

UNTERSUCHUNGEN ZUR SENSIBILISIERTEN PHOTOCHEMISCHEN LÖSUNGSMITTELZERSETZUNG

I. ESR- UND LUMINESZENZSPEKTREN DER SYSTEME AZAPHENANTHRENE/EPA

R. SCHAAF und H.-H. PERKAMPUS

Institut für Physikalische Chemie, Lehrstuhl I der Universität Düsseldorf Universitätsstr. 26, D-4000
Düsseldorf, Germany

(Received in Germany 14 December 1979)

Abstract— EPR and luminescence investigations reveal the photochemical instability of solutions of phenanthrene and 26 of its mono- respectively di-aza-analogues in EPA at 77 K. Intensive UV radiation causes an increased formation of solvent radicals while at the same time the concentration of triplets decreases. Parallel to this increase of solvent radicals a new broad fluorescence band appears, the position of this fluorescence depends very strongly upon the nature of the aza-aromatic compound. As an explanation for this phenomenon the formation of a complex of an aza-aromatic compound and solvent radical as an intermediate for the energy transfer is postulated; this complex is stable at low temperatures only.

1. EINLEITUNG

Im Zusammenhang mit ESR-Untersuchungen zur Ermittlung der Nullfeldaufspaltungsparameter von Azaaromaten¹ konnten wir feststellen, dass unter den angewandten experimentellen Bedingungen— glasig erstarrte Lösungen bei tiefer Temperatur (77 K) und sehr intensiver UV-Bestrahlung— die Proben photochemisch nicht stabil sind. Ähnliche Beobachtungen wurden bereits von Siegel und Mitarbeitern^{2,3,4} mitgeteilt, die auch zeigten, dass es sich hierbei um eine durch den gelösten Aromaten sensibilisierte Lösungsmittelradikalbildung handelt. In der Folgezeit befassten sich eine Reihe von Autoren mit diesem Effekt und seiner Deutung,^{5–9} wobei die Untersuchungen jedoch immer nur an wenigen aromatischen Stammverbindungen durchgeführt worden sind.

Ausgangspunkt der vorliegenden Arbeit war daher die Beobachtung, dass es grosse Unterschiede im photosensibilisierenden Verhalten der verschiedenen azaanalogen Phenanthrene gibt. Das Ausmass der Radikalbildung ist keineswegs nur von der Lichtintensität und von der stationären Triplettkonzentration abhängig, sondern auch von der sensibilisierenden Verbindung selbst. Es besteht offenbar eine Abhängigkeit zwischen Struktur der Verbindung und der photosensibilisierenden Wirkung. Diesem Zusammenhang ist bisher noch keine Aufmerksamkeit zuteil geworden, obwohl gerade dies für mögliche Anwendungen von grosser Bedeutung ist. Die Untersuchung dieses Vorgangs an der umfangreichen und in ihren molekülphysikalischen Eigenschaften gut erforschten Verbindungsgruppe des Phenanthrens und seiner Mono- und Diazaanalogen, die in Tabelle 1 zusammengestellt sind, kann zur Klärung des Zusammenhangs zwischen Molekülstruktur und photosensibilisierender Wirksamkeit beitragen.

2. DURCHFÜHRUNG DER MESSUNGEN

2.1 ESR-Messungen

Die ESR-Spektren wurden mit dem Elektronenspinresonanzspektrometer B-ER 414s der Fa. Bruker

aufgenommen. Zur genauen Messung des Magnetfeldes diente eine NMR-Mess-Sonde B-H 12 der Fa. Bruker. Die Ermittlung der Mikrowellenfrequenz wurde mit einem entsprechenden Messgerät PM 6634/6645 der Fa. Philips durchgeführt. Durch den Spektrenmittelwertrechner OSCICOMP 1 der Fa. Bruker war es möglich, die Spektren punktweise digital zu erfassen und mehrere Spektren zu summieren. Auf diese Weise lässt sich das Signal-zu-Rausch-Verhältnis verbessern. Das Spektrometer arbeitet mit einer Mikrowellenfrequenz von etwa 9.3 GHz und mit einer konstanten Magnetfeldmodulation von 100 kHz.

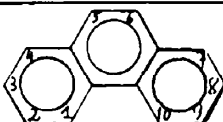
Für alle Messungen wurde der Resonator Bruker B-ER 400 T₁₀₂₀ benutzt. Durch den Resonator führt ein Quarzrohr mit evakuiertem Doppelmantel. Der Innendurchmesser beträgt 5 mm. Die Quarzprobenröhrchen (Innendurchmesser 2.5 mm) werden von oben in das Quarzrohr eingeführt und von unten durch einen Stickstoffgasstrom gekühlt. Durch diese Anordnung lassen sich Temperaturen bis zu 80 K am Ort der Probe erreichen. Der Resonator ist auf seiner Vorderseite mit einer Schlitzblende versehen, durch die etwa die Hälfte der auftretenden Strahlung ins Innere gelangt. Als Strahlenquelle diente—je nach Art des Versuchs— entweder eine 500-W-Quecksilberhochdrucklampe Osram HBO 500 in Verbindung mit zwei Wasserfiltern zur Absorption der IR-Strahlung oder ein Stickstoffblitzblasser Garching Instruments SP 1.11.

2.2 Probenvorbereitung

Das Lösungsmittelgemisch, das für alle Proben verwendet wurde, hatte die Zusammensetzung: 60% Äthanol, 30% Diäthyläther, 7% 2,2-Dimethylbutan, 3% n-Pentan. Die Lösungsmittel (MERCK, UVASOL) wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt. Soweit die Substanzen nicht im Handel erhältlich waren, wurden sie durch Photocyclisierung aus den entsprechenden Diazastilbenen dargestellt.^{10–13} Ihre Reinigung erfolgte—je nach Bedarf— durch Umkristallisieren, Dünnschichtchromatographie, Zonenschmelzen und

Tabelle 1. Verbindungen und Numerierung der Positionen im Stammkörper Phenanthren

P h e n a n t h r e n e



M o n o a z a p h e n a n t h r e n e

1-MAP	Benzo [h] chinolin
2-MAP	Benzo [h] isochinolin
3-MAP	Benzo [f] isochinolin
4-MAP	Benzo [c] chinolin
5-MAP	Phenanthridin

P h e n a n t h r o l i n e

1,7-DAP	m-Phenanthrolin
1,8-DAP	
1,9-DAP	
1,10-DAP	
2,7-DAP	o-Phenanthrolin
2,8-DAP	
2,9-DAP	
3,7-DAP	
3,8-DAP	p-Phenanthrolin
4,7-DAP	

B e n z o n a p h t h y r i d i n e

1,5-DAP	Benzo [c] -1,5-naphthyridin
1,6-DAP	Benzo [b] -1,6-naphthyridin
2,5-DAP	Benzo [c] -1,6-naphthyridin
2,6-DAP	Benzo [c] -2,6-naphthyridin
4,5-DAP	Benzo [c] -1,8-naphthyridin
4,6-DAP	Benzo [f] -1,7-naphthyridin

D i a z a p h e n a n t h r e n e with one Diazinring

1,3-DAP	Benzo [h] chinazolin
1,4-DAP	Benzo [f] chinoxalin
2,3-DAP	Benzo [f] phthalazin
3,4-DAP	Benzo [f] cinnolin
5,6-DAP	Benzo [c] cinnolin

auf jeden Fall durch mehrfache Sublimation *i. Vak.* Es wurden Messlösungen verwendet, deren Konzentration je nach Art der Messung bei 10^{-3} oder $5 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ lag. Die fertigen und in die Probenröhrchen/Tiefentemperaturküvetten eingefüllten Messlösungen wurden durch mehrfaches Umschmelzen *vac.* von gelöstem Sauerstoff befreit.

2.3 Lumineszenzmessungen

Der Aufbau der Lumineszenzapparatur entspricht weitgehend der Apparatur, die von Haller und Perkampus^{1,2} bereits beschrieben worden ist. Im Gegensatz hierzu wurde jedoch das Anregungslicht nicht spektral zerlegt, da mit einer Hg-Dampf-Höchstdrucklampe HBO 500 (Fa. Osram) bzw. mit einem N₂-Blitzlaser gearbeitet wurde. Die Signalverarbeitung konnte wahlweise mit einem Lock-in-Verstärker (Ithaco Dynatrack 391A) oder durch einen Gleichspannungsverstärker (Keithley 4145) erfolgen. Zur Verbesserung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses stand ausserdem ein Spektrenmittelwertrechner PAR 4202 zur Verfügung.

2.4 Photokinetische Messungen

Für die Verfolgung der zeitlichen Veränderung der Triplettkonzentration, reichte es aus, die Höhe des intensiven $\Delta M = 2$ -Übergangs zu messen.¹ Daher konnten diese Messungen mit 10^{-3} molaren Lösungen durchgeführt werden. In Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer wurden abwechselnd der $\Delta M = 2$ -Übergang des Triplettspektrums und das Spektrum der Lösungsmittelradikale aufgenommen.

3. ERGEBNISSE

In Abb. 1 ist der Verlauf der Signalintensität der Triplets und der Lösungsmittelradikale in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer dargestellt. Man beobachtet eine stetige Abnahme der Intensität der Triplett-ESR-Signale. Gleichzeitig erscheinen zusätzliche Signale, die nach Aussehen und Lage im Spektrum nur von Radikalen herrühren können und deren Intensität ständig zunimmt. Wird die Bestrahlung bei andauernder Kühlung unterbrochen, so ändert sich das gesamte Spektrum auch über mehrere Stunden nicht; nimmt man die Bestrahlung

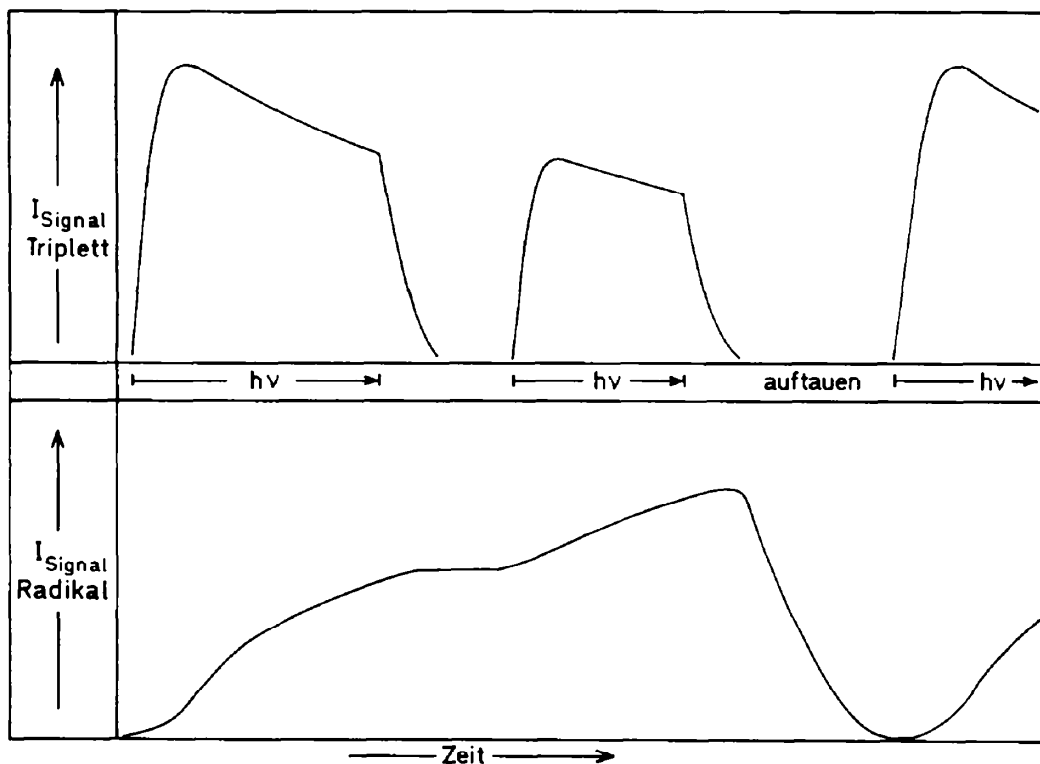


Abb. 1. Radikal- und Triplettsignalintensität in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer

wieder auf, so setzt sich der Vorgang in gleicher Weise wie bei ununterbrochener Bestrahlung fort. Auftauen der Probe nach beendeter Bestrahlung stellt die ursprünglichen Verhältnisse wieder her. Die Triplettsignale erreichen wieder fast die gleiche Intensität wie bei einer unbestrahlten Probe, die Radikalsignale verschwinden vollständig. Ein typisches Radikalsignal im $g = 2$ -Bereich zeigt die Abb. 2.

Dieses Signal taucht schon kurz nach Beginn der Bestrahlung auf und ändert sich nur noch in seiner Intensität. Die Form dieses Signals ist völlig unabhängig vom gelösten Aromaten und wurde schon mehrfach in der Literatur beschrieben, jedoch unterschiedlich interpretiert.

Nach Sullivan und Koski¹⁵ handelt es sich hierbei um ein Äthoxyradikal, nach Cholmogorow *et al.*¹⁶

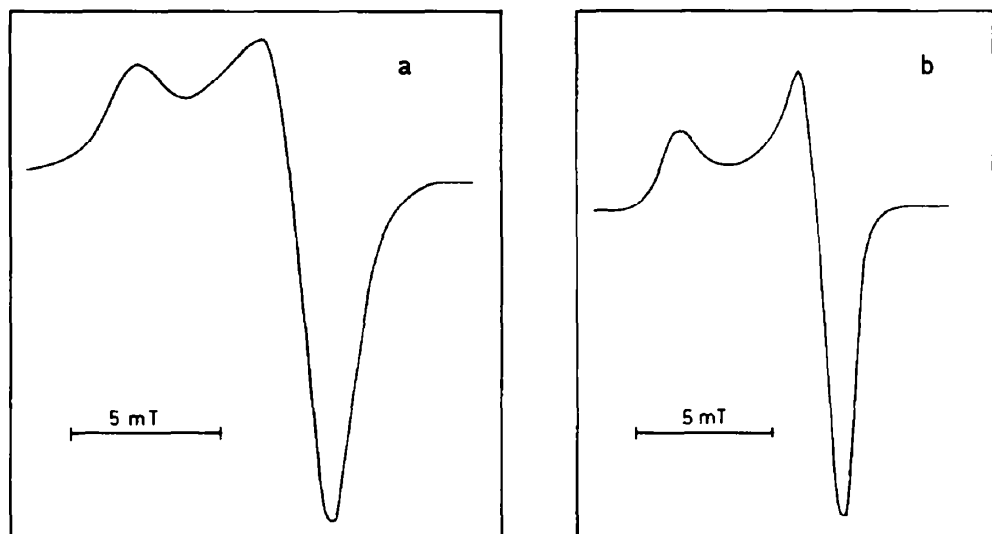


Abb. 2. (a) ESR-Spektrum des Bestrahlungsprodukts ($g = 2.014$); (b) ESR-Spektrum des Äthoxyradikals ($g = 2.014$) nach Sullivan und Koski.¹⁵

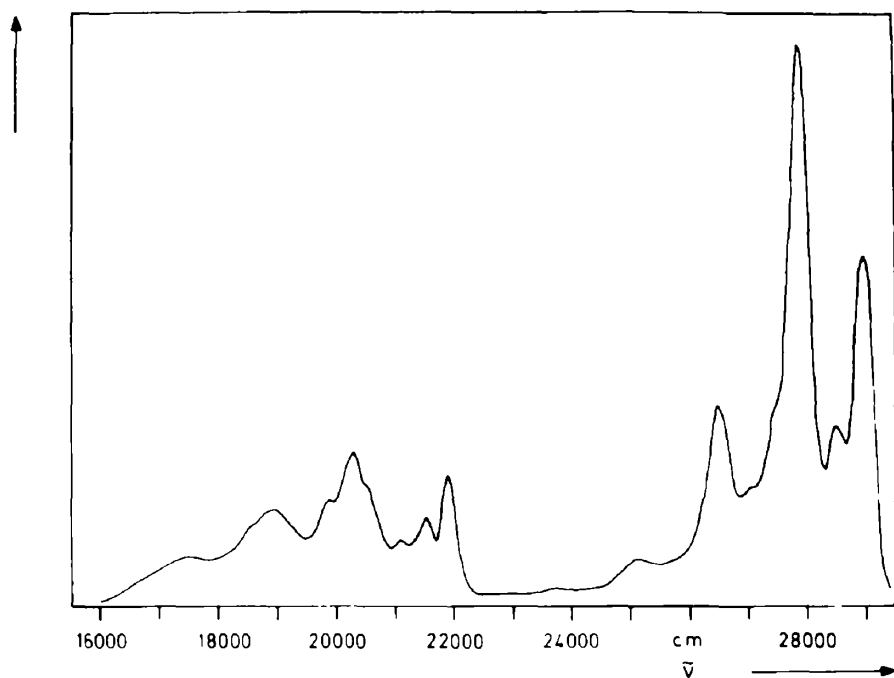


Abb. 3. Lumineszenzspektrum des 2-8-DAP vor der Bestrahlung

und nach Chachaty und Hayon¹⁷ um ein Äthanolperoxidradikal. Die hier vorliegenden experimentellen Ergebnisse sprechen für ein Äthoxyradikal, da das gleiche Signal sowohl bei sorgfältig entgasten Proben als auch bei Proben zu beobachten ist, die überhaupt nicht entgast wurden. Die Bestrahlung des reinen Lösungsmittels führt zu keinerlei Radikalbildung, da im Bereich der verwendeten UV-Strahlung keine Eigenabsorption

des Lösungsmittels stattfindet. Es handelt sich somit um eine photolytische Zersetzung des Lösungsmittels, die durch die gelösten Aromaten sensibilisiert wird. Die Sensibilisatormoleküle werden offenbar nur vorübergehend verändert – sie unterliegen jedoch keiner chemischen Umwandlung.

Auch die Lumineszenzspektren der azaanalogen Phenanthrene in Alkohol-Äther-Matrix bei 77 K ändern sich bei intensiver UV-Bestrahlung in

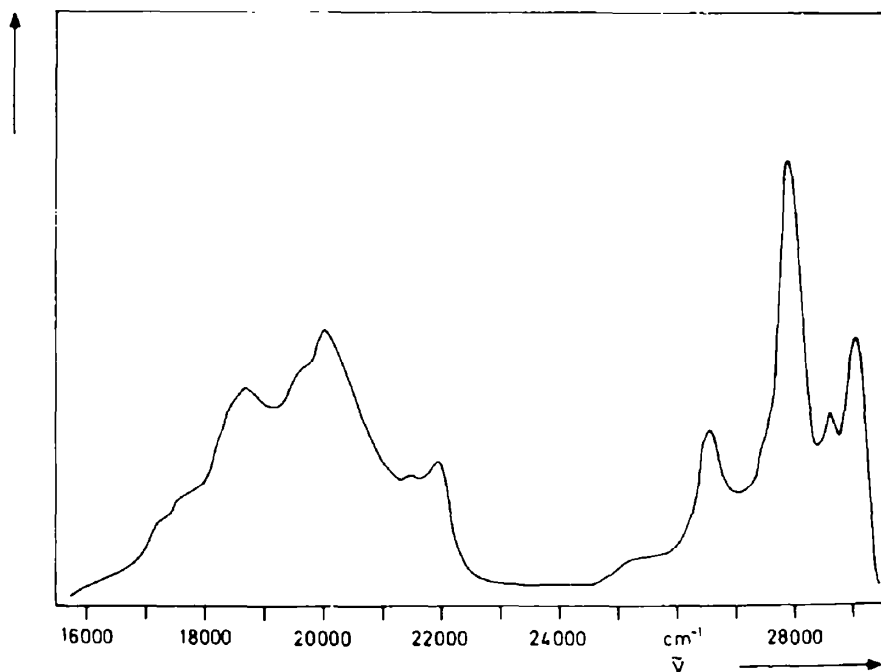


Abb. 4. Lumineszenzspektrum des 2-8-DAP nach der Bestrahlung

charakteristischer Weise. Abb. 3 zeigt das Spektrum von 2,8-DAP vor der Bestrahlung. Nach einer Bestrahlungsdauer von 20 Minuten scheint die Phosphoreszenz intensiver und die Fluoreszenz weniger intensiv geworden zu sein, s. Abb. 4.

Die genaue Untersuchung der Phosphoreszenzbande zeigte jedoch, dass eine zusätzliche Emission kurzer Abklingzeit auftrat, die von der Phosphoreszenz überlagert war. Um die Phosphoreszenz auszuschalten, wurde folgender Weg beschritten: Die Anregung erfolgte durch den Stickstofflaser mit einer Frequenz von 100s^{-1} . Die Fluoreszenzemission der Probe stellt wegen der sehr kurzen Abklingzeit unter diesen Bedingungen ein Wechsellspannungssignal dar. Die Abklingzeit der Phosphoreszenz liegt dagegen im Bereich mehrerer Sekunden. Die Emission fällt zwischen den einzelnen Anregungspulsen nicht messbar ab und kann als Gleichspannungssignal angesehen werden. Um diesen Gleichspannungsanteil zu unterdrücken, wurde ein phasensensitiver Wechsellspannungsverstärker benutzt. Ein solcher Verstärker ist nur für Wechsellspannungssignale empfindlich, die in Frequenz und Phasenlage mit einem vorgegebenen Referenzsignal übereinstimmen. Rauschen und Gleichspannungsanteile werden unterdrückt.

Mit Hilfe eines vom Verstärker erzeugten 100-Hz-Signals wurde der Laser getriggert; dieses Triggersignal diente gleichzeitig als Referenzsignal für die phasensensitive Verstärkung. Dadurch werden ausschließlich die Wechsellspannungssignale verstärkt, die von der Fluoreszenzemission herrühren. Der Phosphoreszenzanteil lässt sich so unterdrücken. Nach der Verstärkung wird das Signal gleichgerichtet und auf einen Schreiber gegeben.

Die Durchführung dieser Messungen ergab, dass neben der etwas schwächer gewordenen Fluoreszenzemission des 2,8-DAP eine zusätzliche Bande auftrat, wie aus Abb. 5 zu ersehen ist, deren Abklingzeit ebenfalls im Nanosekundenbereich liegt.

Bildet man die Differenz zwischen der Emissionsintensität der Spektren in den Abbildungen 4 und 5, so erhält man in Abb. 6 die ursprüngliche Phosphoreszenz, allerdings in der gleichen Weise abgeschwächt wie die Fluoreszenz.

Die neuentstandene Bande ist breit, strukturlos und recht intensiv. Ihre Intensität zeigt in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer das gleiche Verhalten wie die Lösungsmittelradikalsignale der ESR-Spektren in Abb. 1. Lässt man die Proben auftauen, so verschwindet die Bande nach einiger Zeit wieder.

Die einzelnen Verbindungen unterscheiden sich sehr deutlich in der Lage dieser Bande, wie aus Tabelle 2 zu ersehen ist. Bei den Phenanthrolinen überlagert sie die Phosphoreszenzemission, bei den Diazaphenanthrenen mit einem Diazinring und den Benzonaphthyridinen ist sie zu höheren Wellenzahlen verschoben und liegt zwischen Phosphoreszenz und Fluoreszenz. Bei Phenanthren und den Monoazaphenanthrenen konnte die Bande überhaupt nicht beobachtet werden. Dies geht parallel zur Beobachtung, dass bei diesen Verbindungen auch die geringste Rate der Lösungsmittelradikalbildung festgestellt wurde.

4. ZUSAMMENFASSUNG

Die Untersuchungen zeigen, dass die Rate der Lösungsmittelradikalbildung und das Auftreten der neuen breiten Fluoreszenzbanden miteinander

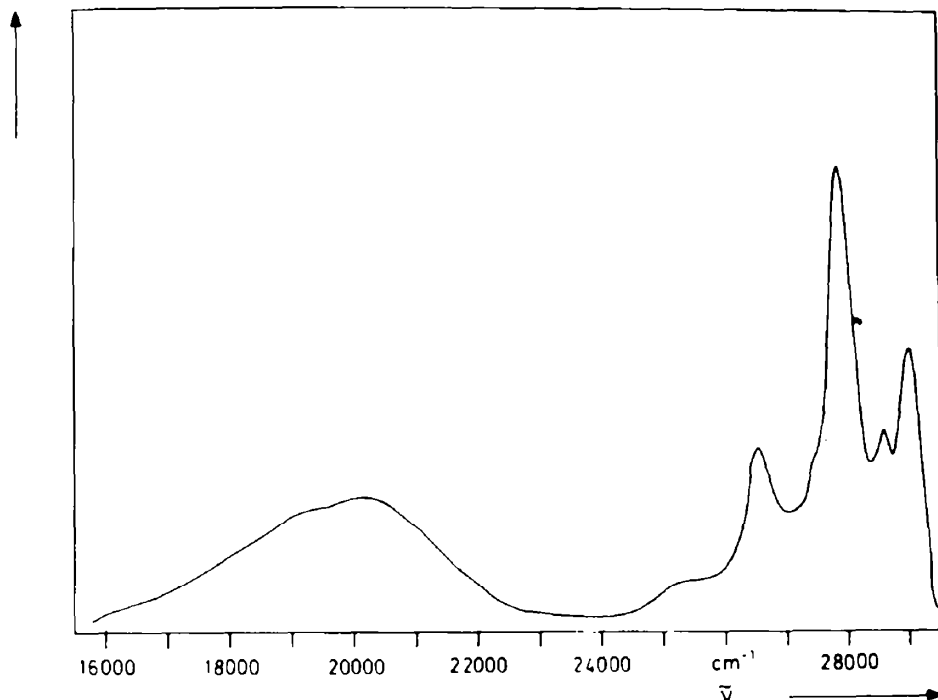


Abb. 5. Lumineszenzspektrum des 2,8-DAP nach der Bestrahlung: Anteil der Fluoreszenz.

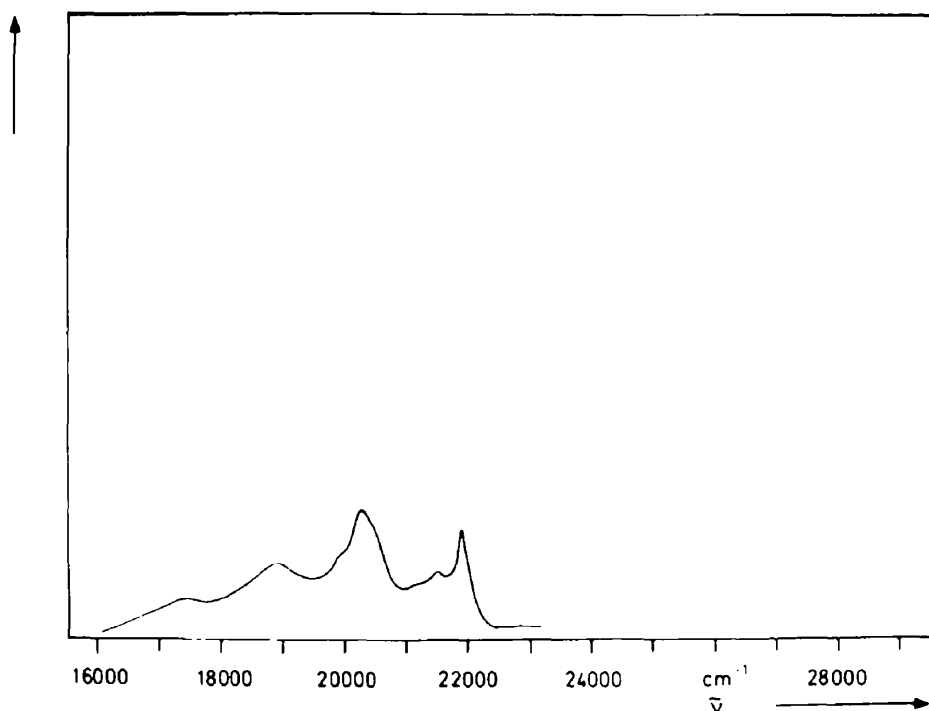


Abb. 6. Lumineszenzspektrum des 2-8-DAP nach der Bestrahlung: Anteil der Phosphoreszenz.

gekoppelt sind. Nach dem Mechanismus, der von verschiedenen Autoren für die sensibilisierte photolytische Lösungsmittelzerersetzung vorgeschlagen worden ist,²⁻⁹ handelt es sich um einen biphotonischen Prozess, bei dem von einem höheren Triplettzustand des Sensibilisatormoleküls aus eine Energieübertragung auf die Lösungsmittelmoleküle erfolgt. Dieser Mechanismus lässt sich wesentlich stützen durch die Beobachtung, dass die Gesamtreaktion bezüglich der Lichtintensität von zweiter Ordnung ist, es sich also tatsächlich um einen biphotonischen Vorgang handelt. Dies konnte auch

im Rahmen dieser Untersuchungen bestätigt werden.

Der entscheidende Schritt des gesamten Vorgangs ist die eigentliche Energieübertragung auf das Lösungsmittelmolekül. Die hier vorliegenden experimentellen Ergebnisse lassen auf einen Mechanismus schließen, der die Bildung eines Komplexes zwischen Sensibilisator und Lösungsmittelmolekül voraussetzt.

Diese Annahme basiert auf der Tatsache, dass im Laufe der Bestrahlung eine neue Fluoreszenzbande auftritt, während das ursprüngliche Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektrum des Sensibilisators zwar unverändert bleiben, in ihrer Intensität jedoch

Tabelle 2. Lage der durch Bestrahlung entstandenen Bande in cm^{-1} Zur Stellung der N-Atome im Phenanthrenring s. Tabelle 1.

Substanz	$\tilde{\nu}_{\text{max}}$	Substanz	$\tilde{\nu}_{\text{max}}$
1,7-DAP	19800	1,5-DAP	23400
1,8-DAP	19800	1,6-DAP	23100
1,9-DAP	19500	2,5-DAP	verborgen
1,10-DAP	21800	2,6-DAP	verborgen
2,7-DAP	19500	4,5-DAP	24800
2,8-DAP	20400	4,6-DAP	23200
2,9-DAP	19600	1,3-DAP	verborgen
3,7-DAP	21200	2,3-DAP	25000
3,8-DAP	20200	3,4-DAP	24500
4,7-DAP	19900	5,6-DAP	22000

absinken. Die Lage dieser neuen Bande zeigt eine ausgeprägte Abhängigkeit vom Sensibilisatormolekül, wie aus Tabelle 2 hervorgeht. Auf Grund dieser Tatsache ist die Fluoreszenz von Lösungsmittelradikalen auszuschliessen, da die neue Bande dann keine Abhängigkeit vom Sensibilisatormolekül zeigen sollte.

Ursache der geringer werdenden Triplettkonzentration ist daher nicht eine Verkürzung der Lebensdauer durch Löschung, sondern das Entstehen eines metastabilen, intensiv fluoreszierenden Zwischenprodukts. Hierbei handelt es sich wahrscheinlich um einen Komplex zwischen Sensibilisatormolekül (Radikal) und Lösungsmittelradikal, der erst bei höherer Temperatur wieder zerfällt.

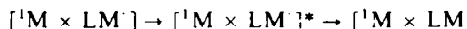
Die Lumineszenzerscheinungen lassen sich somit auf folgende Vorgänge zurückführen:



Fluoreszenz des Sensibilisators



Phosphoreszenz des Sensibilisators



Fluoreszenz des Komplexes aus Sensibilisator und Lösungsmittelradikal.

Eine ausführliche Untersuchung der Kinetik der sensibilisierten photochemischen Lösungsmittelzerersetzung soll in einer Folgearbeit dargestellt werden.

Danksagung --Die Untersuchungen wurden durch den Fonds der Chemie unterstützt, wofür wir an dieser Stelle herzlich danken.

LITERATURZITATE

- ¹R. Schaaf und H.-H. Perkampus, in Vorbereitung.
- ²S. Siegel und K. Eisenthal, *J. Chem. Phys.* **42**, 2494 (1965).
- ³S. Siegel und H. Judeikis, **43**, 343 (1965).
- ⁴S. Siegel und H. Judeikis, *Ibid.* **41**, 648 (1964).
- ⁵O. A. Asisowa, Z. P. Gribowa, L. P. Kajuschin und M. K. Pulatowa, *Photochem. Photobiol.* **763** (1966).
- ⁶H. Neubacher und F. Lenci, *Ibid.* **17**, 31 (1973).
- ⁷K. Shimokoshi, Y. Mori und I. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **40**, 302 (1967).
- ⁸A. Terenin, V. Rylkow und V. Cholgomorow, *Photochem. Photobiol.* **543** (1966).
- ⁹A. van de Vorst und Y. Lion, *Ibid.* **21**, 85 (1975).
- ¹⁰H.-H. Perkampus und G. Kassebeer, *Liebigs A. Chem.* **696**, 1 (1966).
- ¹¹H.-H. Perkampus und Th. Bluhm, *Tetrahedron* **28**, 2099 (1972).
- ¹²H.-H. Perkampus und B. Bejahti, *J. Heterocycl. Chem.* **11**, 511 (1974).
- ¹³J. Mlochowski, W. Sliwa und L. Achremowicz, *Rocz. Chem.* **48**, 787 (1974).
- ¹⁴W. Haller und H.-H. Perkampus, *Z. Naturforschung* **32a**, 1521 (1977).
- ¹⁵P. J. Sullivan und W. S. Koski, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 159 (1964).
- ¹⁶V. Cholgomorow, E. Baranow und A. Terenin, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **149**, 142 (1963).
- ¹⁷C. Chachaty und F. Hayon, *J. Chem. Phys.* **60**, 1115 (1974).