

Chemilumineszenz von Diradikalen aus Lepidopterin, Dibenzylidetriesteran und Diphenylbicyclooctadien

Gerd Kaupp* und Dieter Schmitt

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg,
Albertstr. 21, D-7800 Freiburg

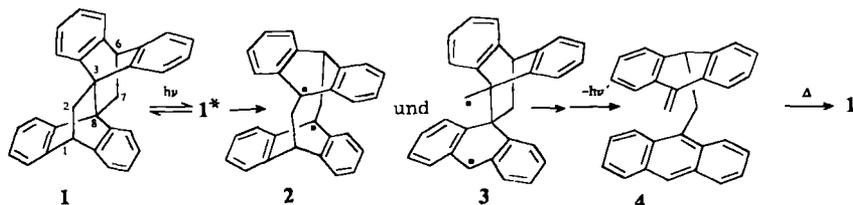
Eingegangen am 23. Mai 1980

Chemiluminescence of Diradicals from Lepidopterene, Dibenzylidetriesterane, and Diphenylbicyclooctadiene

The hydrocarbons lepidopterene (**1**), *sym*-dibenzylidene-dimethyltriesterane (**5**), and 2,6-diphenylbicyclo[3.3.0]octa-2,6-diene (**8**) are sources of intense emission of red light upon UV-excitation under specified experimental conditions (solutions, glassy media, crystals). These unusual observations are interpreted in terms of initial diradical formation and their subsequent decay to intramolecular exciplexes and triplet excimers, resp., which undergo the radiative decay.

Diradikale bei Photocycloreversionen lassen sich UV- und Fluoreszenz-spektroskopisch identifizieren¹⁾ und kinetisch nachweisen²⁾. Bei den Reaktionen von Diradikalen wird so viel Energie frei, daß wie bei intermolekularen Radikalkombinationen³⁾ mit Lumineszenz gerechnet werden muß, wenn für die Energieaufnahme geeignete Chromophore vorhanden sind⁴⁾. Wir berichten über photochemisch aus reinen Kohlenwasserstoffen erzeugte Diradikale, die erstaunlich langwellig chemilumineszieren⁵⁾.

Lepidopterin (4,5:9,10:11,12:13,14-Tetrabenzotetracyclo[6.2.2.2^{3,6}.0^{3,8}]¹tetradeca-4,9,11,13-tetraen) (**1**)⁶⁾ mit einer langen (1.642 Å) zentralen Bindung⁷⁾ photolysiert zu der bei 77 K stabilen Verbindung **4**, die bereits unterhalb von 250 K **1** zurückbildet. Bei 77 K konkurriert kurzwellige Fluoreszenz. Erst bei 193 K (in Triacetin) und 298 K wird auch eine intensive rote Emission beobachtet (s. Tab.1 und Abb. 1). Die langwellige Emission ist nach den Sauerstofflöschenzeiten längerlebiger (ca. 15 ns) als die kurzwellige (< 2 ns)⁸⁾. Das rote Licht wird daher offenbar von elektronisch angeregtem **4*** emittiert, das aus **2** und (oder) **3** durch Bindungsbruch gebildet werden kann (Molekülmodelle lassen keine Präferenz erkennen). Die geringe Energie des chemisch erzeugten Lichts und die deutliche Solvensabhängigkeit (s. Tab. 1) weisen **4*** als intramolekularen Exciplex mit sandwichartiger Konformation aus^{9a)}. Trotz der verhältnismäßig hohen Chemilumineszenz-ausbeute gibt es keine Exciplexemission aus bei 77 K photochemisch gebildetem **4**. Ebensowenig läßt sich die rote Emission durch sensibilisierte Anregung von **1** (CH₂Cl₂; Acetophenon, Benzophenon, Thioxanthon) oder durch Belichtung der Kristalle von **1** bei 77 K erreichen^{9b)}.



Tab. 1. UV- und Lumineszenzdaten der Verbindungen 1, 4, 5 und 8

Verb.	Solvens (Temp.)	UV (Korr. Anregung) λ_{\max} [nm]	Fluoreszenz λ_{\max} [nm] (Φ)	$\frac{\Phi_{\text{N}_2}}{\Phi_{\text{O}_2}}$	Chemilumines- kor.zenz λ_{\max} [nm] (Φ)	$\lambda_{0,1}^a$	$\frac{\Phi_{\text{N}_2}}{\Phi_{\text{O}_2}}$	$\frac{\Phi_{\text{Chemilum.}}}{\Phi_{\text{Fluor.}}}$
1	3-MP (77 K)		277.5, 283.5, 228 sh, 293 sh		—			
1	MTHF (77 K)	249 sh, 258, 266, 273	278, 285, 295 sh		—			
1	3-MP/O ₂ (298 K)	249 sh, 257.5, 265.5, 273	290.5, 302 sh		597	531		
1	CH/N ₂ (298 K)	249 sh, 257, 266, 273	288 (0.0037)	1.02	598 (0.28)	531	1.81	76
1	CH ₃ CN/N ₂ (298 K)	250 sh, 258.5, 265.5, 273	292		603	535	1.68	20
1	PropBr/N ₂ (298 K) ^{b)}		290		601	535		71
1	CH ₂ Cl ₂ /O ₂ (298 K)	250 sh, 259, 266, 273.5	292		602	535		
1	C ₆ H ₆ /O ₂ (298 K) ^{b)}		290		601	535		
4	MTHF (77 K)	335, 351 sh, 354.5, 369, 374, 383, 389, 395	396, 400.5 sh, 407 sh, 419.5, 428 sh, 446, 475					
5	CH/N ₂ (298 K)	222 sh, 290	—		670	570		
5	3-MP (77 K)	223 sh, 269 sh, 294	—		622 ^{c)}	553		
5	EP (83 K)	272 sh, 296	—		640 ^{c)}	555		
5	Kristalle (298 K)	$\lambda < 395^d)$	—		685 ^{c)}	570		
8	3-MP (77 K)	257, 266 sh, 273 sh, 279.5 sh, 282 sh, 286.5 sh, 291	295, 303, 308, 312 sh, 318, 323.5, 333 sh, 350 sh		—			
8	Kristalle (298 K)	$\lambda < 330^d)$	—		602	558		

^{a)} Wellenlänge auf der kurzwelligen Seite, bei der 10% Φ_{\max} beobachtet wird. — ^{b)} Schräger Lichteinfall. — ^{c)} Bei einer Chopperfrequenz von 50 Hz (1/3 hell, 2/3 dunkel) läßt sich rechtwinklig keine Lumineszenz mehr nachweisen. — ^{d)} Nur Anregungsspektrum.

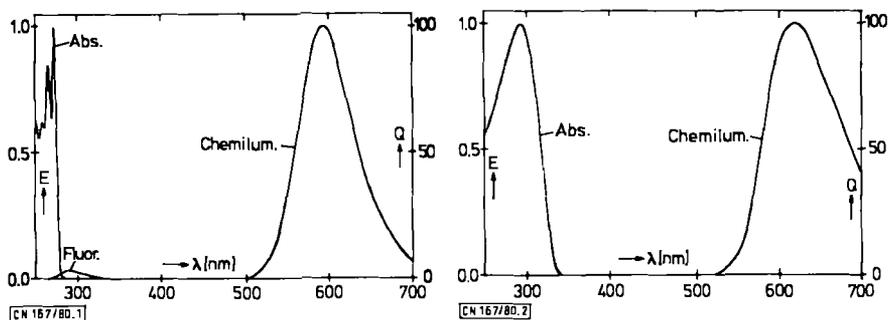
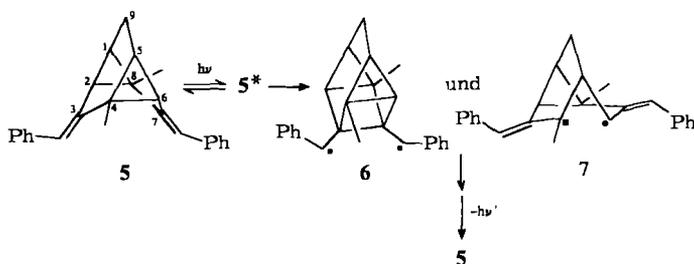
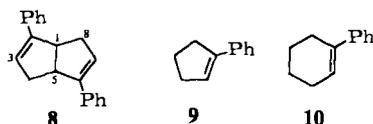


Abb. UV- (relative Extinktion) und quantenkorierte Lumineszenzspektren (relative Intensität [%]) bei gleichem Maßstab für Fluor. und Chemilum., links: von **1** in CH bei 298 K, rechts: von **5** in 3-MP bei 77 K



Im Gegensatz zu den Verhältnissen bei **1** ist die rote Chemilumineszenz ($\tau < 10^{-3}$ s), die als Folge der Belichtung des Triasteranderivats **5** (s. Exp. Teil) allein auftritt, besonders intensiv, wenn die Kristalle oder glasige Lösungen bei 77 K angeregt werden (s. Tab. 1, Abb.). In Cyclohexan (N_2 ; 293 K) ist die Emission sehr intensitätsschwach, in *n*-Propylbromid nicht mehr nachweisbar (mindestens 20mal weniger als in Cyclohexan), aber im hochviskosen Triacetin bei 253 K und vor allem bei 193 K wieder deutlich ausgeprägt. Da sich zwischen 77 K und 298 K keine längerwellig absorbierenden Photoprodukte bilden, muß wegen des extremen Abstandes von Absorption und Emission sowie auch aus energetischen Gründen angenommen werden, daß kurzlebige Triplett-**5** emittiert¹⁰⁾ und daß dieses mangels fördernden Schweratomeffekts sowie mangels Sensibilisierbarkeit (CH_2Cl_2 ; Acetophenon, Benzophenon, Thioxanthon) aus primär gebildetem **6** (Bindungsbruch) und (oder) **7** (Bindungsbildung) entsteht. Diese Prozesse sind energetisch möglich. Für Triplett-**5** ist dank kurzem Abstand zwischen den π -Systemen (Minimalabstand laut Molekülmodell 2.8 Å) eine hohe Excimerstabilisierung zu erwarten.

Eine ebenfalls rote kurzlebige Lumineszenz bei der Belichtung von **8**¹¹⁾ ist an den kristallinen Zustand gebunden (s. Tab. 1). Es muß geschlossen werden, daß sich im Kristall (vermutlich intermolekular) Diradikale bilden, aus denen emittierendes Triplett-**8** entsteht. **9**, **10** und die 3,7-Diphenylbicyclo[3.3.0]octa-2,6- sowie -2,7-diene^{2,11)} geben unter den verschiedenen Bedingungen keine rote Chemilumineszenz.



Da Chemilumineszenzmessungen sehr hohe Empfindlichkeit besitzen, sollten sie auch zum Nachweis weiterer Diradikale und zur Spektroskopie nicht direkt erhältlicher Triplets dienen können.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für großzügige Sachbeihilfen, Herrn Dr. D. Hunkler für die NOE-Messungen.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte, UV-, Emissions-, ¹H-NMR-Spektren, Hochdruckflüssigchromatographie (hplc), Molekülmodelle, Tieftemperaturtechnik und Mikroanalysen: s. Lit.¹²⁾. – MS: Atlas CH-4-Gerät. – Für die Quantenkorrektur ($dQ/d\lambda$) von 500–800 nm (spektrale Auflösung 5 nm; R 446-Photomultiplier) dienen *m*-(Dimethylamino)nitrobenzol und 4-Dimethylamino-4'-nitrostilben¹³⁾, für die Lumineszenzausbeuten Diphenylether ($\Phi_{\text{Fl}} = 0.83 \cdot 0.030$)^{1,8)} als Standard. – Kristallisierte und wenig transparente Proben werden unter einem Einfallswinkel von 30° angeregt und unter einem Beobachtungswinkel von 60° gemessen. – Die Kristallfilme erzeugt man durch Eindunsten von Dichlormethanlösungen auf einer Quarzplatte. – Die feinfraktionierten spektralreinen Lösungsmittel sind mit Luft (O₂) oder Stickstoff (N₂) gesättigt: Acetonitril, Benzol, Cyclohexan (CH), Diethylether/Isopentan = 1:1 (EP), Dichlormethan, Glycerintriacetat (Triacetin), 3-Methylpentan (3-MP), 2-Methyltetrahydrofuran (MTHF) und *n*-Propylbromid (PropBr). – Bei den Sensibilisierungsversuchen werden die Lösungen 3mal bei 77 K vakuumentgast. – Die Verbindungen **1** (Schmp. 298°C), **5** (Schmp. 142°C) und **8** (Schmp. 136°C)¹¹⁾ werden bis zur hplc-Reinheit an SiO₂ chromatographiert und aus Toluol, Acetonitril sowie Diethylether umkristallisiert.

E,E-3,7-Dibenzyliden-4,8-dimethyltetracyclo[3.3.1.0^{2,8}.0^{4,6}]nonan (**5**): Zu dem aus 365 mg (15 mmol) Magnesium und 1.9 g (15 mmol) Benzylchlorid in Diethylether bereiteten Grignard-Reagenz tropft man 0.88 g (5.0 mmol) 4,8-Dimethyltetracyclo[3.3.1.0^{2,8}.0^{4,6}]nona-3,7-dion¹⁴⁾, rührt 12 h, versetzt mit 20 ml 0.5 N HCl, extrahiert erschöpfend mit Ether und chromatographiert den Extrakt an einer Kieselgelsäule (300 g) bei 0°C mit Benzol/Cyclohexan (1:1). Aus sterischen Gründen bildet sich nur ein Dibenzyliden-Isomeres (hplc-Analyse): 0.65 g (40%) **5**, Schmp. 142°C (aus CH₃CN bei –30°C).

UV (CH₃CN): λ_{max} (log ϵ) = 225 (sh, 4.20), 295 nm (4.44). – ¹H-NMR (250 MHz, C₆D₆): δ = 7.43–7.37 (4 Aromaten-H, m); 7.28–7.20 (4 Aromaten-H, m); 7.12–7.03 (2 Aromaten-H, m); 6.45 (2H, br. s, $\Delta\nu_{1/2} = 2.5$ Hz); 2.58 (2-, 6-H, br. d, $J = 8.5$, $\Delta\nu_{1/2} = 3$ Hz); 2.01 (9-H₂, t, $J = 2.5$ Hz); 1.17–1.10 (1-, 5-H, dm, $J = 8.5$ Hz u. a.); 1.03 (6H, s). NOE-Differenzspektrum (250 MHz, CCl₄/CDCl₃ = 70:30, 23°C, Einstrahlung der Methyl-H-Frequenz): das Singulett der Olefin-H erscheint mit ca. dreimal höherer Intensität als die Signale von 1-, 5-H und 2-, 6-H. – MS (70 eV): $m/e = 324$ (100%, M⁺); 309 (13%, M – CH₃); 233 (81%, M – C₇H₇); 91 (100%, C₇H₇⁺).

C₂₅H₂₄ (324.4) Ber. C 92.54 H 7.46 Gef. C 92.34 H 7.63

Literatur

- ¹⁾ G. Kaupp, E. Teufel und H. Hopf, *Angew. Chem.* **91**, 232 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 215 (1979).
- ²⁾ G. Kaupp, *Liebigs Ann. Chem.* **1973**, 844, und dort zit. Lit.
- ³⁾ Z. B. K.-D. Gundermann, *Organische Chemie in Einzeldarstellungen*, 11. Chemilumineszenz organischer Verbindungen, S. 23, 26, Springer, Berlin 1968; R. F. Vassil'ev, *Prog. React. Kinet.* **4**, 305 (1967).

- 4) Chemilumineszenzmechanismen und Peroxidderivate: *F. McCapra*, *Prog. Org. Chem.* **8**, 231 (1973); *M. F. Golde* und *B. A. Thrush*, *Adv. At. Mol. Phys.* **11**, 361 (1975); *I. W. A. Smith*, *Adv. Chem. Phys.* **28**, 1 (1975); *G. B. Schuster*, *Acc. Chem. Res.* **12**, 366 (1979).
- 5) Nach der spektroskopischen Identifizierung des 1,4-Diradikals aus [2.2]Paracyclophan¹⁾ muß die verzögerte Fluoreszenz des Edukts bei 7 K [*K. Matsui*, *N. Nishi*, *M. Kinoshita* und *S. Nagakura*, *Chem. Phys.* **35**, 111 (1978)] aus energetischen Gründen andersartig gedeutet werden.
- 6) *G. Felix*, *R. Lapouyade*, *A. Castellan*, *H. Bouas-Laurent*, *J. Gaultier* und *C. Hauw*, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 409; *A. Couture*, *A. Lablache-Combiér*, *R. Lapouyade* und *G. Felix*, *J. Chem. Res. (S)* **1979**, 258; (*M*) **1979**, 2887.
- 7) *J. Gaultier*, *C. Hauw*, *H. Bouas-Laurent*, *Acta Crystallogr., Sect. B* **32**, 1220 (1976).
- 8) *I. B. Berlman*, *Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules*, 2. Aufl., S. 58 f., Academic Press, New York 1971.
- 9) ^{a)}Vgl. *H. Beens*, *H. Knibbe* und *A. Weller*, *J. Chem. Phys.* **47**, 1183 (1967) und intramolekulare Excimere: *G. Kaupp* und *I. Zimmermann*, *Angew. Chem.* **88**, 482 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 441 (1976); auch Fluoreszenz von [2.2]Paracyclophan [$\lambda_{\max}^{\text{korrt}} = 352$ (CH₂Cl₂); 355.5 (CH¹); CH₃CN); 356 (C₆H₆; C₂H₅OH); 358 (PropBr); 358 nm (MTHF, 77 K)¹⁾]; Emissionen elektronisch angeregter 1,4-Diradikale wie **2** und **3** sollten scharf strukturiert sein (vgl. Lit.¹⁾); die strukturierten Phosphoreszenzspektren von Dibenzobicyclo[2.2.2]octa-2,5-dienen liegen deutlich kürzerwellig (*G. Kaupp*, *Liebigs Ann. Chem.* **1977**, 254). – ^{b)}Bei Raumtemperatur emittieren belichtete Kristalle von **1** gelbes Licht ($\lambda_{\max}^{\text{korrt}} = 560$ nm). Dies und die längerwellige Lumineszenz von **1** in CH wurde im Sinne einer adiabatischen [4 + 2]-Photocycloreversion gedeutet: *H.-D. Becker* und *K. Sandros*, *Chem. Phys. Lett.* **55**, 498 (1978).
- 10) Styrol phosphoresziert nicht. Sein Triplettniveau ergibt sich aus der O₂-induzierten S₀/T₁-Absorption zu 21600 cm⁻¹ (463 nm): *D. F. Evens*, *J. Chem. Soc.* **1957**, 1351; **1959**, 2753.
- 11) *G. Kaupp* und *K. Krieger*, *Angew. Chem.* **84**, 719 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 719 (1972), und dort zit. Lit.
- 12) *G. Kaupp* und *H.-W. Grüter*, *Chem. Ber.* **113**, 1458 (1980).
- 13) *W. Lippert*, *W. Nägele*, *I. Seibold-Blankenstein*, *U. Staiger* und *W. Voss*, *Z. Anal. Chem.* **170**, 1 (1959).
- 14) *P. A. Knott* und *J. Mellor*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1972**, 1030; zur Nomenklatur s. *H. Musso* und *U. Biethan*, *Chem. Ber.* **100**, 119 (1967).