HBr-Quantenausbeute von mehrfach bromierten organischen Verbindungen in Methanol

HBr Quantum Efficiency of Brominated Organic Compounds in Methanol

G. ARNOLD

AEG-Telefunken Forschungsinstitut Ulm

(Z. Naturforsch. **29b**, 758–764 [1974]; eingegangen am 10. Juli 1974)

HBr quantum efficiency, HBr donors, HBr generation

Polybrominated HBr-donors were irradiated with UV light of the wavelength $\lambda = 257$ nm and 290 nm in methanolic solution and methanolic spiropyran solution. The quantum efficiency of the generation of HBr has been determined and discussed. With spiropyran present in the irradiated solutions the results can be explained only by the assumption of an energy transfer process between spiropyran and HBr-donors.

Einleitung

Bei Verwendung von photochromen Spiropyranen als Aufzeichnungsmaterial für eine optische permanente Datenspeicherung ist eine Stabilisierung der lichtinduzierten Verfärbung notwendig^{1–3}. Die bei den Spiropyranen durch UV-Bestrahlung entstehende zwitterionische Farbform kann durch eine Reaktion mit Protonensäuren in eine stabile, farbige Salzstruktur überführt werden⁴. Da die Spiropyrane auch ohne UV-Bestrahlung mit Säure zu dem Farbsalz reagieren, darf die Säure nur den bestrahlten Bereichen angeboten werden. Hierzu wird dem Spiropyran eine hogenierte organische Verbindung als sogenannter HX-Donator beige-mischt, der bei UV-Bestrahlung Halogenwasserstoff (HX) liefert⁵. Farberzeugung und Stabilisierung fallen somit örtlich und zeitlich zusammen.

Die durch UV-Bestrahlung bewirkte Verfärbung dieses Speichermaterials wird im wesentlichen durch diesen photolytisch erzeugten Halogenwasserstoff nach der Reaktionsgleichung

bestimmt⁶. Die Strahlungsempfindlichkeit des optischen Speichermaterials hängt also entscheidend von der photolytisch erzeugten HBr-Menge ab. Um eine optimale Strahlungsempfindlichkeit für das Aufzeichnungsmaterial zu erreichen, sind Kennt-

nisse über die HX-Quantenausbeute erforderlich. Ziel dieser Arbeit ist deshalb die Untersuchung der HX-Quantenausbeute von HX-Donatoren mit unterschiedlichem strukturellen Aufbau, um einen HX-Donator mit möglichst großer HX-Quantenausbeute für das optische Aufzeichnungsmaterial auf Spiropyranbasis zu finden.

Auswahl der HX-Donatoren

Hinsichtlich der Verwendung der HX-Donatoren in UV-empfindlichen Aufzeichnungsmaterialien sollten die HX-Donatoren folgende Eigenschaften haben:

1. Keine HX-Abspaltung während längerer Lagerung bei Zimmertemperatur und normaler Atmosphäre.
2. Große Quantenausbeute in der HX-Erzeugung bei UV-Bestrahlung.
3. Großes Absorptionsvermögen im Bestrahlungsbereich.

Hohe Quantenausbeuten für die HX-Erzeugung sind von jenen HX-Donatoren zu erwarten, die eine C–X-Bindung mit einer möglichst niedrigen Dissoziationsenergie besitzen. Bezüglich dieser geringen Dissoziationsenergie sind besonders mehrfach halogenierte organische Verbindungen geeignet, bei denen mehrere Halogenatome an einem Kohlenstoffatom gebunden sind. In diesen Verbindungen haben die C–J-Bindungen die niedrigste Dissoziationsenergie (< 55 kcal/Mol). Jodhaltige

Sonderdruckanforderungen an G. ARNOLD, i.H. AEG-Telefunken, Bereich Forschung und Entwicklung, D-7900 Ulm, Postfach 830.

Verbindungen sind jedoch bei Zimmertemperatur relativ instabil, so daß sie Forderung 1 nicht erfüllen und damit ausscheiden. Am geeignetsten erscheinen danach mehrfach bromierte organische Verbindungen, die die Forderung 1 erfüllen und deren C-Br-Dissoziationsenergien im Bereich von 50–70 kcal/Mol liegen.

Im Zusammenhang mit den UV-empfindlichen Spiropyran-speicherschichten sind besonders HBr-Donatoren mit großen Extinktionskoeffizienten im Wellenlängenbereich von $\lambda = 250$ –300 nm interessant, die sich durch ungesättigte Systeme erreichen lassen.

Neben bromierten aromatischen Verbindungen wurden auch einige gesättigte Systeme untersucht.

Die UV-Absorptionsspektren dieser HBr-Donatoren sind in Abb. 1 dargestellt. Für die beiden Bestrahlungswellenlängen $\lambda = 257$ nm und 290 nm sind die jeweiligen Extinktionskoeffizienten ϵ_λ in Tab. I zusammengefaßt.

Tab. I. Molare dekadische Extinktionskoeffizienten ϵ der untersuchten HBr-Donatoren und des Spiropyrans in methanolischer Lösung bei den Bestrahlungswellenlängen.

Substanz	ϵ [$l \cdot \text{Mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$]	
	$\lambda = 257 \text{ nm}$	$\lambda = 290 \text{ nm}$
<i>a.a.</i> -Dibrombenzylphenylketon	$1,10 \cdot 10^4$	$2,4 \cdot 10^3$
<i>p.a.a.</i> -Tribromacetophenon	$1,02 \cdot 10^4$	$6,6 \cdot 10^3$
<i>a.a.</i> -Dibrom- <i>o</i> -hydroxyacetophenon	$4,8 \cdot 10^3$	$5,15 \cdot 10^2$
2.2.7.7-Tetrabromcycloheptanon	$4,8 \cdot 10^2$	$1,51 \cdot 10^2$
1.1.1.3-Tetrabrom-3-phenylpropan	$2,8 \cdot 10^3$	$2 \cdot 10^2$
2.2.2-Tribromäthanol	$4,1 \cdot 10^2$	16
2.4.4.4-Tetrabrombutanol-1	$6,9 \cdot 10^2$	38
2- <i>n</i> -Amyl-7'-methoxy-spiro [3H-naphtho(2.1-b)pyran- 3.2'-2H-benzo(1)pyran]	$1,8 \cdot 10^4$	$1,44 \cdot 10^4$

Ein Vergleich der UV-Absorptionsspektren zeigt, daß die Absorption im Wellenlängenbereich 250–300 nm einmal stark durch das aromatische System angehoben wird und eine Carbonylgruppe eine zusätzliche Absorptionzunahme bewirkt. Die Spek-

Abb. 1. UV-Absorptionsspektren der HBr-Donatoren in Methanol.

- 1: *p.a.a.*-Tribromacetophenon,
- 2: *a.a.*-Dibrombenzylphenylketon,
- 3: *a.a.*-Dibrom-*o*-hydroxyacetophenon,
- 4: 1.1.1.3-Tetrabrom-3-phenylpropan,
- 5: 2.4.4.4-Tetrabrombutanol-1,
- 6: 2.2.7.7-Tetrabromcycloheptanon,
- 7: 2.2.2-Tribromäthanol.

tren in diesem Bereich sind bei den verschiedenen HBr-Donatoren unterschiedlichen Übergängen zuzuordnen. Bei den aromatischen Verbindungen wird die Absorption zwischen 250 und 300 nm im wesentlichen durch einen $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang verursacht, während bei den aliphatischen Verbindungen diese Absorption einem $\pi^* \rightarrow \sigma^*$ -Übergang im Halogen zuzuordnen ist, die bei den Carbonyl-Verbindungen im langwelligen Teil noch vom $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang der Carbonylgruppe überlagert wird. Bei den Alkylbromiden wird infolge der Überlapung der Orbitale der einsamen Elektronen der Charakter des $n \rightarrow \sigma^*$ -Überganges vollkommen zu einem $\pi^* \rightarrow \sigma^*$ -Übergang im Brom verändert, wodurch die Absorption etwas langwellig verschoben wird⁷.

Durch Einstrahlung im Bereich $\lambda = 250$ –300 nm können also in den verschiedenen HBr-Donatoren unterschiedliche Übergänge angeregt werden, die, wie noch gezeigt wird, einen Einfluß auf die photo-lytische HBr-Erzeugung haben.

Bestimmung der HBr-Quantenausbeute

Die Bestrahlungsuntersuchungen wurden an methanolischen Lösungen durchgeführt. Methanol eignet sich als Lösungsmittel sowohl für die HBr-Donatoren, das Spiropyran als auch für das Farbsalz; außerdem ist Methanol bei den Bestrahlungswellenlängen praktisch vollkommen transparent.

Da die Quantenausbeute der HBr-Erzeugung in Lösungen bestimmt wird, in denen die Konzentrationsangabe im allgemeinen in Mol/l erfolgt, ist es zweckmäßig auch die Quantenausbeute Φ durch molare Größen zu definieren:

$$\Phi_D = \frac{\text{Zahl der erzeugten Mole HBr}}{\text{Zahl der vom HBr-Donator absorbierten Einstein } e}$$

Zur Bestimmung der Zahl der durch Bestrahlung von HBr-Donatoren erzeugten Mole HBr wurde die Eigenschaft von bestimmten Spiropyranen ausgenutzt, auf geringe Säuremengen mit einem empfindlichen Farbumschlag zu reagieren⁴. Es wurden methanolische HBr-Lösungen definierter Konzentration mit methanolischen Spiropyranlösungen versetzt und die erzielten Extinktionswerte E_F der Farbsorption des entstandenen Farbsalzes als Funktion der HBr-Konzentration in Form von Eichkurven dargestellt.

Die HBr-Donatoren wurden ebenfalls in Methanol bestrahlt. Nach der Bestrahlung wurden diese Lösungen mit einer methanolischen Spiropyranlösung versetzt. Für die unterschiedlichen Extinktionswerte des dabei entstandenen Farbsalzes wurden die dazugehörigen HBr-Konzentrationen in Mol/l aus der Eichkurve entnommen.

Als Lichtquelle wurde ein Hochintensitätsmonochromator der Firma Bausch u. Lomb benutzt, dessen Ausgangsspalt auf eine Quarzküvette abgebildet wurde. Die spektrale Verteilung der Strahlungsleistungsdichte am Ausgangsspalt des Mono-

chromators wurde mit einer von der PTB, Braunschweig, absolut geeichten Photodiode und einem relativ geeichten Multiplier 1P28A der Firma RCA bestimmt. Aus diesen Werten der Strahlungsleistungsdichte wurden unter Berücksichtigung der bestrahlten Küvettenfläche und der Absorptionseigenschaften der bestrahlten Lösungen die von den Lösungen absorbierten Einstein e berechnet ($e = n/6,023 \cdot 10^{23}$, n = Photonenzahl).

Alle HBr-Donatoren wurden unter vergleichbaren Bedingungen untersucht. Die HBr-Donator-Konzentrationen wurden so gewählt, daß für $\lambda = 257$ nm jeweils 99% der eingestrahlten Energie absorbiert wurden (entsprechend einer Extinktion $E = 2,0$). Für die Bestrahlung bei $\lambda = 290$ nm wurden die gleichen Konzentrationen wie für $\lambda = 257$ nm benutzt. Da jedoch die molaren Extinktionskoeffizienten ϵ_{290} etwa eine Größenordnung kleiner sind als ϵ_{257} (vgl. Tab. I), beträgt hier der Anteil der absorbierten Energie je nach HBr-Donator zwischen 20–60%.

Ergebnisse der Bestrahlung von methanolischen HBr-Donator-Lösungen

Die in Tab. I aufgeführten HBr-Donatoren wurden in methanolischer Lösung in Quarzküvetten (Schichtdicke $d = 1$ mm) mit $\lambda = 257$ nm und 290 nm unterschiedliche Zeiten (0,5–10 Minuten) bestrahlt. Die nach der beschriebenen Methode ermittelten Mole HBr zeigten innerhalb der untersuchten Bestrahlungszeiten t eine lineare Abhängigkeit von t , so daß sie auf eine feste Bestrahlungszeit normiert und für eine jeweilige Lösungszusammensetzung gemittelt wurden. Die Abweichungen vom Mittelwert betragen weniger als 10%. Die aus diesen Werten berechneten Quantenausbeuten für die HBr-Erzeugung sind für die beiden Bestrahlungswellenlängen in Tab. II zusammengefaßt.

Tab. II. Quantenausbeute Φ_D für die HBr-Erzeugung in methanolischen HBr-Donator-Lösungen für zwei Bestrahlungswellenlängen.

HBr-Donatoren		c [Mol/l]	$\lambda = 257$ nm Φ_D	$\lambda = 290$ nm Φ_D
<i>a,a</i> -Dibrombenzylphenylketon	(1)	$1,79 \cdot 10^{-3}$	0,65	2,2
<i>p,a,a</i> -Tribromacetophenon	(2)	$1,97 \cdot 10^{-3}$	0,35	0,9
<i>a,a</i> -Dibrom- <i>o</i> -hydroxyacetophenon	(3)	$3,3 \cdot 10^{-3}$	0,3	0,8
2.2.7.7-Tetrabromcycloheptanon	(4)	$1,87 \cdot 10^{-3}$	1,0	2,4
1.1.1.3-Tetrabrom-3-phenylpropan	(5)	$7,1 \cdot 10^{-3}$	0,8	1,0
2.2.2-Tribromäthanol	(6)	$5 \cdot 10^{-2}$	1,0	1,6
		$5 \cdot 10^{-3}$	1,0	1,4
2.4.4.4-Tetrabrombutanol-1	(7)	$2,8 \cdot 10^{-2}$	1,35	2,2

Die starke Wellenlängenabhängigkeit der HBr-Quantenausbeute läßt vermuten, daß unterschiedliche Prozesse zu einer HBr-Erzeugung führen. So sprechen die Φ_D -Werte der gesättigten HBr-Donatoren bei der Bestrahlungswellenlänge von $\lambda = 257$ nm für eine intramolekulare HBr-Abspaltung aus einem angeregten HBr-Donator. Aus der Steigerung der HBr-Quantenausbeute für $\lambda = 290$ nm über den Wert von $\Phi_D = 1,0$ hinaus folgt, daß bei dieser Bestrahlungswellenlänge auch Kettenreaktionen, die durch Radikalbildungen ausgelöst werden, zu der HBr-Erzeugung wesentlich beitragen.

Aus den Ergebnissen der Tab. II folgt, daß die Steigerung der Quantenausbeute Φ_D bei jenen HBr-Donatoren am größten ist (150–240%), die eine Carbonylgruppe als Strukturelement besitzen. Hier wird bei den beiden Wellenlängen $\lambda = 257$ nm und 290 nm in unterschiedliche Übergänge im Molekül eingestrahlt, wobei es sich bei $\lambda = 257$ nm um $\pi^* \rightarrow \sigma^*$ -Übergänge im Brom und bzw. $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge im Aromaten handelt, während bei $\lambda = 290$ nm der $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang des Carbonyls bei carbonylhaltigen HBr-Donatoren hauptsächlich für die Absorption verantwortlich ist. Diese unterschiedlichen angeregten Zustände besitzen unterschiedliche Lebensdauern und unterschiedliche Energien, so daß sich auch die durch Dissoziation einer C–Br-Bindung entstehenden Radikale in ihren Eigenschaften unterscheiden werden. Die $n \rightarrow \pi^*$ -Anregung wirkt offensichtlich sensibilisierend auf eine HBr erzeugende Kettenreaktion.

Bei den Verbindungen, die eine CBr₃–CH₂-Gruppierung enthalten, nimmt die HBr-Quantenausbeute von $\lambda = 257$ nm nach $\lambda = 290$ nm nur bis zu 60% zu. Dafür liegen aber die Φ_D -Werte bereits für $\lambda = 257$ nm um einen Faktor 2–3 höher als für die aromatischen, carbonylhaltigen HBr-Donatoren. Dieser Befund ist auf verschiedene Effekte zurückzuführen. Bei den aromatischen HBr-Donatoren 1, 2, 3 ist keine intramolekulare HBr-Abspaltung mit einer nachfolgenden intramolekularen Stabilisierung des Restmoleküls möglich. Die bei der Dissoziation einer C–Br-Bindung entstehenden Radikale müssen sich in Sekundärreaktionen mit ihrer Umgebung stabilisieren, wobei eine Rekombination nicht auszuschließen ist.

Die Möglichkeit einer Stabilisierung der entstandenen Radikale durch eine HBr-Bildung ist am wahrscheinlichsten, wenn das bromierte Kohlenstoffatom einer –CH₂-Gruppe benachbart ist. Das

entstehende Biradikal kann sich dann leicht durch Ausbildung einer π -Bindung stabilisieren, weil eine große Überlappung der Orbitale der beiden ungepaarten Elektronen vorhanden ist.

Aus diesem Grunde besitzen die HBr-Donatoren Tribromäthanol, Tetrabrombutanol und Tetrabromcycloheptanon bei einer Bestrahlungswellenlänge von $\lambda = 257$ nm eine HBr-Quantenausbeute um 1,0. Für Tetrabromphenylpropan würde man eigentlich das gleiche Ergebnis erwarten. Hier macht sich offensichtlich das π -System des Aromaten negativ bemerkbar. Ein Teil der Anregungsenergie wird als Anregungsenergie des π -Elektronensystems des aromatischen Ringes verbraucht und geht für die Dissoziation einer C–Br-Bindung verloren.

Die Zunahme der HBr-Quantenausbeute durch Änderung des Tribromäthanol um eine –CH₂–CHBr-Gruppe zum Tetrabrombutanol wird einerseits durch die –CHBr-Gruppe bewirkt, die eine zusätzliche Ladungsdichterniedrigung in der –CH₂-Gruppe verursacht und damit eine H-Abtrennung begünstigt. Andererseits zeigen die IR-Spektren der beiden Verbindungen auch eine unterschiedliche Brückenbindung der Hydroxyl-Gruppe (Tribromäthanol: $\nu_{\text{OH}} = 3310$ cm^{–1}, Tetrabrombutanol: $\nu_{\text{OH}} = 3280$ cm^{–1}, 3190 cm^{–1}), so daß dadurch auch noch die Ladungsdichteverhältnisse im Molekül beeinflußt werden.

Der Einfluß dieser unterschiedlichen Strukturmerkmale auf die Bindungsverhältnisse in den C–Br-Bindungen und damit auf die Dissoziationswahrscheinlichkeit bei $\lambda = 257$ nm kommt in Abb. 2 zum Ausdruck, in der die HBr-Quantenausbeute der verschiedenen HBr-Donatoren eine recht gute Korrelation mit der IR-Absorptionsfrequenz der C–Br-Valenzschwingung zeigt. Mit abnehmender IR-Absorptionsfrequenz und damit sinkender Bindungsstärke der C–Br-Bindung steigt die HBr-Quantenausbeute an.

Die Quantenausbeute der photolytischen HBr-Erzeugung aus den HBr-Donatoren der Tab. I wird bei Bestrahlung um 250 nm im wesentlichen

Abb. 2. HBr-Quantenausbeute bei der Bestrahlungswellenlänge $\lambda = 257$ nm in Abhängigkeit von der IR-Absorptionsfrequenz der C-Br-Valenzschwingung der verschiedenen HBr-Donatoren.

durch die Bindungsverhältnisse der dissoziierenden C-Br-Bindung bestimmt, wobei aliphatische Verbindungen mit einer CBr_3-CH_2 -Struktur zu bevorzugen sind. Bei langwelligerer Bestrahlung um 290 nm treten in stärkerem Maße Kettenreaktionen auf, die besonders stark von Carbonylgruppen in den entsprechenden HBr-Donatoren beeinflusst werden.

Ergebnisse der Bestrahlung von HBr-Donator-Spiropyran-Lösungen

Die HBr-Quantenausbeute-Untersuchungen an den HBr-Donatoren wurden im Hinblick auf ihre Anwendung in einem Spiropyran-Speichermaterial durchgeführt. Es soll deshalb noch der Einfluß des Spiropyrans auf die HBr-Erzeugung aus den HBr-Donatoren untersucht werden.

Methanolische Lösungen aus den HBr-Donatoren und dem bisher zum Nachweis der erzeugten HBr benutzten 2-*n*-Amyl-7'-methoxy-spiro [3H-naphtho(2.1-b)pyran-3.2'-2H-benzo(1)pyran] wurden bei den Wellenlängen $\lambda = 257$ nm und 290 nm bestrahlt. Hierbei entstand die zur Bestimmung der erzeugten Mole HBr herangezogene Verfärbung sofort während der Bestrahlung durch die Bildung des entsprechenden Arylvinylpyryliumbromids. Die Konzentrationen der HBr-Donatoren wurden so gewählt, daß zusammen mit dem Spiropyran ($c_s = 5 \cdot 10^{-4}$ Mol/l und $\epsilon_{s,257} = 1,8 \cdot 10^4$ l/Mol cm) die Gesamtextinktion E für $\lambda = 257$ nm um 1,9 lag und damit 98–99% der in der Lösung eingestrahnten Energie absorbiert wurden. Für die Bestrahlungswellenlänge $\lambda = 290$ nm lag die Absorption entsprechend den niedrigeren ϵ -Werten für die gleichen Lösungszusammensetzungen bei 80–90%. Die Ergebnisse sind in Tab. III zusammengestellt.

Tab. III. HBr-Quantenausbeuten in methanolischen HBr-Donator + Spiropyran-Lösungen für zwei Bestrahlungswellenlängen.

Φ_{D+S} : Erzeugte HBr-Menge bezogen auf die von D+S absorbierte Energie.
 $(\Phi_{D+S})_D$: Erzeugte HBr-Menge bezogen auf die von D absorbierte Energie.
 ET: Durch Energieübertragung erzeugte HBr-Menge.

HBr-Donator	c_D [Mol/l]		$\lambda = 257$ nm				$\lambda = 290$ nm			
			Φ_{D+S}	$(\Phi_{D+S})_D$	$\frac{(\Phi_{D+S})_D}{\Phi_D}$	ET [%]	Φ_{D+S}	$(\Phi_{D+S})_D$	$\frac{(\Phi_{D+S})_D}{\Phi_D}$	ET [%]
1	$9 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	0,8	1,5	2,3	56,5	1,2	5,3	2,4	58,5
	$9,9 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	0,3	0,5	1,4	28,5				
	$2,1 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$	0,3	0,6	2,0	50,0	0,2	1,6	2,0	50,0
	$9,4 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$	0,5	1,6	1,6	37,5	0,8	4,6	1,8	44,5
5	$4,7 \cdot 10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{-4}$	0,9	1,5	1,8	44,5	0,2	1,6	1,6	37,5
	$3,6 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$	0,5	0,95	1,2	16,7	0,1	1,2	1,2	16,7
6	$6,6 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	1,0	2,0	2,0	50,0	0,3	6,2	4,1	76
	$2,2 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-4}$	0,9	1,7	1,7	41,2	0,3	5,6	3,7	73
	$5,5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$	0,35	1,8	1,8	44,5				
	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$	0,15	1,6	1,6	37,5				
7	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$3,3 \cdot 10^{-4}$	1,5	2,2	1,6	37,5	0,45	3,4	1,55	35,4
	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-4}$	1,1	2,1	1,55	35,4	0,25	3,4	1,55	35,4
	$7,2 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$	0,6	1,7	1,3	23	0,11	3,1	1,4	28,6
	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$	0,24	1,7	1,3	23	0,03	2,9	1,3	23

Diskussion der Ergebnisse für $\lambda = 257$ nm

Ein Vergleich der Φ_{D+S} -Werte mit den entsprechenden Φ_D -Werten (vgl. Tab. II und III) zeigt, daß die beiden unterschiedlich ermittelten Quantenausbeuten Φ_D und Φ_{D+S} im wesentlichen übereinstimmen, obwohl bei der Bestimmung von Φ_{D+S} die vom HBr-Donator absorbierte Energie nur etwa 45–50% der von der Lösung D+S absorbierten Gesamtenergie beträgt. Es muß also auch die vom Spiropyran aufgenommene Energie teilweise zu einer Verfärbung führen, wenn man davon ausgeht, daß die photolytische HBr-Erzeugung aus dem HBr-Donator D in den methanolischen D- und D+S-Lösungen gleich ist. Die wahrscheinlichste Erklärung für die durch das Spiropyran bewirkte Verfärbung liefert die Annahme einer Energie-Übertragung vom angeregten Spiropyran zum HBr-Donator, deren Existenz bereits früher bei einer Bestrahlungswellenlänge von $\lambda = 350$ nm nachgewiesen werden konnte⁴.

Neben den auf die von D+S absorbierte Energie bezogenen HBr-Quantenausbeuten Φ_{D+S} sind noch die allein auf die von den HBr-Donatoren absorbierte Energie bezogenen HBr-Quantenausbeuten $(\Phi_{D+S})_D$ in Tab. III angegeben. Aus dem Quotient der beiden Quantenausbeuten $(\Phi_{D+S})_D$ und Φ_D ergibt sich der Faktor, um den die HBr-Quantenausbeute infolge der Anwesenheit von Spiropyran in methanolischen D+S-Lösungen angestiegen ist. Der Wert ET gibt schließlich an, wieviel Prozent der erzeugten HBr durch Energieübertragung vom Spiropyran zum HBr-Donator aus letzterem entstanden ist.

Berechnungen des prozentualen Anteils der vom Spiropyran absorbierten Strahlungsenergie, der auf den HBr-Donator übertragen werden muß, damit die $(\Phi_{D+S})_D$ -Werte erklärt werden können, führen für $\lambda = 257$ nm zu dem Ergebnis, daß die von einem angeregten Spiropyranmolekül durch Stoß auf ein HBr-Donator-Molekül übertragene Energie teilweise eine größere HBr-Erzeugung bewirken muß als durch direkte Strahlungsabsorption im entsprechenden HBr-Donator-Molekül beobachtet wurde.

Dieser Befund läßt sich nach der Diskussion der Ergebnisse von bestrahlten methanolischen HBr-Donator-Lösungen, die in Tab. II zusammengestellt sind, dadurch erklären, daß die HBr-Erzeugung infolge Energieübertragung vom angeregten

Spiropyran zum HBr-Donator nur über radikalische Kettenreaktionen verläuft und keine intramolekulare HBr-Abspaltung stattfindet.

Für Tribromäthanol + Spiropyran und Tetra-brombutanol + Spiropyran wurden verschiedene Konzentrationsverhältnisse c_D/c_S untersucht, weil diese beiden HBr-Donatoren für $\lambda = 257$ nm die besten HBr-Quantenausbeuten zeigen und deshalb für das optische Aufzeichnungsmaterial besonders interessant sind.

Wie die Ergebnisse der Tab. III zeigen, steigt Φ_{D+S} dabei mit zunehmender HBr-Donator-Konzentration und ganz allgemein mit zunehmendem Verhältnis c_D/c_S an. Die Zunahme von Φ_{D+S} ist im wesentlichen darauf zurückzuführen, daß der vom HBr-Donator absorbierte Energieanteil relativ zu dem vom Spiropyran absorbierten ansteigt.

Die außerdem mit steigendem Verhältnis c_D/c_S zunehmende Stoßwahrscheinlichkeit zwischen einem angeregten Spiropyranmolekül und einem HBr-Donator-Molekül kommt in dem Anstieg der ET-Werte (vgl. Tab. III) zum Ausdruck.

Diskussion der Ergebnisse für $\lambda = 290$ nm

Während bei der Bestrahlungswellenlänge von $\lambda = 257$ nm die HBr-Quantenausbeuten Φ_D und Φ_{D+S} im wesentlichen übereinstimmen, sind für $\lambda = 290$ nm die Φ_{D+S} -Werte wesentlich kleiner als die entsprechenden Φ_D -Werte. Das ist dadurch bedingt, daß für $\lambda = 290$ nm der vom HBr-Donator absorbierte Anteil der insgesamt von der Lösung absorbierten Energie um einen Faktor 2–10 niedriger liegt als bei der Bestrahlungswellenlänge von $\lambda = 257$ nm. Diese Deutung wird dadurch unterstützt, daß mit zunehmendem Anteil der vom HBr-Donator absorbierten Energie der Unterschied zwischen Φ_{D+S} und Φ_D kleiner wird.

Wie für die Bestrahlungswellenlänge $\lambda = 257$ nm, so liegen auch für $\lambda = 290$ nm die $(\Phi_{D+S})_D$ -Werte höher als die Φ_D -Werte, so daß also auch hier eine Energieübertragung zwischen dem Spiropyran und den HBr-Donatoren stattfindet. Vergleicht man jeweils das Verhältnis der beiden HBr-Quantenausbeuten $(\Phi_{D+S})_D/\Phi_D$ für die beiden Bestrahlungswellenlängen, so ergeben sich für den jeweiligen HBr-Donator vergleichbare Werte. Es werden also für die beiden Bestrahlungswellenlängen vergleichbare Steigerungen der Quantenausbeute durch Energieübertragung beobachtet. Dieser Befund unterstützt die für $\lambda = 257$ nm gewonnenen Er-

gebnisse, so daß die HBr-Erzeugung durch Energieübertragung im wesentlichen nur über Kettenreaktionen verläuft, auf die, im Gegensatz zur intramolekularen HBr-Erzeugung nach direkter Strahlungsabsorption des HBr-Donators, der Wellenlängenunterschied zwischen 257 nm und 290 nm praktisch keinen Einfluß hat.

Schlußfolgerungen

Wie aus den Tab. I und II hervorgeht, kann man durch Einführung von aromatischen Systemteilen das Absorptionsvermögen der HBr-Donatoren im UV-Bestrahlungsbereich gegenüber aliphatischen Bromverbindungen zwar erheblich steigern, gleichzeitig nimmt aber die Quantenausbeute in der HBr-Erzeugung ab, weil die in den $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang des Aromaten eingestrahlte Energie teilweise als Anregungsenergie des π -Elektronensystems verbraucht wird und dadurch der zur HBr-Abspaltung benötigten Energie verloren geht.

Die photolytische HBr-Erzeugung erfolgt sowohl durch intramolekulare HBr-Abspaltung als auch über Kettenreaktionen, so daß auch HBr-Quantenausbeuten von $\Phi > 1,0$ erzielt werden.

Im Bestrahlungsbereich um 250 nm werden die größten HBr-Quantenausbeuten bei HBr-Donatoren gefunden, die nur gesättigte Systemteile und speziell eine $\text{CBr}_3\text{-CH}_2$ -Gruppierung enthalten. Bei langwelliger Bestrahlung um 300 nm kann die HBr-Quantenausbeute durch eine Carbonylgruppe im HBr-Donator gesteigert werden.

Werden die HBr-Donatoren mit Spiropyran zusammen in methanolischen Lösungen im UV-Bereich bestrahlt, so wird eine Energieübertragung zwischen dem Spiropyran und den HBr-Donatoren nachgewiesen, die bei fester Spiropyrankonzentration mit zunehmender HBr-Donatorkonzentration ansteigt.

In weiteren Untersuchungen muß geprüft werden, inwieweit die für Lösungen gewonnenen Ergebnisse auf eine polymere Matrix übertragen werden können, in der HBr-Donator und Spiropyran eingebettet sind.

Für die Präparation der HBr-Donatoren sei Herrn Dr. G. PAAL gedankt. Diese Arbeiten wurden mit Mitteln des Bundesministeriums für Forschung und Technologie (Kennzeichen DV 3.302) gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt liegt allein beim Autor.

¹ Y. HIRSHBERG, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 2304–12 [1956].

² E. BERMAN, R. E. FOX u. F. D. THOMSON, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 5605–5608 [1959].

³ G. ARNOLD u. H.-P. VOLLMER, Wiss. Ber. AEG-TELEFUNKEN **42**, 17–23 [1969].

⁴ G. ARNOLD, G. PAAL u. H.-P. VOLLMER, Z. Naturforsch. **25b**, 1413–17 [1970].

⁵ DAS 1274655.

⁶ K. FRÄNZ, S. MASLOWSKI u. H.-P. VOLLMER, Z. Angew. Phys. **31**, 116–21 [1971].

⁷ S. F. MASON, Quart. Rev. (London) **15**, 296 [1961].