustand besitzen. Anthrachinon und die 2-Sulfonsäuren des AQ weisen ϕ_{ISC} von 0.9 bis 1.0 auf. Hier wird also nur ein geringer Teil der absorbierten Energie nicht genutzt.

Der $(n\pi^*)$ -Triplett der Anthrachinonsulfonsäuren wird (ausser durch strahlungslose Desaktivierung) durch Halogenid-Ionen nach Gleichung (17) gequencht. Dieser Effekt führt besonders bei schweren Halogeniden (Br^- ,

J) dazu, dass (17) zur Hauptreaktion wird, und die Effizienz der Elektronenübertragung nach (3) klein ist.



Nach Wells⁸ findet bei der photochemischen Alkoholoxidation mit AQS keine Desaktivierung des ${}^3(\text{AQ})^*$ durch H_2O , AQ und O_2 oder in Form von Fluoreszenz oder Phosphoreszenzemission statt. Dennoch sollte die Möglichkeit der Quenchung des ${}^3(\text{AQ})^*$ mit Sauerstoff nach (18) bei der Chloridoxidation nicht vernachlässigt werden:



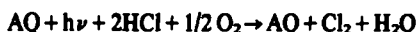
Die Quenchkonstante von Anthrachinon in Benzol durch O_2 wird von Phillips¹³ mit $1.5 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ angegeben, und die Geschwindigkeitskonstante der reaktionslosen Desaktivierung von Anthrachinon-2-sulfonsäure von Eigenmann¹⁶ mit k_D ${}^3(\text{AQ})^* = 2 - 10 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ von Chibisov¹⁴ jedoch mit $1.5 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$. Mit diesen Desaktivierungsprozessen muss die Redoxreaktion (3) konkurrieren.

Die nach Gleichung (3) ablaufende Elektronenübertragung³ mit $k_3 = 10^6 - 10^7 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ist von einer, bei Ausschuss von Sauerstoff ausschliesslich ablaufenden, thermischen Rückreaktion begleitet ($k_{19} = 10^2 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$).



In wieweit diese Reaktion bei Gegenwart von Sauerstoff zum Zuge kommt, hängt davon ab, wie schnell die Reaktionen (4a) bis (5b) ablaufen. Während sich das Säure-Base Gleichgewicht (4a) (pK_a für $\text{AQH}^{\cdot-}$ von AQS-2: 3.25¹³) bei gegebener Säurekonzentration konstant schnell einstellt, ist (4b) und (5a) von der Sauerstoffkonzentration in der Lösung abhängig.

(b) *Messung der Quantenausbeute $\phi^{\text{Cl}_2(\text{AQ})}$ der photochemischen Chloridoxidation.* Die Bruttoreaktion des Reaktionszyklus sieht stark vereinfacht folgendermassen aus:



Die Quantenausbeute $\phi^{\text{Cl}_2(\text{AQ})}$ ist gegeben durch

$$\phi^{\text{Cl}_2(\text{AQ})} = \frac{dn^{\text{Cl}_2}}{I^{\text{abs.}}(\text{AQ})} \quad (20)$$

Die durch das Anthrachinonderivat (AQ) absorbierte Lichtenergiemenge $I^{\text{abs.}}(\text{AQ})$ kann nicht in einer üblichen Messanordnung¹⁷ mit Reaktionsküvette und aktinometrisch bestimmbarer Lichtintensität gemessen werden; denn die für die Photooxidation des Chlorids nötige, sehr gute Durchmischung der Reaktionsküvette mit Sauerstoff würde eine zu starke Streuung des einfallenden Lichtstrahls bewirken. Die Bestimmung von $\phi^{\text{Cl}_2(\text{AQ})}$ wurde deshalb in einer Bestrahlungsapparatur mit fallendem Flüssigkeitsfilm durchgeführt. Unter Standardisierung der Versuchsbedingungen wurde die pro Zeiteinheit von den Anthrachinonsulfonsäuren absorbierte Lichtmenge in einem zweiten Versuch gemessen. Hierzu diente die von Wells,⁸ Wilkinson¹⁸ und Eigenmann¹⁶ gut untersuchte Photooxidation von Isopropanol zu Aceton mit Anthrachinon-2-sulfonsäure. Die Quan-

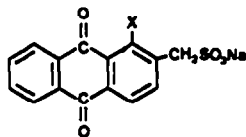
tenausbeute für diese Photooxidation beträgt gleich 1 bei einer Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes von z.B. 365 nm, $[\text{AQS}] = 10^{-3} \text{ mol/l}$ und $[\text{Isopropanol}] = 4 \text{ mol/l}$.

Die Quantenausbeute wird nach Gleichung (21) berechnet:

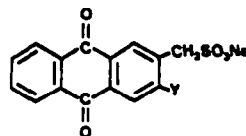
$$\phi^{\text{Cl}_2(\text{AQ})} = \frac{\frac{dn^{\text{Cl}_2(\text{AQ})}}{dt}}{\frac{dn^{\text{Aceton}}}{dt}} \quad (21)$$

Für Anthrachinon-2-sulfonsäure wird $\phi^{\text{Cl}_2(\text{AQ})}$ zu 0.10 ± 0.05 bestimmt. Für Anthrachinon-1-sulfonsäure (AQS-1) lässt sich ϕ nicht bestimmen, da diese Sulfonsäure zu schnell bei Bestrahlung in Salzsäure zu 1-Chloranthrachinon photosubstituiert wird. Der Hauptunterschied zwischen den beiden isomeren Anthrachinonsulfonsäuren liegt wohl in den unterschiedlichen ϕ_{isc} begründet $\phi_{\text{isc}}^{\text{AQS-2}} \geq 0.9$ aber $\phi_{\text{isc}}^{\text{AQS-1}} \approx 7 \times 10^{-3}$.² Da bei AQS-1 der ${}^1(n\pi^*)$ -Zustand viel stärker als bei AQS-2 besetzt ist und aus diesem Zustand die Photosubstitution abläuft,² wird AQS-1 in erster Linie photosubstituiert, obwohl auch die Chlorbildung beobachtet wird.

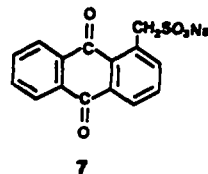
Da auch Anthrachinon-2-sulfonsäure, wenn auch langsam in wässriger Salzsäure zu unlöslichem 2-Chloranthrachinon photosubstituiert wird (Mechanismus²), wurden folgende Anthrachinonyl-methano-sulfonsäuren¹⁹ synthetisiert, um die Substitutionsreaktion zu unterdrücken:



- 1: X = H
- 2: X = Cl
- 3: X = Br
- 4: X = SO_3Na

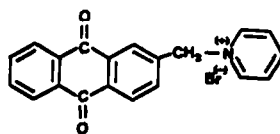


- 5: Y = CH_3
- 6: Y = $\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$



7

Die relativen Quantenausbeuten der Chloridoxidation mit diesen Sulfonsäuren 1 bis 7 sowie mit den Pyridiniumsalz 8 wurden bestimmt.



8

Als Bezug dient die Quantenausbeute mit AQS-2, welche gleich 1 gesetzt wird. Die nur sehr geringen Unterschiede in den Absorptionsspektren der Sulfonsäuren werden als vernachlässigbar angesehen.

Tabelle 2. Quantenausbeuten $\phi_{rel}^{Cl_2(AQ)}$ bei $[AQ] = 1 \times 10^{-3}$ mol/l; $[HCl] = 185$ g/l

Substanz	$\phi_{rel}^{Cl_2(AQ)}$
AQS-2	1 ^{a)}
<u>1</u>	1,3 ± 0,1
<u>2</u>	1,05
<u>3</u>	0,17 ^{a)}
<u>4</u>	0,43 ^{a)}
<u>5</u>	1,2
<u>6</u>	1,2
<u>7</u>	0,15 ^{a)}
<u>8</u>	0,2

a) gemessen nach 2 h Reaktionszeit

Die Verbindung 4 zeigte bei der Photooxidation des Chlorids ausgehend von einer geringen pro Zeiteinheit produzierten Chlormenge ein kontinuierliches Ansteigen der Chlorfreisetzung bis zu einem drei bis vierfachen der Anfangsmenge. Es wurde festgestellt, dass 4 sich fast vollständig durch nukleophile Photosubstitution zu 2 umgesetzt hatte. Die zu 1 isomere Anthrachinonyl-1-methano-sulfonsäure 7 bewirkt ebenfalls bei Belichtung in Salzsäure die Freisetzung einer steigenden Chlormenge pro Zeiteinheit, wenn auch um ein Vielfaches geringer. Es konnten bis jetzt noch keine evtl. Reaktionsprodukte von 7 festgestellt werden.

Absorptions- und Emissionsspektroskopie

(a) *UV-Vis.-Absorptionsspektren.* In Tabelle 3 sind die Absorptionsspektren der Sulfonsäuren 1 bis 7 aufgenommen in wässriger Lösung wiedergegeben.

Das Absorptionsspektrum von 1 in 0,1 n NaOH, 0,1 n HCl oder halbkonzentrierter Salzsäure unterscheidet sich nicht von dem in Tabelle 3 angegebenen. In Methanol/Äthanol (5:2 nach Volumen) ist die Absorption bei 332 nm von AQS-2 u. 1 zu kürzerer Wellenlänge (326 nm) verschoben.

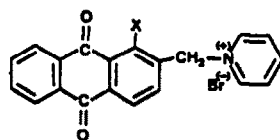
Die Absorptionsspektren der Sulfonsäuren differieren nur geringfügig. Die langwelligste $\pi\pi^*$ -Bande wird durch Halogensubstituenten in 1-Stellung sowie durch eine Methylgruppe in 3-Stellung bathochrom, durch eine Sulfonsäuregruppe in 1-Stellung hypsochrom verschoben.

Tabelle 3. Absorptionsmaxima von 1 bis 7 in H₂O bei 295 K
Wellenlänge λ in nm; log ϵ in Klammern

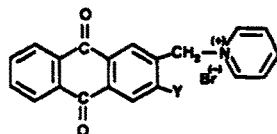
AQS-1	332 (3,67)	280 sh [*] (4,10)	257 (4,67)
AQS-2	332 (3,69)	275 sh (4,19)	257 (4,69)
<u>1</u>	333 (3,71)	278 sh (4,12)	259 (4,65)
<u>2</u>	345 (3,71)	277 sh (4,08)	260 (4,62)
<u>3</u>	345 (3,70)	277 (4,08)	262 (4,61)
<u>4</u>	325 (3,55)	242 sh (4,22)	266 (4,59)
<u>5</u>	338 (3,72)	282 (4,11)	265 (4,66)
<u>6</u>	336 (3,76)	281 (4,12)	265 (4,69)
<u>7</u>	336 (3,68)	274 (4,08)	257 (4,62)

* sh = schulter

Die gleichen Effekte zeigen die Spektren der in Tabelle 4 angegebenen Pyridiniumsalze¹⁹ 8 bis 14.



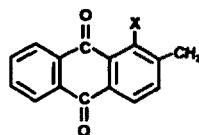
- 8: X = H
9: X = Cl
10: X = Br
11: X = J
12: X = NO₂



- 13: Y = CH₃
14: Y = CH₂-C₆H₅N⁺Br⁻

Die absorptionsschwachen $n\pi^*$ -Banden werden im polaren Lösungsmittel H₂O durch die Ausläufer der breiten, intensiven $\pi\pi^*$ -Banden bei etwa 332 nm verdeckt. In Methanol/Äthanol (5:2 nach Volumen) sind vorzugsweise bei tiefer Temperatur (77 K) zum Beispiel bei 1 zwei $n\pi^*$ -Absorptionsbanden bei 392 nm und 412 nm ($\epsilon \leq 100$) zu erkennen. Bei den anderen Sulfonsäuren liegen die $n\pi^*$ -Zustände in vergleichbarer Lage.

Die $n\pi^*$ -Absorptionsbanden von Anthrachinonen lassen sich in unpolaren Lösungsmitteln (z.B. Hexan) gut vermessen. Deshalb wurden von den Verbindungen 15 bis 18¹⁹ UV-Spektren in Methanol/Äthanol und in Isopentan/Methylcyclohexan (Tab. 5) aufgenommen.



- 15: X = H
16: X = Cl
17: X = Br
18: X = J

(b) *Phosphoreszenzemission.* Alle Emissionsspektren wurden in Methanol/Äthanol bei 77 K aufgenommen. Es wurde bei allen untersuchten Anthrachinonen lediglich Phosphoreszenzemission gefunden. Aus den Abklingkurven, die oszillographisch registriert wurden, wurde die Lebensdauer des Triplettzustandes berechnet. Mit

Tabelle 4. Positionen der Absorptionsmaxima von 8 bis 14
Lösungsmittel: H₂O bei 295 K

<u>8</u>	332 (3,72)	276 (4,17)	257 (4,72)
<u>9</u>	339 (3,77)	272 (4,18)	253 (4,69)
<u>10</u>	342 (3,75)	272 (4,19)	261 (4,68)
<u>11</u>	348 (3,65)	-	260 (4,60)
<u>12</u>	331 (3,63)	-	260 (4,63)
<u>13</u>	334 (3,72)	278 (4,13)	262 (4,71)
<u>14</u>	328 (3,73)	276 (4,17)	258 (4,75)

Wellenlänge in nm; log ϵ in Klammern

Tabelle 5. Absorptionsmaxima von 15 bis 18 Lösungsmittel: (a) Methanol/Äthanol (5:2 nach Volumen) bei 295 K; (b) Isopentan/Methylcyclohexan (4:1 nach Volumen) Wellenlänge λ in nm; log ϵ in Klammern

15 ³⁰⁾	a) ^R	400-450 (2,3-1,8)	327,5 (3,83)	274,5 (4,39)	255 (4,76)
	b) ^{**}	370-435 (2,3-1,6)	321 (3,60)	273 (4,18)	253,5 (4,61)
16	a)	415 sh (2)	337 (3,72)	272 (4,19)	257 (4,68)
	b)	351 sh (3,5)	334 (3,77)	272 (4,17)	255 (4,66)
		395,415 (-)	326 sh (3,58)		
17	a)	416 sh (-)	339,5 (3,72)	274 (4,20)	259 (4,68)
	b)	351 sh (3,49)	335 (2,59)	274 (4,16)	257 (4,65)
		395,415 sh (-)	327 sh (3,53)		
18	a)	360 (3,62)	336 sh (3,56)	262 (4,55)	252 (4,53)
	b)	360 (3,56)	335 (3,46)	260 (4,52)	248 (4,50)
		394,415 (-)	320 (3,44)		

* in Äthanol ** in Hexan sh = Schulter

Ausnahme der in 1-Stellung substituierten Anthrachinonderivate zeigen alle untersuchten Verbindungen eine dem Anthrachinon sehr ähnliche Phosphoreszenz (siehe Abb. 1). In Tabelle 6 finden sich die Lagen der O-O-Banden der Phosphoreszenz der untersuchten Anthrachinone sowie die sich daraus ergebenden Energien der ($n\pi^*$)-Triplet-Zustände. Ausserdem sind die Lebensdauern der $^3(n\pi^*)$ -Zustände angegeben. Die Phosphoreszenzemission wurde jeweils in der langwelligsten ($\pi\pi^*$)-Absorptionsbande bei etwa 330 nm

(Tabelle 3) angeregt. Die Emission kann jedoch auch bei $^1(n\pi^*)$ -Anregung (395 und 412 nm) beobachtet werden.

Bei 16 bis 18 zeigt sich wie bei den α -Halogenanthrachinonen²⁰ eine von Chlor zum Jod zunehmende Teilnahme der $n_{p\sigma}$ -Elektronen des Halogens an der Konjugation des π -Elektronensystems des Anthrachinonringes. Dieser parallel zur Abnahme der Elektronegativität des Halogens verlaufende und ein sterischer Deformationseffekt (vom Chlor zum Jod zunehmend)²¹ drücken sich in einem Shift der $^1(\pi\pi^*)$ -Banden zu längeren Wellenlängen beim Übergang von Chlor- zu Jodderivaten des Anthrachinons aus. Eine geringere bathochrome Verschiebung der $^1(\pi\pi^*)$ -Banden findet man in Methanol/Äthanol relativ zu Isopentan/Methylcyclohexan. Die Konjugationsenergien ($E_{\pi\pi^*}$) von 2, 3 und 9 bis 11 sowie 16 bis 18 stimmen mit den von russischen Autoren²⁰ für die α -Halogenanthrachinone berechneten Werten in etwa überein. Die starke Wechselwirkung von schweren Halogenatomen in α -Stellung mit der benachbarten Carbonylgruppe hat sowohl Auswirkung auf die Emissionseigenschaften der α -Halogenanthrachinonderivate als auch auf ihr Redoxverhalten im angeregten Zustand.

Die Feinstruktur der Emissionsspektren (siehe Abb. 1) lässt sich mit der Lage der Schwingungsniveaus im Grundzustand vereinbaren. Alle Energiedifferenzen entsprechen erwartungsgemäss der Schwingungsenergie der chinoiden Carbonyle bzw. Kombinationen anderer Schwingungen mit diesen.

Die in 1-Stellung substituierten Anthrachinon-2-derivate lassen sich in ihrem Emissionsverhalten mit α -Halogenanthrachinonen²²⁻²⁴ vergleichen (siehe Abb. 1). Während in 2-Position halogenierte Anthrachinone ein dem Anthrachinon ähnliches Spektrum aufweisen, mit nur kleinen Unterschieden in den Phosphoreszenzquantenausbeuten und -Lebensdauern,²⁵ werden in 1-halogenierten Anthrachinonen Emissionen von zwei unterschiedlichen ($n\pi^*$)-Zuständen beobachtet. Dies ist verständlich, da zwei nicht äquivalente Carbonylgruppen existieren. Der Übergang in der freien Carbonylgruppe (d.h. 1-H in α -Stellung) erzeugt eine dem Grundkörper ähnliche Phosphoreszenzemission mit Schwingungsfinestruktur. Diese Emission wird überlagert von einer kurzlebigen Emission fast ohne Schwingungsstruktur (continuous band) bei grösseren Wellenlängen (siehe Abb. 1 Spektrum von 2).

Die Intensität der Phosphoreszenz der α -Halogen-Derivate ist im Vergleich zu den β -Derivaten um den Faktor 10-100 kleiner (siehe auch²⁰). Die Phosphoreszenzintensität nimmt beim Übergang von 1

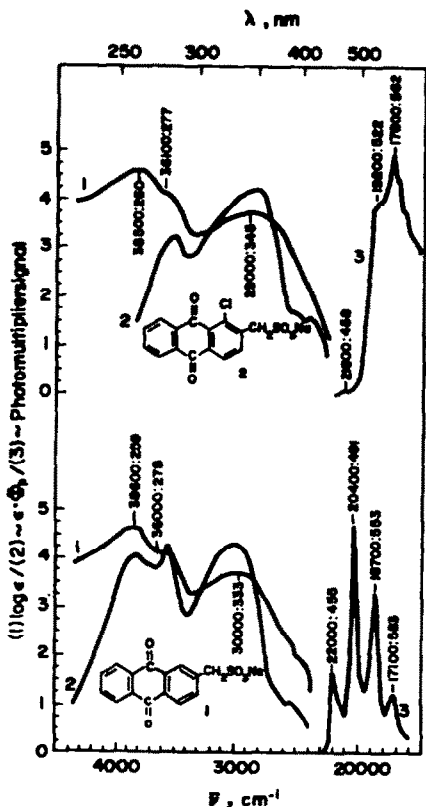


Abb. 1. UV-Absorption und Phosphoreszenz von 1 und 2.

1 UV-Absorption in H₂O bei 295 K; 2 Phosphoreszenz-Anregungsspektrum des Emissionsmaximums bei 77 K in Methanol/Äthanol (5:2 nach Volumen); 3 Phosphoreszenz-emissionsspektrum im Anregungsmaximum bei 77 K in Methanol/Äthanol (5:2 nach Volumen).

Tabelle 6. Emissionsspektroskopische Daten und Triplettlebensdauern $\bar{\tau}_p$, bei 77 K in Methanol/Äthanol (5:2 nach Volumen)

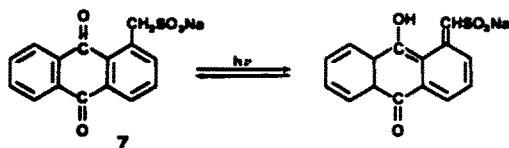
Ver- bindung	0-0-Bande des Phosphoreszenz E(T ₁)			Bande der intensivsten Emission			$\bar{\tau}_p$ ms	Fehler $\Delta\bar{\tau}_p$ ms
	nm/ cm ⁻¹	kJ/ mol	eV	nm/ cm ⁻¹	kJ/ mol	eV		
AQS-2	457/21 900	262	2,71	492/20 300	243	2,52	3,7	0,1
<u>1</u>	455/22 000	263	2,72	491/20 400	244	2,52	10,4	0,5
<u>2</u>	455-60/ ~21 800 ^{b)}	263-260	2,72-2,7	562-70/ ~17 700	213-210	2,2-2,18	2,9 ^{a)}	0,2
<u>4</u>	465-72/ 21 500	257-253	2,67-2,63	495/20 200	242	2,50	41	0,7
<u>5</u>	459/21 800	261	2,7	493/20 200	242	2,51	24	1,1
<u>6</u>	456/21 900	262	2,72	491/20 400	244	2,52	19	0,6
<u>8</u>	457/21 900	262	2,71	491/20 400	244	2,52	3,2	0,2
<u>9</u>	459/21 800 ^{b)}	261	2,70	555/18 000 ^{a)}	216	2,23	-	-
<u>10</u>	457/21 900 ^{b)}	262	2,71	554/18 000 ^{a)}	216	2,24	-	-
<u>11</u>	465/21 500 ^{b)}	257	2,67	555/18 000 ^{a)}	216	2,23	-	-
<u>13</u>	457/21 900	262	2,71	492/20 300	243	2,52	-	-
<u>14</u>	455/22 000	263	2,72	490/20 400	244	2,53	8,9	0,4

a) unsicher b) sehr schwach

über 2 zu 3 (H → Br) stark ab, ebenfalls von 15 zu 18. So konnte bei 17 und 18 keine Phosphoreszenz beobachtet werden.†

Die in 1-Stellung halogenierten Pyridiniumsalze 9 bis 11 emittieren alle eine nur wenig intensive, langwellige, wenig strukturierte Phosphoreszenz mit fallender Intensität beim Übergang vom Chlorderivat 9 zum Jodderivat 11 (Schweratomeffekt).

Die zu 1 isomere Sulfonsäure 7 emittiert bei Bestrahlung in Methanol/Äthanol weder Fluoreszenz noch Phosphoreszenz. Stattdessen färbt sich bei 77 K die Matrix rot. Die Farbe verschwindet wieder bei Erwärmen auf Raumtemperatur. Diesen Effekt schreiben wir einer Photoionisierung zu, die auch bei anderen α -Alkyl-anthracinonen²⁶ und α -Alkyl-Naphthochinonen²⁷ gefunden wurde.



DISKUSION DER ERGEBNISSE

In Abb. 2 ist noch einmal der Reaktionszyklus der Photooxidation des Chlorids zu Chlor schematisch angegeben.

Die Sulfonsäure 1 besitzt im $^3(n\pi^*)$ -Zustand eine um den Faktor 2,5 höhere Lebensdauer als AQS-2. Bei den Sulfonsäuren 5 und 6 beträgt dieser Faktor sogar etwa 6 bzw. 5. Dennoch sind die Quantenausbeuten der photochemischen Chloridoxidation mit 1, 5 oder 6 nur

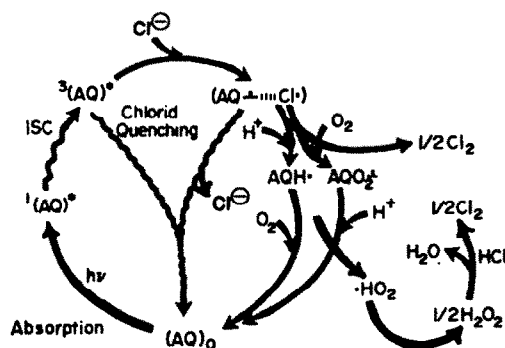


Abb. 2. Der Reaktionszyklus.

um etwa 20 bis 30% grösser als bei AQS-2. Da sowohl der Charakter der $^3(n\pi^*)$ -Zustände dieser Sulfonate als auch deren Energie ($260 \text{ kJ} \times \text{mol}^{-1}$ über dem Grundzustand) gleich ist, ist zu schliessen, dass weniger die Lebensdauer des $^3(AQO)^\bullet$ -Zustandes als vielmehr Desaktivierungen nach (17) bis (19) die Quantenausbeute $\phi_{\text{Cl}_2(AQ)}$ bestimmen. Die beobachtete Steigerung der Quantenausbeute beruht also weniger auf der gegenüber AQS-2 grösseren Lebensdauer des $^3(n\pi^*)$ -Austandes, als auf dem Fehlen der photochemischen, nukleophilen Substitution der Sulfonatgruppe bei den Methansulfonsäuren.

Die kleine Quantenausbeute beim Einsatz von 3 wird auf die durch den internen Schweratomeffekt des Bromsubstituenten hervorgerufene Vergrösserung der Geschwindigkeit der strahlungslosen Desaktivierung zurückgeführt.

Es ist das Ziel, die photochemische Chloridoxidation zur Erzeugung von Chlor mit einem möglichst langlebigen Anthrachinonderivat als Katalysator so effektiv wie möglich zu gestalten. Die Steigerung der pro Zeiteinheit entstehenden Chlorausbeute ist durch Wahl eines geeigneten Katalysators und geschickte Reaktionsführung zur Unterdrückung der die Quantenausbeute erniedrigenden Reaktionen (17) bis (19) sicher noch

†Bei 3 wurde zwar noch eine dem Anthrachinon ähnliche Phosphoreszenzemission registriert, jedoch kann trotz sorgfältiger Reinigung von 3 nicht ausgeschlossen werden, dass diese Emission von einer Verunreinigung durch nichtbromierte Sulfonsäure stammt.

möglich. So ist die thermische Rückreaktion (19) durch noch intensivere Durchmischung der Lösung mit Sauerstoff im Zeitpunkt der Bestrahlung zu unterdrücken. Das Radikalpaar $\{AQ^{\cdot-} \cdots Cl^{\cdot}\}$ muss auf der Seite des Anthrachinons möglichst vollständig durch Sauerstoff abgefangen d.h. oxidiert werden. Das Hauptproblem ist es jedoch, den Abbau des Katalysators vom Anthrachinontyp durch photochemische Reaktionen wie Substitution oder Oxidation zu verhindern. So werden die Methansulfonsäuren 1 bis 7 langsam unter der Einwirkung von Licht, Sauerstoff, Chlor und Salzsäure an der Methylengruppe oxidiert. 1 wird zum Beispiel zu Anthrachinon-2-carbonsäure und zu 2-(Dichloromethyl)-anthrachinon abgebaut. Die Löslichkeit der Produkte des Anthrachinons 1 ist in wässriger Salzsäure nicht mehr gegeben, somit lässt die Chlorentwicklung nach. Es wurde gefunden, dass auch die in Salzsäure fast unlöslichen Anthrachinone (z.B. 2-Chloranthrachinon) die Photooxidation, wenn auch in sehr geringem Masse, zu katalysieren vermögen.

Folgende Ursachen können nach unseren Befunden $\phi^{Cl_2(AQ)}$ beeinflussen:

(a) unterschiedliche Besetzungswahrscheinlichkeit des Triplett $n\pi^*$ -Zustandes

(b) Reaktionen aus den Singulett-Anregungszuständen (z.B. Photosubstitution)

(c) Quenchung des angeregten Anthrachinons durch Chlorid

(d) Elektronentransfer vom Chlorradikal zum Anthrachinonsemichinonradikal, d.h. die Schnelligkeit der Reaktion von $AQ^{\cdot-}$ mit Sauerstoff

(e) Redoxpotential des Anthrachinons im Triplett $n\pi^*$ -Zustand

Die weitere Forschung gilt der Synthese eines Katalysators vom Anthrachinontyp, der in Salzsäure löslich, den in Abb. 2 gezeigten Reaktionszyklus möglichst effektiv in Bezug auf die Chlorausbeute und auf seine eigene Standfestigkeit (Lebensdauer) durchläuft. Des weiteren soll das Absorptionsspektrum des Anthrachinonderivates das Sonnenspektrum möglichst weit überlappen; denn die Photooxidation des Chlorids zu Chlor ist auch gut mit Hilfe von Sonnenlicht als billiger Energiequelle möglich. Hiermit ist zum ersten Mal in quantitativer Form gezeigt worden, dass man die Strahlungsenergie des Lichtes über eine Photoredoxreaktion von Chlorid mit Anthrachinonderivaten in chemische Energie, in Form des energiereichen Moleküls Chlor, überführen kann. Wir verstehen das als einen Beitrag zur Speicherung von Sonnenenergie als chemische Energie.

EXPERIMENTELLER TEIL

Anthrachinon-2-sulfonsäure-Natriumsalz (p.a. Fluka) sowie Anthrachinon-1-sulfonsäure-Natriumsalz^{28,29} wurden 3 mal aus H_2O umkristallisiert.

Die Sulfonate 1 bis 7³⁰ wurden säulenchromatographisch an Silica 70-150 mesh, aktiv (Fa. Woelm) mit der organischen Phase des Gemisches aus n-Toluol/Eisessig/ H_2O 6:1:3 als Fließmittel gereinigt und aus H_2O umkristallisiert.

Die Pyridiniumsalze 8 bis 14¹⁹ wurden mehrmals aus H_2O umkristallisiert. 15 bis 18¹⁹ wurden säulenchromatographisch an Kieselgel (s.o.) mit Toluol als Eluens gesäubert, sublimiert und aus Äthanol umkristallisiert. Das verwendete Wasser wurde nach Behandlung mit Ionenaustauschern destilliert. Die Salzsäure (37% ig p.a.) stammte von Merck AG.

Die UV-Absorptionsspektren wurden mit einem Cary 14, die Phosphoreszenzspektren mit dem Perkin-Elmer Fluoreszenz Spectrometer MPF-3L aufgenommen. Die Abklingkurven der Phosphoreszenz wurden mit dem Oszillographen 5103 N von

Electronics registriert, fotografiert und mit Hilfe eines Rechenprogramms ausgewertet. Es wurden die Intensitäten der Phosphoreszenz der emissionsstärksten Banden als natürliche Logarithmen gegen die Zeit aufgetragen. Die Ausgleichsgerade und deren Steigung und damit die mittlere Lebensdauer des Triplett-Zustandes wurde berechnet. Die Korrelationskoeffizienten betragen in der Regel 0.97 bis 0.999. Die Fehler der errechneten Steigungen der Geraden lagen zwischen 1 und 7%. Der absolute Fehler bei der Bestimmung von τ liess sich errechnen (siehe Tabelle 6).

Messung der Quantenausbeute $\phi^{Cl_2(AQ)}$. Alle Bestrahlungen wurden mit einer Quecksilberhochdrucklampe Philips HPK 125 W durch einen wassergekühlten Tauchschaft aus Pyrexglas bei 20°C durchgeführt. Die Bestrahlungsquelle befindet sich zentriert in einem zylinderförmigen Glasrohr, an dessen Innenwand die Reaktionsflüssigkeit in einem Film herabläuft. Der Nenninhalt der gasdicht abgeschlossenen Bestrahlungsapparatur mit fallendem Film betrug 0.51. Die Höhe des Zylinders ist 250 mm und der Innendurchmesser etwa 76 mm.

Die wässrige Lösung des Anthrachinonderivates wird mit Hilfe einer Teifonpumpe, die über eine Magnetkupplung von einem Motor mit konstanter Drehzahl angetrieben wird, zirkuliert. Die Pumpenfördermenge ist so gross, dass ein (2-4 mm) dicker "falling film" des Mediums konstant aufrecht erhalten wird. In die bestrahlte Lösung wird mit konstanter Menge Sauerstoff, verteilt durch eine Glasfritte, eingeleitet. Die Sauerstoffmenge wurde mit einem Schwebekörperdurchflussmessgerät LK 20 der Firma Krohne, Duisburg, auf 10 l/h eingestellt. Der austretende Sauerstoffstrom führt bei der photolytischen Chloridoxidation nach einer Periode der Sättigung der Lösung mit Chlor, eine pro Zeiteinheit konstante Chlormenge mit sich. Das gebildete Chlor wird nach Absorption in gekühlter, 2% iger Natronlauge jodometrisch bestimmt. Die bisher maximal erzeugte Chlormenge betrug bei einer Konzentration an 1 von $1 \times 10^{-3} \text{ mol}^{-1}$, $[HCl] = 185 \text{ g/l}$ und obiger Strahlungsquelle etwa 250 mg Cl_2/h .—Die pro Zeiteinheit vom Anthrachinon in dieser Lösung absorbierte Lichtmenge $I_{abs}^{(AQ)}$ wurde in Vorversuchen bestimmt.

Die bei gleicher Konzentration an Anthrachinon-2-sulfonsäure mit einer Quantenausbeute von 1 ablaufende Photooxidation von Isopropanol zu Aceton^{8,16,18} wurde unter gleichen Versuchsbedingungen durchgeführt. Aus der pro Zeiteinheit entstandenen Menge an Aceton und der bekannten Anfangskonzentration von Isopropanol (4 mol/l) lässt sich die Zahl der absorbierten Quanten pro Zeiteinheit bestimmen. Nach Gleichung (21) lässt sich $\phi^{Cl_2(AQ)}$ berechnen. Die Bildung von Aceton und die Abreaktion von Isopropanol wurde in Abhängigkeit von der Zeit gemessen. Das Verhältnis Aceton/Isopropanol wurde gaschromatographisch bestimmt (Geräte: Carlo Erba (Fractovap 2101 AC mit FID 2, Trennsäule: Kapillare WG 11, bei $T = 293 \text{ K}$).

Die quantitative Auswertung der Gaschromatogramme wurde mit dem Autolab Minigrator TM der Firma Spectra Physics vorgenommen. Der Korrekturfaktor für Isopropanol betrug 1.584, für Aceton 1.484 und war für längere Zeit konstant.

LITERATUR

- ¹A. Eckert, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 58, 318 (1925); 60, 1691 (1927).
- ²O. P. Studzinskii, N. I. Rtiachev, A. V. El'tsov und A. V. Devekki, *Zh. Org. Khim* 8(4), 774 (1972), und hier Zitate 1. und 2.
- ³V. A. Kuzmin und A. K. Chibisov, *J. Chem. Soc. D*, 1559 (1971).
- ⁴O. P. Studzinskii und A. V. El'tsov *et al.*, *Zh. Org. Khim.* 9(9), 1932 (1973).
- ⁵H. R. Cooper, *Trans. Faraday Soc.* 62, 2865 (1966).
- ⁶D. Schulte-Frohndte und C. V. Sonntag, *Z. Phys. Chem.* 44, 314 (1965).
- ⁷G. O. Phillips, N. W. Worthington, J. McKellar und R. R. Sharpe, *J. Chem. Soc. A*, 5, 767 (1969).
- ⁸C. F. Wells, *Trans. Faraday Soc.* 57, 1703 (1961).
- ⁹K. P. Clark und H. I. Stonehill, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 68, 577, 1676 (1972).

- ¹⁰A. D. Broadbent, H. B. Matheson und R. P. Newton, *Can. J. Chem.* **53**, 826 (1975).
- ¹¹J. L. Charlton, R. G. Smerchanaki und C. E. Burchill, *Ibid.* **54**, 512 (1976).
- ¹²G. V. Fomin, L. M. Gurdzhiyan und L. A. Blyumenfel'd, *Dokl. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **191**(1), 151 (1970).
- ¹³B. E. Hulme, E. J. Laod und G. O. Phillips, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **68**, 1992, 2003 (1972).
- ¹⁴V. A. Kuzmin, A. K. Chibisov und A. V. Karyakin, *Int. J. Chem. Kinet.* **4**, 639 (1972).
- ¹⁵J. B. Conant und L. F. Fieser, *J. Am. Chem. Soc.* **46**, 1858 (1924).
- ¹⁶G. Eigenmann, *Chimia* **19**(5), 333 (1965).
- ¹⁷H.-D. Scharf, J. Fleischhauer und J. Aretz, *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller) **4**. Aufl. Bd. IV/5a, S. 86. Thieme, Stuttgart (1975).
- ¹⁸F. Wilkinson, *J. Phys. Chem.* **66**, 2569 (1962).
- ¹⁹H.-D. Scharf und R. Weitz, siehe nachstehende Arbeit.
- ²⁰L. Sh. Tushishvili, N. A. Shcheglova, D. N. Shigorin und N. S. Dokunikhin, *Russ. J. Phys. Chem.* **43**(4), 542 (1969).
- ²¹D. N. Shigorin, N. A. Shcheglova und N. S. Dokunikhin, *Proc. Acad. Sci. USSR, Phys. Chem. Sect.* **133**, 651 (1960).
- ²²N. A. Shcheglova, D. N. Shigorin und N. S. Dokunikhin, *Russ. J. Phys. Chem.* **36**(9), 1045 (1962).
- ²³B. S. Yamanaashi und D. M. Hercules, *Appl. Spectros.* **25**(4), 457 (1971).
- ²⁴S. N. Singh, G. D. Baruah und R. S. Singh, *Indian J. Pure Appl. Phys.* **7**, 814 (1969).
- ²⁵D. N. Shigorin und N. A. Shcheglova, *Opt. Spectrosc.* **36**, 798 (1974).
- ²⁶N. A. Shcheglova, D. N. Shigorin und N. S. Dokunikhin, *Russ. J. Phys. Chem.* **40**(5), 564 (1966).
- ²⁷E. Rommel und J. Wirz, *Helv. Chim. Acta* **60**(5), 38 (1977).
- ²⁸W. J. Scott und C. F. H. Allen, *Org. Synth. Coll. Vol. II*, 539 (1943); (Entfernung von Quecksilber nach Lit., 29).
- ²⁹Bayer AG (Erf. R. Schmitz), D. B. P. 2. 124. 261 (CLC07C) 30. Nov. 1972, *Chem. Abstr.* **78**, P 47 557 n (1973).
- ³⁰N. A. Shcheglova, D. N. Shigorin und N. S. Dokunikhin, *Russ. J. Phys. Chem.* **39**(12), 1622 (1965).