

Chemilumineszenz von Photoprodukten polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe und deren Carbonylverbindungen

Chemiluminescence of Photoproducts of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and their Carbonyl Compounds

Joachim Stauff

Institut für biophysikalische Chemie und Biochemie der Universität Frankfurt

Gerhard Stärk*

Institut für Chemische Technologie der Technischen Hochschule Darmstadt, Briegelweg 21, D-6100 Darmstadt

Z. Naturforsch. **41b**, 113–121 (1986); eingegangen am 15. Juli 1985

Chemiluminescence, Photooxidation, Photoreduction, Polyaromatic Hydrocarbons, Carbonyl Compounds

During photooxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) products can be formed which develop chemiluminescence on treatment with bases. Flash photolysis experiments show that this is the case only after previous formation of cation radicals, e.g. in the presence of CCl_4 as solvent or of e-acceptors in aprotic solvents. These radicals react with oxygen to peroxy-radicals which can combine to several kinds of peroxides. Primary and secondary peroxides are the sources of chemiluminescent activity.

Chemiluminescent peroxides can also be obtained by irradiation of PAH carbonyl compounds in protic solvents under nitrogen. It is assumed that two excited CO groups combine exceptionally with their O-atoms thus creating a peroxide bond. 24 aromatic aldehydes, ketones, dicarboxylic acid anhydrides and coumarines develop chemiluminescence after illumination with wavelengths ≥ 320 nm with intensities varying 4 magnitudes of order.

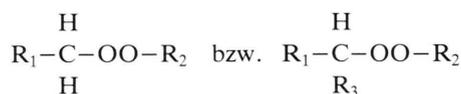
The sensitivity of the photochemiluminescent method is sufficient to detect amounts of PAH and their CO derivatives in the ppb to ppm range.

Einleitung

Chemilumineszenz (= CL) organischer Verbindung wird vielfach direkt nach einer Lichteinwirkung beobachtet, so z. B. bei bestimmten Farbstoffen wie Chlorophyll a, Eosin usw. [1] oder auch bei Proteinen [2]. Diese Photochemilumineszenz (= Photo-CL) ist in den genannten Fällen an die gleichzeitige Anwesenheit von O_2 gebunden [1]. Zur Entwicklung von CL kann es aber auch kommen, wenn photochemisch aus Polyacenen und O_2 gebildete Endoperoxide nachträglich durch Temperaturerhöhung wieder zersetzt werden [3].

Im folgenden soll über Photooxidation einiger polyaromatischer Kohlenwasserstoffe (PAK) berichtet werden, bei denen sowohl unmittelbar nach der Belichtung als auch längere Zeit danach, jedoch erst bei Zusatz von Basen bei Normaltemperatur CL auftritt. Ebenso soll gezeigt werden, daß bei Belichtung von Carbonylverbindung der PAK auch durch Photore-

duktion CL-aktive Produkte entstehen. In beiden Fällen war die Ursache der CL nicht bekannt. Doch konnten aus den Ergebnissen dieser Untersuchung und bekannten Befunden allgemeine Vorstellungen entwickelt werden, wonach die Photo-Cl von PAK und deren Carbonylderivaten auf die Bildung von primären oder sekundären Peroxiden der Struktur



zurückgeführt wird. Hierbei muß erwähnt werden, daß in einem günstigen Fall, dem Fluoren, die präparative Darstellung eines Hydroperoxids durch Photooxidation schon vor längerer Zeit gelungen ist [4].

Experimentelles

Blitzlichtphotolyse-Apparatur

Die Apparatur wurde aus käuflichen Einzelteilen zusammengesetzt [6]. Mit einem Hochenergie-Mikropulser (FDA-5-100 A, Xenon Corp.) wurden 2 Blitzlampen gesteuert. Das Meßlicht kam von einer Halogenlampe (Osram, 24 V, 150 W), trat durch

* Sonderdruckerfordernungen an Dr. Gerhard Stärk.

einen Jarell-Ash Gittermonochromator und wurde mit einem Photomultiplier (RCA 1 P 28) gemessen. Die Signale wurden von einem Transient Recorder (Datalab DL 905) gespeichert und von einem Servogor-Kompensationsschreiber (RE 511) aufgezeichnet. Die Meßzelle war von einem Mantelgefäß umgeben, das 0,4 M KNO₃-Lösung enthielt, um Licht unterhalb von 315 nm auszuschließen. Das Streulicht des Blitzes war in 0,4 msec praktisch verschwunden.

Bestrahlung

10^{-3} – 10^{-4} molare Lösungen der zu untersuchenden Substanz wurden in dem zu verwendenden Lösungsmittel bei Zimmertemperatur unter Durchleiten von mit Lösungsmittel gesättigtem O₂ oder N₂ mit einer Hg-Hochdrucklampe (HBO 200) bestrahlt. Eine Glasoptik fokussierte die Strahlen auf das zylindrische Reaktionsgefäß. Zur Wärmeabsorption diente eine vorgeschaltete 5 cm lange Küvette aus Normalglas, die von Leitungswasser durchströmt wurde. Durch die Verwendung von Bleiglas (Linsen) und Normalglas („Limeglass“) [5] hatte das wirksame Licht Wellenlängen von mehr als 320 nm. Mit Verlauffiltern (Schott, Mainz) konnten andere Wellenlängenbereiche ($\lambda > 360$ nm, $\lambda > 418$ nm, $\lambda > 515$ nm) begrenzt werden.

Die absorbierte Lichtmenge wurde durch K-Ferrioxalat-Actinometrie [5] ermittelt; sie betrug:

$$I_{\text{abs.}}(\lambda > 320 \text{ nm}) = \alpha \times 1,6 \times 10^{-3} \text{ Einstein/min}$$

$$I_{\text{abs.}}(\lambda > 360 \text{ nm}) = \alpha \times 1,1 \times 10^{-3} \text{ Einstein/min}$$

(α = Absorptionskoeffizient der Lösung).

Chemilumineszenz-Apparatur

Der größte Teil der Messungen wurde mit einem CL-Gerät der Fa. Packard (Picolite 6100) durchgeführt. Das Meßvolumen betrug 0,2 ml, wobei 0,1 ml einer 0,1 M-Lösung von Piperidin in Dimethylsulfoxid vorgelegt wurde und 0,1 ml der zu analysierenden Lösung, meist in Aceton, mit einer Injektionsspritze (Hamilton) zugegeben wurde. Das Photonen-zählgerät lieferte die in einem bestimmten Zeitabschnitt emittierte Lichtmenge (z. B. counts/min); gleichzeitig wurde der zeitliche Verlauf der Lichtemission von einem mV-Schreiber aufgezeichnet. Die Eichung der Apparatur wurde mit dem System Luminol-H₂O₂-Haemin nach Seliger [7] vorgenommen. Danach entsprachen 1 count $2,34 \times 10^{-19}$ Einstein des Wellenlängenbereichs des „Luminol-Systems“.

Da diese Apparatur nur Messungen bis etwa 40 °C erlaubte, wurden einige Messungen in einem selbst konstruierten Gerät [8] vorgenommen, dessen Meßgefäß durch einen Wassermantel temperiert werden

konnte; Begasung mit O₂ oder N₂ war möglich. Auch konnten Lösungen, deren Photo-CL gemessen werden sollte, außerhalb der Meßzelle belichtet und dann schnell (0,1 sec) in diese eingesaugt werden.

Iodometrische Peroxidbestimmung

10 ml einer Mischung von 90 Vol.% Ethanol, 5 Vol.% H₂SO₄ und 5 Vol.% H₂O wurden mit 0,5 ml einer gesättigten wässrigen KI-Lösung vermischt und kurz darauf die Probe zugegeben. Nach 30 min wurde mit 0,01 N Na-Thiosulfat unter Zusatz von Stärkelösung titriert. Parallel zu jeder Probe wurde ein Blindwert bestimmt. Mit $1-5 \times 10^{-4}$ mol je Probe wurden gute Ergebnisse erzielt (Standard: Dibenzoylperoxid).

Chemikalien

Folgende Substanzen wurden aus Handelspräparaten umkristallisiert: Anthracen-9-carboxaldehyd, Anthrachinon, Benzophenon, Benzantrhon, Benzfluoren, 1,2-Benzanthracen, Fluoranthren, Chrysen, Fluoren, Dimethylfluoren, 1,8-Naphthalindicarbonsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid. Durch Sublimation wurden gereinigt: Anthracen; durch Destillation: Acetophenon Benzaldehyd; durch Zonenschmelzen: Pyren, Perylen, Benzo(a)-pyren.

Handelspräparate waren: Aesculetin, Coumarin, Umbelliferon, *o*-Phenanthrenchinon, 1,2- und 1,4-Naphthochinon, 1,2-Naphthohydrochinon (pur., sämtlich von der Fa. FLUKA), 1,8-Naphthalindicarbonsäureimid (F.P. 299/300, EGA), Phenylacetaldehyd (95–98%, EGA), Piperidin (p.A., Merck), Dibenzoylperoxid (20% H₂O, Merck) 1-Oxo-6,7-phenalendicarbonsäureanhydrid wurde nach der Vorschrift von Fatiadi [9] dargestellt, Fp. 275 °C. Lösungsmittel waren: Aceton, 2-Propanol, Tetrachlorkohlenstoff (Uvasol, Merck) Dimethylsulfoxid (p.A., Merck).

Ergebnisse und Diskussion

Chemilumineszenz durch Photooxidation

Belichtet man eine 10^{-4} molare Lösung von Perylen in CCl₄ 30 min unter Durchleiten von O₂ mit einer Hg-Lampe unter Verwendung eines Kantenfilters ($\lambda > 360$ nm) und läßt die Lösung danach schnell (0,1 sec) in eine CL-Meßapparatur [8] einlaufen, beobachtet man eine CL, die in etwa 20 sec auf 10% ihres Anfangswertes abklingt. Beläßt man diese Lösung im Dunkeln und fügt dann geringe Mengen einer Base (Triethylamin, Piperidin) hinzu, entwickelt sich erneut CL mit einer Abklingdauer von mehre-

ren Minuten. Der Ablauf eines solchen Versuchs ist in Abb. 1 dargestellt. Zwei Spezies müssen sich bei der Photooxidation gebildet haben, eine, die spontan nach der Belichtung und eine andere, die erst nach Zusatz von Basen CL entwickelt. Diese letztere Spezies muß eine beständige Verbindung sein. Die nun im folgenden mitgeteilten Ergebnisse beziehen sich ausschließlich auf die von ihr verursachten CL.

Eine Reihe von PAK, in verschiedenen Lösungsmitteln gelöst, wurden unter O₂-Begasung bei Normaltemperatur mit der im experimentellen Teil beschriebenen Vorrichtung belichtet. Zur Bestimmung der CL wurden dem Reaktionsgefäß in 10-minütigem Abstand Proben von 0,1 ml entnommen und dem Picolite-Meßgerät zugeführt. Nicht in allen Fällen zeigte sich eine stetige Zunahme der CL-Aktivität mit der Belichtungszeit, mitunter traten Maxima auf, meistens strebte das System einem Plateau zu. Als repräsentativ wurden daher die Werte mit größter Aktivität angesehen.

Tab. I zeigt eine Zusammenstellung der mit den angeführten Substanzen erhaltenen Ergebnisse. Als

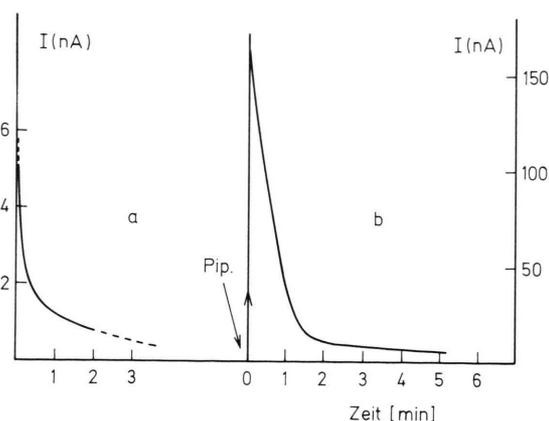


Abb. 1. Chemilumineszenzintensität (in nA des Photomultiplierstroms) von 30 min bestrahltem Perylen ($1,10^{-4}$ M in CCl₄, O₂-Sättigung, $\lambda > 360$ nm) in Abhängigkeit von der Zeit.

Kurve A, linker Maßstab: CL-Intensität ca. 0,2 s nach Beendigung der Bestrahlung (vgl. Text), Kurve B, rechter Maßstab: CL-Intensität 30 min nach Bestrahlungsende nach Zugabe (Pfeil) von 3×10^{-4} mol Piperidin. Lösungsvolumen 3 ml. Apparatur nach Stauff und Bergmann [8].

Tab. I. Chemilumineszenz von photo-oxidierten aromatischen Kohlenwasserstoffen.

Versuch Nr.	Substanz	$\lambda >$	Lösungsmittel	Konz. mM	CL (10 ⁵ counts/2 min)	χ (10 ⁻⁵ Einstein/mol (2 min))
1	Anthracen	320	CCl ₄	0,5	3,4	0,16
2	9,10-Diphenylanthracen	360	CCl ₄	0,5	5,0	0,23
3	1,2-Benzanthracen	320	CCl ₄	0,5	5,7	0,25
4	Fluoranthren	320	CCl ₄	0,5	22,5	1,1
5	Chrysen	320	CCl ₄	0,5	11	0,51
6	Pyren	320	CCl ₄	0,5	39	1,8
7	Pyren	320	Aceton	0,5	2,8	0,13
8	Pyren + 0,5 mM Benzfluorenon	320	Aceton	0,5	16,4	0,77
9	Benzfluorenon	320	Aceton	0,5	0,17	0,0078
10	Benzo(a)pyren	360	CCl ₄	0,5	62	2,9
11	Benzo(a)pyren	360	Benzol	0,2	0,5	0,059
12	Benzo(a)pyren + 0,2 mM Dibenzoylperoxid	360	Benzol	0,2	11	1,3
13	Perylen	360	CCl ₄	0,2	56	6,9
14	Perylen	418	Benzol	0,2	0,4	0,047
15	Perylen + 0,2 mM Dibenzoylperoxid	418	Benzol	0,2	9,2	1,1
16	Perylen + Methylenblau	515	Benzol	0,2	0,08	0,0094
17		320	Benzol	0,2	0,6	0,07
18	Perylen + 0,2 mM Benzaldehyd	320	Benzol	0,2	8	0,96
19	Benzaldehyd	320	Benzol	0,2	0,05	0,0058
20	Benzaldehyd, nach Bestrahlung des Benzaldehyds 0,2 mM Perylen zugesetzt	320	Benzol	0,2	7,5	0,90
21	–	320	CCl ₄	–	0,11	$1,1 \times 10^{-5}$
22	–	320	Aceton	–	0,07	7×10^{-6}
23	–	320	Benzol	–	0,05	5×10^{-6}

direkt ablesbare Meßwerte sind die in 2 min aufgelaufenen Photonenanzahlungen („counts“) angegeben. Um Vergleiche zwischen den untersuchten Substanzen anstellen zu können, wurde eine CL-Ausbeute, die sich auf die Menge (mol) der *eingesetzten* Substanz bezieht, in der letzten Kolumne angegeben. Es ist

$$\chi = \frac{(\text{counts}/2 \text{ min}) \times 2,34 \times 10^{-19}}{c(\text{mol/l}) \times \text{Probevol.} (= 10^{-4} \text{ l})} \text{ Einstein}/(\text{mol} \times 2 \text{ min})$$

(χ ist nicht mit einer Quantenausbeute zu verwechseln, die sich auf die in 2 min *umgesetzte* Menge der Substanz bezieht!)

Ein Vergleich der ebenfalls in Tab. I aufgeführten Blindwerte der Lösungsmittel (Vers. 21–23) mit Werten der belichteten Lösungen ergibt, daß letztere mindestens das 10-fache der Blindwerte betragen.

Eine gut meßbare CL wird von jedem der 8 untersuchten PAK nach Belichtung in CCl_4 entwickelt. Die χ -Werte hängen in 1. Näherung von der Zahl der aromatischen Ringe ab (Vers. 1–7, 10, 13).

Perylen und Benzo(a)pyren, in Benzol belichtet, ergeben eine vergleichsweise geringe Photo-CL (Vers. 12, 14); Zusatz von Dibenzoylperoxid läßt sie um mehr als den 20-fachen Wert ansteigen, obwohl dieses selbst nur eine geringe CL verursacht (Vers. 12, 15).

Belichtung von Perylen in Aceton (oder Benzol) bei $\lambda > 515 \text{ nm}$ in Gegenwart von Methylenblau, bei der Singulett- O_2 entsteht und Endoperoxide des Perylens gebildet werden können, führte nach Entfernung des Methylenblaus mit Aktivkohle nur zu sehr geringer CL-Aktivität (Vers. 16). Wie eine nachfolgende Belichtung unter N_2 dann zu einer höheren Aktivität führt, wird bei den Photoreduktions-Versuchen (s. w. u.) behandelt (Vers. Nr. 27, Tab. II).

Eine Initiierung der Photo-CL von Pyren konnte auch durch Zusatz von Benzfluorenol erreicht werden. Die Versuche Nr. 7 und 8 zeigen, daß das letztere den χ -Wert des Pyrens auf etwa das 6-fache steigert, obwohl Benzfluorenol selbst nur sehr wenig Photo-CL produziert (Vers. 9).

Ein Sonderfall ist Benzaldehyd. Die Steigerung

Tab. II. Chemilumineszenz von photo-reduzierten aromatischen Carbonylverbindungen.

Versuch Nr.	Substanz	$\lambda >$	Lösungsmittel	Konz. mM	Zeit	CL (10^5 counts/ 2 min)	χ (10^{-5} Einstein/mol (2 min))
1	Acetophenon	320	–	pur.	30	5	0,0014
2	Benzophenon	320	Aceton	10	60	2	0,0046
3	Fluorenol	320	Hexan	0,6	60	2	0,078
4	Fluorenol	320	2-Propanol	5	30	1,6	0,0075
5	1,8-Dimethylfluorenol	320	2-Propanol	5	30	0	0
6	Benzanthron	360	2-Propanol	1	15	6	0,14
7	Benzanthron	320	Aceton	0,5	15	12	0,56
8	Benzfluorenol	320	Aceton	0,5	20	3,8	0,78
9	Benzaldehyd	320	Aceton	10	30	0,1	0,00023
10	Diphenylacetaldehyd	320	Aceton	10	30	12	0,028
11	Anthracen-9-carboxaldehyd	320	2-Propanol	1	30	33	0,77
12	Anthrachinon	320	Aceton	0,19	20	0,5	0,061
13	1,4-Naphthochinon	320	Aceton	0,5	30	3,7	0,17
14	1,2-Naphthochinon	320	Aceton	0,25	30	14,6	1,34
15	<i>o</i> -Phenanthrenchinon	320	Aceton	0,5	30	11	0,51
16	Phthalsäureanhydrid	320	Aceton	1	30	0	0
17	1,8-Naphthalindicarbonsäureanhydrid	320	Aceton	0,067	10	3,5	1,2
18	1,8-Naphthalindicarbonsäureanhydrid	320	CCl_4	0,067	30	0	0
19	1-Oxo-6,7-Phenalendicarbonsäureanhydrid	320	Aceton	0,16	10	25	3,6
20	Cumarin	320	Aceton	1	20	34	0,8
21	Cumarin-7-hydroxy	320	Aceton	1	20	140	3,3
22	Cumarin-6,7-dihydroxy	320	Aceton	1	20	230	5,4
23	Anthracen-9,10-endoperoxid	320	Aceton	0,5	30	6	0,28
24	N-Methylacridon	320	Aceton	0,24	30	26,7	2,6
25	1,8-Naphthalindicarbonsäureimid	320	Aceton	0,1	10	35	8,2
26	2-Nitropyren	320	Aceton	0,1	10	19,2	4,5
27	oxid. Perylen aus Vers. Nr. 13 (Tab. I)	320	Aceton	0,2	10	2,8	0,35

der χ -Werte des Perylen in Benzol von 0,07 (Vers. 17) auf 0,96 in Gegenwart von Benzaldehyd (Vers. 18) beruht auf der bekannten Bildung von Benzopersäure bei dessen Belichtung unter O_2 , denn Zusatz von belichtetem Benzaldehyd zur unbehandelten Perylenlösung verursacht etwa die gleiche CL-Aktivität von $\chi = 0,90$ (Vers. 20), während belichteter Benzaldehyd selbst praktisch inaktiv ist (Vers. 19).

Generell ist festzustellen, daß eine stärkere Photo-CL nur auftritt, wenn das Lösungsmedium in der Lage ist, als e-Acceptor zu wirken. Während CCl_4 bei Belichtung Cl-Radikale abspaltet, die Elektronen unter Bildung von Cl-Ionen aufnehmen [9], ist Benzol dazu nicht in der Lage; hier bedarf es des Zusatzes eines e-Acceptors wie Dibenzoylperoxid oder einer Carbonylverbindung, die beim Belichten in einen angeregten Triplettzustand übergehen kann und dann ebenfalls Elektronen aufnehmen kann. So ist zu vermuten, daß der Primärschritt der Photooxidation, die zur Bildung CL-aktiver Produkte führt, in der Abgabe eines Elektrons besteht. Die im folgenden beschriebenen Blitz-Versuche machen dies sehr wahrscheinlich.

Primärschritt der Photooxidation

Einige PAK (s. u.) wurden mit einer Flash-Photolyse-Apparatur belichtet. Durch den Blitz ($\tau < 40 \mu\text{sec}$) erzeugte Triplettzustände der PAK konnten nicht verfolgt werden, da deren Lebensdauer kleiner war als die Abklingdauer des Blitzes, außerdem dürften sie durch anwesenden O_2 gelöscht worden sein. Es wurden Lösungen in reinem Benzol, CCl_4 und Benzol unter Zusatz von Dibenzoylperoxid untersucht.

Die vom Transientrecorder im msec-Bereich aufgezeichnete Änderung der Lichtabsorption bei fest eingestellten Wellenlängen des Dauerlichts zeigen An- oder Abwesenheit besonderer in diesem Bereich absorbierender Spezies an. In Benzollösung wurden bei keinem der untersuchten PAK kurzlebige Spezies festgelegt. Erst bei Abwesenheit von Dibenzoylperoxid zeigten sich 2 Produkte verschiedener Lebensdauer, eines von 30–60 msec und eines von > 200 msec. Die gleichen Verhältnisse herrschten in Lösungen von CCl_4 . Zur Identifikation der kurzlebigen Spezies wurden Aufnahmen bei verschiedenen Wellenlängen gemacht. Die dabei gewonnenen Spektren entsprachen den Radikalkationen der

PAK, wie ein Vergleich ihrer Maxima mit den von Shida und Iwata [10] gemessenen ergibt:

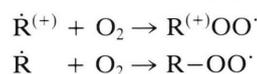
		Literatur:
Naphthalin	400 nm	394 nm
Perylen	520 nm	513 nm
Benzo(a)pyren	550 nm	555 nm

Die Bedingungen, unter denen Radikalkationen entstehen, sind somit die gleichen wie die, unter denen Photo-CL auftritt.

Die Abklingkinetik der kurzlebigen Radikale gehorcht streng einer Reaktion 1. Ordnung. Wie diese aussieht, kann zunächst nicht gesagt werden: Es kann eine Rekombination des Radikalkations mit seinem Gegenion (Cl^- , CH_3COO^-) im Reaktionskäfig oder eine Reaktion mit dem überschüssigen O_2 sein (Pseudo 1. Ordnung). Unbekannt ist auch, zu welcher Art die beobachteten langlebigen Spezies gehören.

Sekundärschritt der Photooxidation

Der 2. Schritt der zu CL-aktiven Produkten führenden Photooxidation von PAK dürfte in der Bildung von Peroxiradikalen zur Zeit unbekannter Struktur zu suchen sein [6].

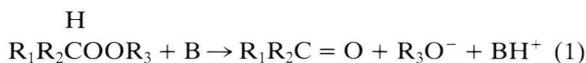


Nun ist allgemein bekannt, daß Peroxiradikale auf verschiedene Weise Peroxide bilden können [11], so durch Rekombination und O_2 -Abspaltung, was zu Diperoxiden, oder durch H-Abstraktion von anderen H-haltigen Molekülen, was zu Hydroxyperoxiden führt.

Deshalb wurde versucht, bei einem Teil der photooxidierten PAK Peroxide durch die Freisetzung von Iod aus saurer KI-Lösung nachzuweisen. In jedem Fall wurde Iodausscheidung beobachtet, doch stellte sich bei der Titration mit Thiosulfat heraus, daß sie weitaus größer war als die Menge, die einem Äquivalent Peroxid pro Äquivalent PAK entsprach. Dies fand seine Erklärung bei der Auswertung zweier Versuche, bei denen photooxidierte Lösungen von Perylen und Benzo(a)pyren in CCl_4 einer hochdruckflüssigkeitschromatographischen Auftrennung mit CH_2Cl_2 unterworfen wurden. Von 31 beim Perylen erhaltenen Fraktionen waren 5, bei 35 Fraktionen des Benzo(a)pyrens waren 4 CL-aktiv. Dies

beweist, daß die PAK bei der Photooxidation zu einer größeren Zahl von Bruchstücken fragmentiert werden können, von denen ein Teil auch CL-aktiv ist. Insgesamt müssen pro Molekül PAK mehrerer Moleküle O₂ aufgenommen worden sein.

Die nach der Belichtung von PAK in Gegenwart von O₂ und e-Acceptoren entstehenden Produkte, die bei Basenzusatz CL entwickeln, dürften somit aus einer Vielzahl von Peroxiden bestehen. Unter ihnen müssen sich auch solche befinden, die am C-Atom, das auch die Peroxygruppe bindet, mindestens ein freies H-Atom besitzen und durch Basen nach folgendem von Kornblum und Delamare [12] angegebenen Mechanismus zersetzt werden können:



Diese Peroxide entwickeln in nichtwässrigen Lösungsmitteln bei Basenzusatz CL, die für diese Verbindungsklasse typisch zu sein scheint [13].

Bildung von Endoperoxiden der PAK

Bei einigen PAK wurde beobachtet, daß CL-aktive Produkte entstehen, wenn sie in H-haltigen Lösungsmitteln auch in Abwesenheit von e-Acceptoren photooxidiert werden. Beim Beblitzen solcher Systeme konnten hingegen keine kurzlebigen Spezies (Radikale) festgestellt werden. Naheliegend ist, daß sich in solchen Fällen Singulett-Sauerstoff bildet, der mit dem PAK ein Endoperoxid durch 1,4-Addition bildet. Zu klären bliebe, ob solche Endoperoxide auch durch Basen induzierte CL verursachen können. (Daß bei ihrem thermischen Zerfall bei höherer Temperatur CL entwickelt wird, ist bekannt [3].)

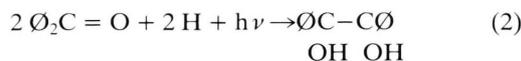
Für diese Prüfung wurde 9,10-Anthracenendoperoxid präparativ dargestellt und durch mehrfaches Umkristallisieren gereinigt. Es entwickelte *keine* CL. Belichtet man nun eine Lösung dieses Präparats in Aceton oder 2-Propanol mit Wellenlängen >320 nm unter Ausschluß von O₂, so wird die Lösung CL-aktiv (Vers. 23, Tab. II).

In ähnlicher Weise findet man bei der Belichtung von Perylen in benzolischer Lösung in Gegenwart von Methylenblau mit Wellenlängen >515 nm unter Durchleiten von O₂, anschließender Entfernung des Methylenblaus durch Aktivkohle und Umlösen in Aceton ein Produkt, das nur schwach CL-aktiv ist (Vers. 16, Tab. I). Erneute Belichtung ($\lambda > 320$ nm) unter N₂ führt zu merklich stärkerer CL-Aktivität (Vers. 27, Tab. II). Auch hier sollte sich zunächst

aus Singulett-O₂ und Perylen ein Endoperoxid gebildet haben, das erst durch erneute Belichtung unter O₂-Ausschluß in ein CL-aktives Produkt umgewandelt worden ist.

Chemilumineszenz durch Photoreduktion

Bekanntlich abstrahieren Carbonylverbindungen beim Belichten Wasserstoffatome entsprechend geeigneter Lösungsmittel wie z. B. 2-Propanol, Aceton usw. [5, 14]. Wegen des biradikalischen Charakters ihres angeregten Triplettzustands werden dabei meist Hydrole gebildet; es finden aber auch Dimerisierungen statt. So wird beispielsweise Benzpinakol gebildet [14], entsprechend



(Ø = Phenyl)

Solcherart belichtete Lösungen von Benzophenon müssen jedoch außer Benzhydrol und Benzpinakol noch andere Substanzen enthalten; denn sie entwickeln auf Zusatz einer Base, etwa eines sekundären Amins, erhebliche CL. Benzhydrol und Benzpinakol sind bei gleicher Behandlung CL-inaktiv. Die Bildung CL-aktiver Produkte – neben Hydrolen – bei der Belichtung aromatischer Carbonylverbindungen dürfte eine für diese Stoffgruppe typische Reaktion sein, wie sich aus Tab. II ergibt. Sie enthält die Ergebnisse von CL-Messungen bei Belichtungsversuchen unter N₂ mit einigen aromatischen Aldehyden, Ketonen, Chinonen, Dicarbonsäureanhydriden und Cumarinen. Das bereits oben erwähnte Anthracenendoperoxid und 2-Nitropyren sind ebenfalls aufgeführt, da sie sich beim Belichten ähnlich wie CO-Verbindungen verhalten.

Die Bildung CL-aktiver Produkte findet nur in Lösungsmitteln statt, deren Moleküle abstrahierbare H-Atome enthalten. Versuche mit CCl₄ als Lösungsmittel führten unter sonst gleichen Bedingungen (N₂-Atmosphäre) in keinem Fall zu CL-aktiven Substanzen (Vers. Nr. 18, Tab. II). Diese müssen somit durch eine Photoreduktion entstanden sein.

Die CL-Aktivität scheint im wesentlichen von der Lumineszenzfähigkeit der bei der Peroxidzersetzung entstandenen Produkte abhängig zu sein. Beispiele hierfür sind das Paar Fluorenon/N-Methylacridon (Vers. 3 und 4, Tab. II), bei dem die Lumineszenzfähigkeit mit Einführung des CH₃N-Restes zunimmt, die Cumarine (Vers. 20–22, Tab. II), die mit der

Zahl der eingeführten OH-Gruppen stärker fluoreszieren und das Paar Fluoren/Benzfluoren, wo die Erweiterung der Ringzahl der Moleküle ebenfalls die Fluoreszenz verstärkt (Vers. 3 und 8, Tab. II). Besondere Unterschiede zwischen aromatischen Aldehyden (Vers. 10 und 11) und Ketonen (Vers. 1–4, 6–8) lassen sich nicht erkennen, auch die Chinone zeigen keine Besonderheiten; bis auf Vers. 14 (Tab. II) übersteigen die χ -Werte nicht die Grenzen von 1×10^{-5} Einstein/mol (2 min). Erst die Säureanhydride (Vers. 17 und 19) und die Cumarine (Vers. 20–22) liegen oberhalb dieser Grenze.

Bei den Aldehyden fällt Benzaldehyd aus dem Rahmen, er ergibt bei der Photoreduktion praktisch keine CL (Vers. 9). Vermutlich wird er zu Benzoin umgesetzt, welches nicht CL-aktiv ist. Das ebenfalls inaktive 1,8-Dimethylfluoren (Vers. 5) könnte durch eine intermolekulare Reaktion der angeregten (biradikalischen) CO-Gruppe mit einer der benachbarten CH_3 -Gruppen zu einem Hydrol verändert werden.

Reines 1,4-Naphthohydrochinon erzeugt im luftgesättigten System DMSO-Piperidin erwartungsgemäß CL [15], doch ergibt sich eine Ausbeute von nur $0,014 \times 10^{-5}$ Einstein/mol \times (2 min) gegenüber $0,17 \times 10^{-5}$ E/mol \times (2 min) des belichteten 1,4-Naphthochinons (vgl. Vers. 13, Tab. II), also etwa 8%. Daraus ergibt sich, daß dessen CL nicht durch ein Hydrochinonderivat hervorgerufen wird. Versuche, die stark konzentrierte belichtete Lösung des Chinons auf Kieselgel zu chromatographieren und durch $\text{AgNO}_3\text{-NH}_3$ Hydrochinon nachzuweisen, fielen negativ aus.

Wegen des völlig gleichartigen Verhaltens der CL der photooxidierten PAK und deren photoreduzierten Carbonylverbindungen muß geschlossen werden, daß die CL in beiden Fällen von gleichartigen Spezies erzeugt wird. Es kann sich dabei nur um Peroxide des Typs (I) handeln, da auch die belichteten CO-Verbindungen aus saurer KI-Lösung I_2 freisetzen.

Die Parallelität des Verlaufs der CL-Aktivität und der Menge des iodometrisch bestimmbareren Peroxids einer Probe von 1,8-Naphthalindicarbonsäureanhydrid in Abhängigkeit von der Belichtungszeit zeigt Abb. 2. CL und Peroxidgehalt nehmen mit zunehmender Belichtungszeit den gleichen Verlauf. Die Kurvenverläufe zeigen zudem, daß die durch Licht gebildeten Peroxide durch Licht auch wieder zerstört werden können.

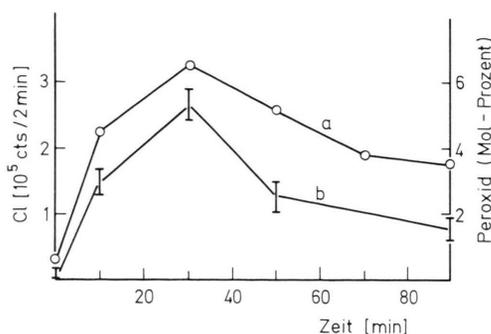
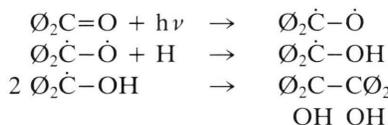
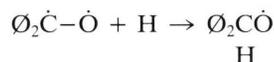


Abb. 2. 1,8-Naphthalindicarbonsäureanhydrid (0,5 M in Aceton), N_2 -Sättigung. Abhängigkeit der CL (counts/2 min, linker Maßstab, ausgezogene Kurve a) und des iodometrisch bestimmten Peroxidgehalts (Mol-%, rechter Maßstab, gestrichelte Kurve b) von der Bestrahlungsdauer ($\lambda > 320$ nm).

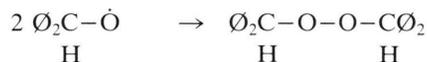
Die in Gl. (2) beschriebene Photo-Reaktion des Benzophenons ist wohl ein besonderer Fall der Reaktionsweise von CO-Gruppen im angeregten Triplettzustand, doch gibt er Aufschluß über den Reaktionsweg. Die hier beobachtete Dimerisierung zu Pinakol läßt auf mehrere Reaktionsstufen schließen [14]:



Wenn dies auch der Hauptweg der Reaktion ist, sollte in wenigen Fällen ein H-Atom statt an das O-Atom des Biradikals an dessen C-Atom angelagert werden



und eine Rekombination zu



stattfinden können. Solche sekundäre Diperoxide sind CL-aktiv, wie am Beispiel des Phenylethylperoximethyls nachgewiesen werden konnte [13].

Nicht auszuschließen ist die Beteiligung des Lösungsmittels. Da bei der H-Abstraktion Lösungsmittelradikale entstehen, die zur Reaktion mit den biradikalischen CO-Triplettzuständen fähig sind, könnten „gemischte“ Diperoxide entstehen. Beim Aceton könnte auch die Beteiligung seiner angeregten Triplettzustände in Betracht kommen [16].

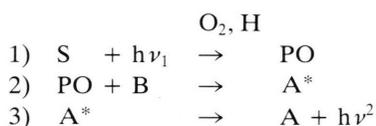
Eine Besonderheit scheinen die Photo-CL entwickelten Dicarbonsäureanhydride bzw. -imide zu sein. Die CL-Ausbeute dieser Verbindung ist hoch, die des 1,8-Naphthalindicarbonsäureimids erreicht den höchsten Wert aller untersuchten CO-Verbindungen. Im Gegensatz dazu ist Phthalsäureanhydrid (und -imid) völlig CL-inaktiv. Es wird bei Belichtung weitgehend in Phthalaldehydsäure umgewandelt.

Eine Abschätzung der Kinetik der CL-Abklingkurven ergab, daß Gl. (1) allenfalls als Darstellung der Bruttoreaktion in Frage kommt. Es ergab sich nämlich, daß $\int I/dt$, I_{\max} und dI/dt nicht der Konzentration c direkt proportional sind, sondern einem c^x , wobei x – je nach Konzentrationsbereich – Werte zwischen 0,5 und 1,5 annehmen kann. Es dürfte eine Kettenreaktion vorliegen, bei der eine Rekombination der Kettenträger die Reaktion beendet.

Erwähnenswert ist, daß Radikalfänger wie tri-*t*-Butylphenol den Reaktionsablauf nicht beeinflussen, während Wasser stark hemmt. Für präzisere Aussagen reicht jedoch das zur Zeit vorliegende experimentelle Material nicht aus.

Ursache des Auftretens von Basen-induzierter CL nach Photooxidation und Photoreduktion mehrkerniger aromatischer Verbindung ist die Bildung von primären oder sekundären Peroxiden (Formel 1); tertiäre Peroxide sind nicht CL-aktiv [13]. Peroxide sind Nebenprodukte der Photoreaktionen und fallen in nur geringer Ausbeute an. Von Hock und Mitarbeitern [4] wurden bei der Photooxidation des Fluorens weniger als 2% Hydroperoxid gefunden. Bei der Photoreduktion des 1,8-Naphthalindicarbonsäureanhydrids konnten maximal 5% Peroxid titriert werden.

Die zur CL führenden Schritte können wie folgt schematisiert werden:



(S = Ausgangssubstanz, PO = Peroxid, A* = elektronisch angeregtes Reaktionsprodukt, A = Reaktionsprodukt im Grundzustand, B = Base)

Für jeden der drei Schritte läßt sich ein Ausbeutefaktor definieren:

$$\varphi_1 = \frac{\text{PO}}{\text{S}} : \text{Ausbeute der Photoreaktion}$$

$$\varphi_2 = \frac{\text{A}^*}{\text{PO}} : \text{Ausbeute der CL-Reaktion}$$

$$\varphi_3 = \frac{I_{\text{em}}}{\text{PO}} : \text{Lumineszenzausbeute}$$

$$\chi = \varphi_1 \varphi_2 \varphi_3 \text{ (Einstein/S} \times (2 \text{ min)})$$

ist die CL-Ausbeute, die in den Tabellen aufgeführt ist. Präzise Angaben über die einzelnen Faktoren sind nicht möglich, doch erlaubt die Aufteilung einen Vergleich zwischen den maximal zu erwartenden und den beobachteten Effekten anzustellen.

Wird als Höchstgrenze der Ausbeute der Photoreduktion 5% angenommen, also $\varphi_1 = 5 \times 10^{-2}$ gesetzt, für φ_2 der maximal erreichte Wert der Luminol-CL-Reaktion verwendet [7], der 10^{-1} beträgt, sowie für φ_3 die Fluoreszenzausbeute = 1×10^{-1} der gleichen Reaktion verwendet, ergibt sich

$$\begin{array}{l} 5 \times 10^{-2} \times 1 \times 10^{-1} \times 1 \times 10^{-1} = \\ 5 \times 10^{-4} \text{ Einstein/mol (2 min)} \end{array}$$

Die höchsten beobachteten χ -Werte betragen mit $8,2 \times 10^{-5}$ nur 16,4% dieses Wertes. Im allgemeinen liegen sie zwischen 1 und 10%. Diese Abschätzung zeigt, daß die CL so gering gar nicht ist, obwohl sie häufig als „ultra schwach“ bezeichnet wird. Die schwächsten Effekte – mit etwa 0,1% der Luminol-CL – wie etwa beim Acetophenon rühren daher, daß diese Substanzen nicht fluoreszieren, sondern phosphoreszieren und durch Nebenreaktionen stark gelöscht werden.

Wie ein Vergleich der Tabn. I und II zeigt, sind die χ -Werte der Photo-Oxidation durchweg höher als die der Photoreduktion, was auf einer höheren Ausbeute an Peroxiden beruht, die vermutlich mit einer Aufspaltung der ursprünglichen Moleküle unter O₂-Aufnahme einhergeht. Dies bedarf noch einer eingehenden Klärung.

Ungeklärt bleibt auch der Mechanismus der CL-Entwicklung der Peroxide bei Basenzusatz. Hier kann erst eine gründliche Analyse der Kinetik der lichterzeugenden Reaktion helfen.

Die beobachteten Phänomene der Photo-CL können in der Analytik als Nachweismethode sehr kleiner Mengen von PAK und polyaromatischer Carbo-nylverbindungen dienen. Ihr Nachweis als Umweltschadstoffe, die bei vielen Arten von Verbrennungen als Neben- bzw. Begleitprodukte entstehen, gewinnt zunehmende Bedeutung. Geht man bei der hier beschriebenen Methodik von einem Blindwert des Lösungsmittels von 1×10^{-15} Einstein/(2 min) aus, so ist

der 2-fache Blindwert noch gut mit $\pm 10\%$ zu registrieren. Das bedeutet, daß eine Substanz mit einem χ -Wert von $\pm 1 \times 10^{-9}$ Einstein/mol \times (2 min) noch in Mengen von 1×10^{-6} mol/Probe nachweisbar ist. Die in den Tabellen aufgeführten Substanzen besitzen jedoch χ -Werte, die 10^3 – 10^4 -mal höher sind als der angenommene Wert von 1×10^9 , d. h. auch die Nachweisgrenze sinkt auf 10^{-7} bis 10^{-10} mol/Probe. Diese hohe Empfindlichkeit könnte in Kombination mit geeigneten Trennverfahren zu quantitativen Bestimmungsmethoden für polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe, deren Carbonylverbindungen und aus diesen photochemisch erzeugten peroxidischen Folgeprodukten ausgearbeitet werden.

Herrn Dr. Jay (Institut für Organische Chemie der TH Darmstadt) danken wir für die Reindarstellung von PAK durch Umkristallisieren, ebenso für die Reindarstellung des Anthracenendoperoxids. Herrn Dr. L. Putna (ehemals Institut für Biophysikalische Chemie, Frankfurt a. M.) danken wir für die Überlassung zonengeschmolzener Präparate sowie für die Messungen mit der Flash-Photolyse-Apparatur. Herrn Dr. S. Roumeliotis (Institut für analytische Chemie der Universität Mainz) danken wir für die HPLC-Chromatographie von Photoprodukten. Prof. Mühlberg, Fachgebiet Verbrennungskraftmaschinen der TH Darmstadt danken wir für die Möglichkeit, im Labor seines Instituts zu arbeiten und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung.

-
- [1] A. N. Krasnovsky, Photochem. Photobiol. **29**, 29 (1979).
[2] J. Stauff, Ber. Bunsenges. **68**, 773 (1964).
[3] K.-D. Gundermann, Chemilumineszenz Organischer Verbindungen, Springer, Heidelberg 1968.
[4] H. Hock, Sh. Lang und G. Knauel, Chem. Ber. **83**, 227 (1950).
[5] St. L. Murov, Handbook of Photochemistry, M. Dekker, New York 1973.
[6] H. Bauer, Dissertation, Frankfurt a. Main 1977; L. Putna, G. Reske und H. Schmidt, Photochem. Photobiol. **30**, 723 (1979).
[7] J. Lee und H. H. Seliger, Photochem. Photobiol. **4**, 1015 (1965).
[8] J. Stauff und U. Bergmann, Z. Phys. Chem. N. F. **78**, 263 (1972).
[9] K. Pfordte, J. Prakt. Chemie [4] **5**, 196 (1957).
[10] T. Shida und S. Iwata, J. Am. Chem. Soc. **95**, 3473 (1973).
[11] J. A. Howard, in S. Patai (ed.): The Chemistry of Peroxides, p. 247 ff., J. Wiley + Sons, New York 1983.
[12] N. Kornblum und H. E. DeLaMare, J. Am. Chem. Soc. **73**, 880 (1951).
[13] G. Stärk, D. Überschar und J. Schauff, Erdöl und Kohle, 1986, im Druck.
[14] N. Turro, Molecular Photochemistry, W. H. Benjamin, New York 1965.
[15] J. Stauff und P. Bartolmes, Angew. Chem. **82**, 321 (1970).
[16] W. Paul, Photochem. Photobiol. **11**, 454 (1972).