

Ursachen der Eigenschaften von Farbstoffen als Faserschädiger und -nichtschrädiger. Modellvorstellungen zur Primärreaktion

Von F. DÖRR

Physikalisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule München

Zusammenfassung

Das unterschiedliche photochemische Verhalten verschiedener Anthrachinonfarbstoffe wird auf die konstitutionsabhängige energetische Lage von Zuständen, in denen ein sogenanntes einsames Elektron am Sauerstoff angeregt ist, gegenüber dem niedersten Triplettzustand der π -Elektronen zurückgeführt. Das O-Radikal wirkt stark dehydrierend, der Triplettzustand der π -Elektronen lagert O_2 an und überträgt es auf die Umgebung. Der Einfluß von Substituenten auf die Termlage wird qualitativ erklärt.

Das Symposium über Photochemie in bezug auf Textilien faßte 1949 die damaligen Kenntnisse auf diesem Gebiet zusammen¹. BOWEN² gab dort eine Übersicht über die möglichen Photoreaktionen von Farbstoffen. Inzwischen wurden viele neue Erkenntnisse gewonnen, die es ermöglichen, sich für einzelne, besonders wichtige Vorgänge eine Modellvorstellung zu machen.

¹ Symposium on Photochemistry in Relation to Textiles, *J. Soc. Dyers Colourists* 65 (1949) 585-788. ² E. J. BOWEN, *ibid.* 613.

Allgemeines über die Elektronenkonfiguration farbiger Substanzen

Alle Farbstoffe enthalten sogenannte π -Elektronen, die sich oberhalb und unterhalb der Molekelebene aufhalten, sich leicht über größere Teile der Molekel bewegen können und untereinander starke Wechselwirkung haben. Dazu kommen «einsame» oder nichtbindende n -Elektronen, die an den Heteroatomen lokalisiert sind und mit den π -Elektronen nur sehr geringe Wechselwirkung zeigen, weil sie ihre größte Dichte in der Molekelebene haben und ihre Ladungswolken deshalb mit denen der π -Elektronen nur wenig überlappen. Die leichte Anregbarkeit dieser π - und n -Elektronen ist die Ursache für die Farbigekeit einer organischen Verbindung.

Photoreaktionen gehen von einem angeregten Elektronenzustand der Molekel aus, der durch Absorption eines Lichtquants erreicht wird. Für den Mechanismus der Reaktion sind der Energieinhalt $E = h\nu$ dieses Zustandes, seine Lebensdauer τ und die für ihn charakteristische Ladungsverteilung in der Molekel bestimmend. Zustände mit paarweise abgesättigten Elektronenspins heißen Singulett (S), solche mit zwei gleichgerichteten Spins Triplett (T). Für die durch langwelliges (sichtbares) Licht anregbaren niedersten Elektronenzustände einer einfachen Molekel mit π - und n -Elektronen ergeben sich so schematisch folgende Elektronenkonfigurationen in der Schreibweise der «Einelektronenbahnen» (Abb. 1):

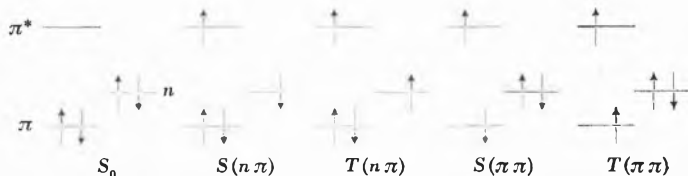


Abb. 1. Besetzungsschema für die untersten Elektronenzustände

Dabei bedeuten: $\uparrow\downarrow$ Elektronen mit Spin, S_0 Singulett-Grundzustand, π^* niederste leere π -Bahn, $S(n\pi)$ niederster S -Zustand mit einem angeregten n -Elektron, $S(\pi\pi)$ niederster angeregter S -Zustand der π -Elektronen und $T(n\pi)$ bzw. $T(\pi\pi)$ die zugehörigen Triplett-zustände.

Die Absorptionsbanden der π -Elektronen ($\pi \rightarrow \pi^*$ -Banden) sind etwa 10^3 mal so intensiv wie die der n -Elektronen ($n \rightarrow \pi^*$ -Banden). Die relative Lage der Niveaus n und π hängt stark von der Konstitution der Molekel ab. Dies soll am Beispiel der Ketone näher erläutert werden, da die meisten Faserschädiger zu den Anthrachinonfarbstoffen gehören.

Die unteren Elektronenzustände einfacher Ketone

Beim Formaldehyd entspricht die Energie zur Anregung der Konfiguration $S(n\pi)$ der thermochemischen Trennungsenergie der CO- π -Bindung: $h\nu(n\pi) \approx 80$ kcal/

Mol³. Die angeregte Molekel ist am C etwas geknickt⁴. Diese Verhältnisse sind in Abb. 2a bis c modellmäßig veranschaulicht⁵.

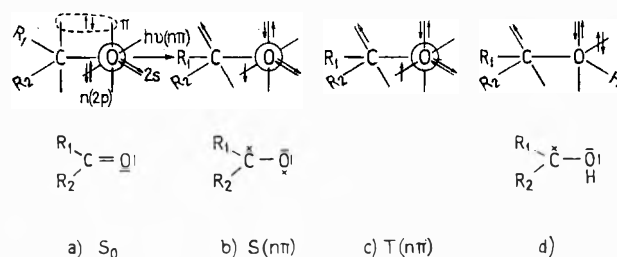


Abb. 2. Modell für $n \rightarrow \pi^*$ -Anregung und Photoreaktion der Keto-gruppe

Einen Hinweis, wie dieses Modell zu modifizieren ist, wenn R_1 und R_2 π -Elektronen tragen, die mit dem radikalen π -Elektron am Keto-C in Wechselwirkung treten (und eventuell auf die n -Elektronen einen induktiven Einfluß ausüben), gibt uns die Abb. 3, in der Absorptions- und Lumineszenzspektren alkoholischer Lösun-

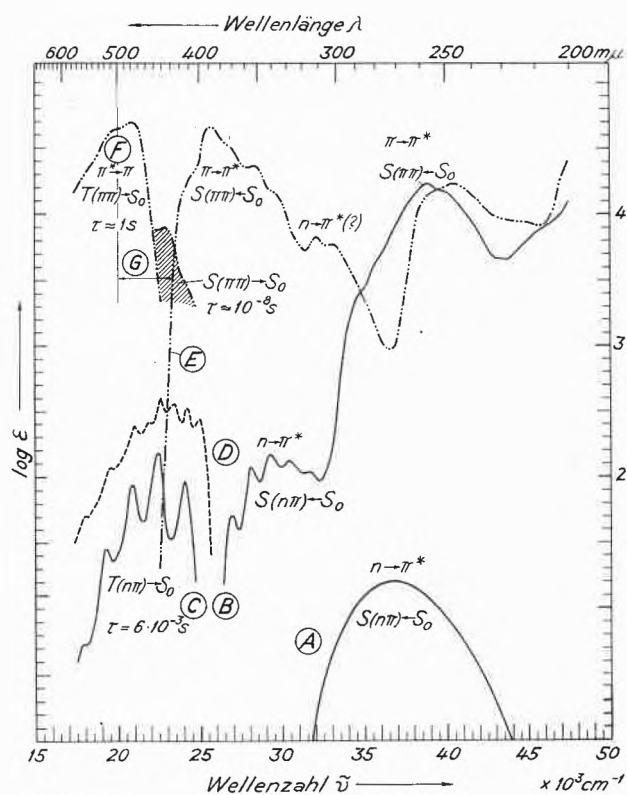


Abb. 3. Absorptionsspektren in Alkohol: A Aceton, 300°K; B Benzophenon, 100°K; E Michlers Keton 100°K; Lumineszenzspektren bei 100°K: C Benzophenon in absolutem Alkohol; D wie C + 10% W.; G, F Michlers Keton i. A. I = Abklingzeit

³ D. BRÜCK und G. SCHEIBE, Z. Elektrochem. 61 (1957) 901.

⁴ A. D. COHEN und C. REID, J. Chem. Physics 24 (1956) 85. G. W. ROBINSON, Canad. J. Physics 34 (1956) 699. J. C. D. BRAND, J. Chem. Soc. [London] 1956, 858.

⁵ F. DÖRR, Z. Elektrochem. 64 (1960) 580.

gen von Aceton (I), Benzophenon (II) und 4,4'-Dimethylaminobenzophenon (III) dargestellt sind. Die Abklingzeiten τ der Lumineszenz wurden mittels einer Phosphoroskopscheibe abgeschätzt.

Sehr ähnlich wie in Michlers Keton (III) liegen die Verhältnisse bei Dibenzalaceton und anderen Ketonen mit größeren Substituenten R_1, R_2 . Aus diesen Spektren ist zu ersehen: Ketone, bei denen die schwache $n \rightarrow \pi^*$ -Bande die längstwellige Absorptionsbande ist, emittieren aus dem Zustand $T(n\pi)$, der eine Lebensdauer von 10^{-3} bis 10^{-2} s hat. Das Lumineszenzspektrum zeigt die charakteristische C-O-Schwingungsfrequenz bei etwa 1660 cm^{-1} . Die Wechselwirkung mit Wasser (über H-Brücken) macht sich im zusätzlichen Auftreten eines Emissionssystems bemerkbar, das bei gleicher Feinstruktur etwa 800 cm^{-1} kürzerwellig liegt. Bei Vergrößerung des π -Elektronensystems bleibt die $n \rightarrow \pi^*$ -Bande praktisch stehen; die intensive $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande rückt nach langen Wellen. Wenn sie die $n\pi^*$ -Bande überholt hat, beobachtet man kurzlebige Fluoreszenz aus $S(\pi\pi)$ und langlebige Phosphoreszenz aus $T(\pi\pi)$; die Schwingungsstruktur der Lumineszenz weist auf C-C-Schwingungen hin (1200 cm^{-1}). Im Termeschema Abb. 4 sind die beobachteten Zustände eingetragen (nicht streng maßstäblich). Stark polare Lösungsmittel, ebenso wie Substituenten mit induktiver Wirkung verschieben $S(n\pi)$ etwas nach höherer Energie. Eine zusammenfassende Darstellung der $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge gab SIDMAN⁶.

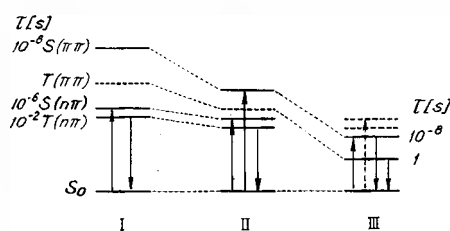
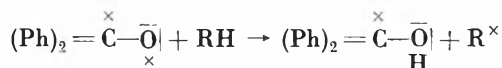


Abb. 4. Schematische Termkarten

Das photochemische Verhalten einfacherer Ketone

Über die Photochemie von Benzophenon ist seit langem folgendes bekannt^{7, 8}: Nach Anregung des Zustandes $S(n\pi)$ ist Benzophenon fähig, H-haltigen Lösungsmitteln H-Atome zu entreißen:



Dabei werden die Elektronen am Sauerstoff umgeordnet (in Richtung auf die Hybridisierung sp^3), wie in Abb. 2d angedeutet ist. In flüssiger Lösung ist die Ausbeute dieser Reaktion groß, in eingefrorener Lösung

dagegen sehr klein; es ist noch nicht geklärt, ob sie einer Aktivierungsenergie bedarf oder ob es eine Rückreaktion gibt, wenn die gebildeten Radikale nicht auseinander diffundieren können. Das «Kohlenstoffradikal» $(\text{Ph})_2 = \text{C}-\text{OH}$ hat eine relativ große Lebensdauer; es reagiert leichter mit einem zweiten zu Benzpinakon als mit dem Lösungsmittel⁹. Das bedeutet: Für die Dehydrierung des Lösungsmittels ist das radikale Elektron am O («Sauerstoffradikal») notwendig. Die relativ große Lebensdauer der energetisch nahe beieinanderliegenden Zustände $S(n\pi)$ und $T(n\pi)$ erhöht die Reaktionswahrscheinlichkeit. Im Michlers Keton werden diese $n\pi$ -Zustände aber offenbar sehr rasch desaktiviert, weil auch bei kurzweiliger Anregung sofort die Fluoreszenz aus $S(\pi\pi)$ auftritt.

Analoge Mechanismen im Anthrachinon

Wie weit lassen sich diese Vorstellungen nun auf Anthrachinonfarbstoffe übertragen? Auch Anthrachinon und seine kurzweilig absorbierenden (d. h. gelben bis roten) Derivate oxydieren im Licht Alkohol mit einer Quantenausbeute ≈ 1 , also ohne Radikalketten auszulösen^{10, 11}. Durch die Lichtabsorption entsteht ein Diradikal¹²⁻¹⁴, das entweder einem geeigneten Substrat (Cellulose) ein H-Atom entreißt oder in Gegenwart von Wasser einem Hydroxylion ein Elektron¹⁵. Die Folge ist die direkte oder indirekte (über diffundierendes H_2O_2) Oxydation der Cellulose. Das entstandene Semichinon-Kohlenstoffradikal, nicht aber das primäre Diradikal, reagiert mit O_2 der Luft¹³. Dafür spricht auch die folgende Beobachtung: Anthrachinon in wasserhaltigem Äthanol zeigt bei Erregung mit UV zunächst blaue Lumineszenz mit einer Abklingdauer $\tau \approx 10^{-2}$ s (bei tiefer Temperatur) und C-O-Schwingungsquanten. Während der Belichtung der Lösung entsteht ein gelbes Photoprodukt mit langwelliger Fluoreszenz, das beim Schütteln, vermutlich durch Reaktion mit O_2 , momentan verschwindet. Mit thermischen Daten läßt sich abschätzen⁵, daß im Semichinon die Aufspaltung der zweiten Keto- π -Bindung nur mehr sehr wenig Energie erfordert, weil bei der Ausbildung einer vollaromatischen Struktur durch Vereinigung der beiden radikalen π -Elektronen ein hoher Energiebetrag frei wird. Am Semichinon des Naphthochinons wurde mittels Spin-Resonanz gefunden, daß sich das radikale π -Elektron vorwiegend in 1-Stellung aufhält, also vom Keto-C wegwandert^{16, 17}.

⁹ G. SCHEFFEL, Z. Elektrochem. 58 (1954) 793.

¹⁰ A. BERTHOUD und D. PORRET, Helv. Chim. Acta 17 (1934) 694.

¹¹ J. L. BOLLAND und H. R. COOPER, Proc. Roy. Soc. [London] A 225 (1954) 405.

¹² N. K. BRIDGE und G. PORTER, Proc. Roy. Soc. [London] A 244 (1958) 259.

¹³ N. K. BRIDGE und W. M. MACLEAN, J. Soc. Dyers Colourists 75 (1959) 147.

¹⁴ E. W. ABRAHAMSON, Vortrag am Coll. Spectr. in Bologna 1959.

¹⁵ C. H. BAMFORD und M. J. S. DEWAR, J. Soc. Dyers Colourists 65 (1949) 674.

¹⁶ J. E. WERTZ und J. L. VIVO, J. Chem. Physics 24 (1956) 479.

¹⁷ H. M. MCCONNELL, J. Chem. Physics 24 (1956) 632.

⁶ J. W. SIDMAN, J. Chem. Physics 27 (1957) 429; Chem. Reviews 58 (1958) 689.

⁷ H. L. BÄCKSTRÖM, Z. physik. Chem. B 25 (1934) 99. The Svedberg Memorial Volume, Uppsala 1944.

⁸ G. O. SCHENCK, Z. Elektrochem. 56 (1952) 855.

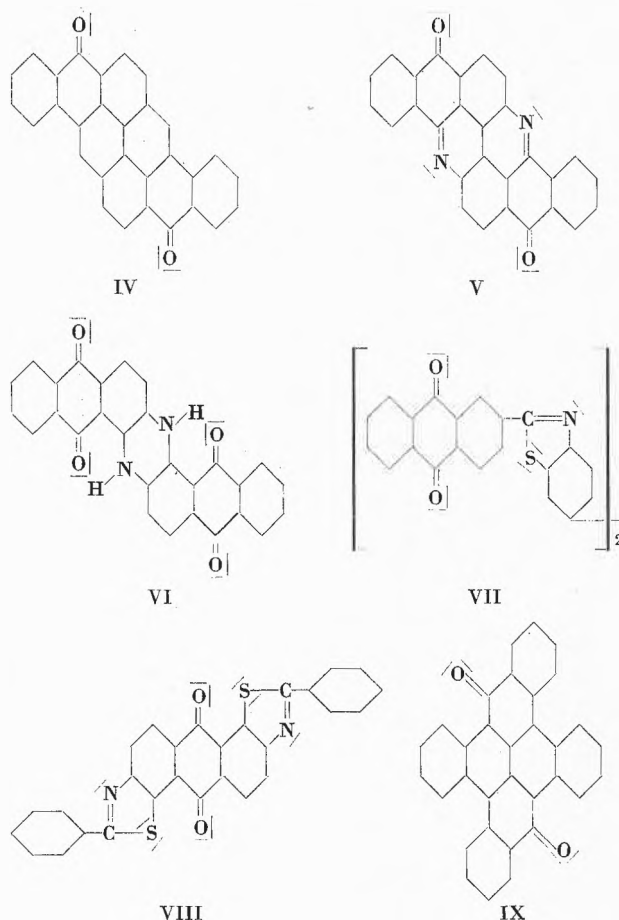
Die unteren Elektronenzustände aktiver und inaktiver Farbstoffe

Nach diesen Befunden ist die dehydrierende Wirkung der angeregten Ketone und Chinone an die Existenz eines relativ langlebigen niedersten Elektronenzustandes der Konfiguration $S(\pi\pi)$ oder, wahrscheinlicher, $T(n\pi)$ gebunden. Die Zustände $S(\pi\pi)$ und $T(\pi\pi)$ müssen energetisch höher liegen (wie im Termschema II, Abb. 4). Das heißt, Faserschädiger sollten schwache langwellige $n \rightarrow \pi^*$ -Absorptionsbanden und starke, aber kurzweilig gelegene $\pi \rightarrow \pi^*$ -Banden haben, also gelb oder rot aussehen, weil sich Keto- $n \rightarrow \pi^*$ -Banden nicht weit ins Langwellige verschieben lassen. Gelbe Nichtschädiger könnten auf verschiedene Weise entstehen: Die $n \rightarrow \pi^*$ -Bande kann durch induktiv wirkende Substituenten, durch innere Wasserstoffbrücken zu den n -Elektronen oder durch Metallchelate mit diesen nach kurzen Wellen unter die $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande verschoben sein. Die Terme haben dann die Reihenfolge III (Abb. 4). Der gleiche Effekt, verbunden mit Farbvertiefung zu Blau und Grün, wird durch Substituenten bewirkt, die die Energie der Zustände $S(\pi\pi)$ und $T(\pi\pi)$ erniedrigen, d. h. die $\pi \rightarrow \pi^*$ -Banden nach langen Wellen verschieben. Das sind solche Substitutionen, die eine mehr aromatische Grenzstruktur begünstigen und dabei die Ketogruppe polarer machen. Schädiger sollten, auf der Faser bei der Temperatur flüssiger Luft, keine stark langwellig verschobene Phosphoreszenz aus $T(\pi\pi)$ mit $\tau \approx 1$ s zeigen, sondern die kurzlebige (10^{-2} s), wenig gegen die $n \rightarrow \pi^*$ -Absorption verschobene Emission aus $T(n\pi)$. Schließlich könnte, in Analogie zu Michlers Keton, die C-O-Infrarotfrequenz bei Nichtschädigern etwas erniedrigt sein.

Vergleich mit der Erfahrung

Daß sich praktisch alle Schädiger unter den gelben und roten Farbstoffen befinden, ist längst bekannt. Einige der obigen Vermutungen wurden schon mehrfach ausgesprochen, wenn auch zum Teil modellmäßig anders gedeutet*. Experimentell fanden MORAN und STONEHILL¹⁸ bei den meisten faserschädigenden Anthrachinonfarbstoffen schwache langwellige Absorptionsbanden, jedoch bei keinem inaktiven. Die Messungen sind durch die geringe Löslichkeit sehr erschwert; auch die Reinigung ist sehr mühsam. Viele Schädiger zeigen kurzlebige Lumineszenz¹⁹. Pyridinringe und positive Substituenten (induktive Wirkung) machen die Farbstoffe meist inaktiv, Beispiel: Pyranthron (IV) — Flavanthron (V). Ähnlich wirkt $>NH$ in Nachbarschaft zu $>C=O$, indem die aktiven n -Elektronen durch innere Wasserstoffbrücken oder Ausbildung der Enolform gebunden werden. An einigen Farbstoffen, z. B. dem inaktiven Indanthrenblau RS (VI), ist dies mit Infrarotspektrosko-

pie nachgewiesen²⁰. Gegenüber der einzigen CO-Frequenz des Anthrachinons bei 1676 cm^{-1} und des photoaktiven Indanthrenblaus bei 1650 cm^{-1} zeigt Indanthrenblau eine solche bei 1632 cm^{-1} und eine durch die innere N-H-O-Brücke beeinflusste bei 1632 cm^{-1} . (Pyranthron [IV], dessen Ketobande bei 1640 cm^{-1} liegt, obwohl es ein Schädiger ist, ist kein Chinon.)



Auch andere Substituenten in 1- und 5-Stellung am Anthrachinon können die n -Elektronen des O abschirmen (z. B. Sulfogruppen), während sie in 2- und 6-Stellung unwirksam sind¹¹. (Andererseits dürften dieselben aktiven Elektronen wesentlich zur Adsorption auf der Faser beitragen.) Theoretische Untersuchungen über die Wirkung verschiedener Substitutionen auf die Terme der π -Elektronen des Anthrachinons haben KUBOYAMA sowie ANNO und Mitarbeiter²¹ angestellt.

Andere Chromophore mit $n \rightarrow \pi^*$ -Übergängen

Bisher war nur von den n -Elektronen der Ketogruppe die Rede. Auch die Azogruppe hat an den Stickstoffatomen n -Elektronen, die Anlaß zu $n \rightarrow \pi^*$ -Banden geben. Auch hier dürfte der angeregte Zustand ein Diradi-

* Siehe auch Anmerkung am Schluß des Artikels.

¹⁸ J. J. MORAN und H. I. STONEHILL, *J. Chem. Soc.* [London] 1957, 765.

¹⁹ OSTER und Mitarbeiter, *J. Amer. Chem. Soc.* 78 (1956) 294, 913, 1581; 79 (1957) 2461, 3992; zit. nach ¹³ D. N. SHYGININ und Mitarbeiter, Vortrag am Coll. Spectr. in Bologna 1959.

²⁰ G. M. WYMAN, *J. Amer. Chem. Soc.* 78 (1956) 4599.

²¹ A. KUBOYAMA, *Bull. Chem. Soc. Japan* 31 (1958) 752; T. ANNO, J. MATUBARA und A. SADO, *ibid.* 30 (1957) 168, 31 (1958) 728, 734.

kal mit einem radikalen, dehydrierenden n -Elektron (sp^2) am N und einem radikalen π -Elektron sein. Tatsächlich wird zum Beispiel Isopropanol von Azobenzol und 4-Amino-4'-nitro-azobenzol in Licht dehydriert, wenn O_2 ausgeschlossen wird; in Gegenwart von O_2 wird das Lösungsmittel oxydiert²². Für die einsamen (basischen) Elektronen von Stickstoffatomen in Ringen liegen $S(n\pi)$ und $T(n\pi)$ immer über $T(\pi\pi)$, auch wenn eine $n \rightarrow \pi^*$ -Bande beobachtet wird, d. h. wenn $S(n\pi)$ unter $S(\pi\pi)$ liegt²³. Ring-Schwefelatome scheinen dagegen eine Aktivität zu verursachen oder die Wirkung von Stickstoffatomen im gleichen Ring zu kompensieren; Algogelb GC (VIII) ist ein Beispiel hierfür. Bei den echten Schwefelfarbstoffen sind die gelben wieder aktiver als die tieferfarbigen²⁴.

Sauerstoffübertragung durch Kohlenstoff-Diradikale

Schließlich muß noch auf eine große Gruppe photochemischer Reaktionen hingewiesen werden, bei denen der angeregte Farbstoff als Überträger von locker angelagertem O_2 an das Substrat oder an Lösungspartner wirkt: die sensibilisierte Photooxydation. Diese Reaktionen sind von SCHENCK⁸ eingehend untersucht und beschrieben worden. Alle dazu geeigneten Farbstoffe der verschiedensten Klassen haben einen Triplettzustand der π -Elektronen $T(\pi\pi)$ als niedersten angeregten Elektronenzustand. Die Konfiguration $T(\pi\pi)$ ist näherungsweise ein Kohlenstoff-Diradikal. Sie bildet sich besonders in aromatischen Ringen aus, also eventuell auch

bei blauen und grünen Anthrachinonfarbstoffen. Das grüne Tetrabenzopyrenchinon (IX), das keine weiteren Heteroatome enthält, geht z. B. eine solche labile O_2 -Verbindung ein²⁵; die Baumwollfaser scheint jedoch kein wirksamer Akzeptor für derart angebotenen Sauerstoff zu sein. SCHENCK und Mitarbeiter zeigten auch, wie O- und N-Radikale von C-Radikalen zu unterscheiden sind^{8, 26}.

Es ist selbstverständlich, daß in der Praxis neben dem Farbstoff noch mancherlei Verunreinigungen auf der Faser adsorbiert sind, die, neben Sauerstoff und Wasser, in die Folgereaktionen eingreifen und den praktischen Wert eines Farbstoffes bestimmen können. Über den Mechanismus der für die Praxis sehr unangenehmen «Blaufresserei» kann auf Grund der obigen Betrachtungen ohne genauere Kenntnis von Zwischenreaktionen noch nichts ausgesagt werden. Es ist erwiesen, daß manche Farbstoffe schon durch langwelliges Licht dazu angeregt werden können, Elektronen an die Umgebung abzugeben, die unter Emission der Fluoreszenzbande wieder langsam ($\tau > 1$ s) zurückkehren können²⁷. Semichinon-ähnliche Molekeln stabilisieren sich u. U. auch durch radikalische Abtrennung eines Halogenatoms und Ausbildung einer aromatischen Struktur²⁸.

Anmerkung bei der Korrektur: Der Verfasser dankt Herrn ABRAHAMSON für das Manuskript eines Vortrags, der in den *Proc. Cellulose Conference Ind., Syracuse 1959*, 127–41, erschienen ist und ihm leider entgangen war. E. W. ABRAHAMSON, J. PANIK und K. V. SARKANEN kommen darin zu Schlüssen, die weitgehend mit den hier vorgelegten übereinstimmen. Termlagen, Substitutionseffekte und Reaktionsmechanismen werden diskutiert.

²² B. E. BLAISDELL, *J. Soc. Dyers Colourists* 65 (1949) 618.

²³ R. MÜLLER und F. DÖRR, *Z. Elektrochem.* 63 (1959) 1150.

²⁴ D. ASHTON, D. CLIBBENS und M. E. PROBERT, *J. Soc. Dyers Colourists* 65 (1949) 650.

²⁵ CH. DUFRAISSE und M. LOURY, *ibid.* 786.

²⁶ G. O. SCHENCK und Mitarbeiter, *Naturwiss.* 41 (1954) 374, 452.

²⁷ J. KERN, Diss. TH München 1959, unveröffentlicht.

²⁸ F. FEICHTMAYR und G. SCHEIBE, *Z. Naturforsch.* 13b (1958) 51.