

161. Zum Mechanismus der photochemischen Umwandlung von 2-Alkyl-indazolen in 1-Alkyl-benzimidazole.

II. Photophysikalische und photochemische Primärprozesse

von Willy Heinzelmann, Michael Märky und Paul Gilgen

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zürich, Rämistrasse 76, CH-8001 Zürich

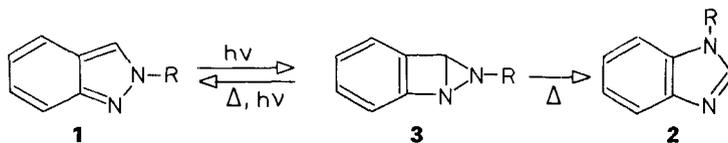
(15. XII. 75)

Mechanistic studies on the photoisomerization of 2-alkyl-indazoles into 1-alkyl-benzimidazoles. II. Primary photochemical processes and photophysical deactivation. – *Summary.* In the previous paper [1] the structure of the intermediate in the photochemical indazole-benzimidazole-isomerization was discussed (**3** in *Scheme 1*). In this communication experiments concerning the photochemical primary processes and photophysical deactivation of 2-alkyl-indazoles (**1**) are described.

The quantum yield of the rearrangement **1** → **2** (Φ_R) decreases with decreasing temperature while the fluorescence quantum yield (Φ_F) increases and finally reaches a constant value ($\neq 1$) (Fig. 10). This behaviour is inconsistent with the mechanism shown in *Scheme 2*. Photoreaction and fluorescence are both quenched, but not to the same extent, by freon 113 (Fig. 2). In addition the *Stern-Volmer*-plots are not linear. These observations are best explained by assuming the existence of two excited states in equilibrium (*Scheme 3*). The mechanism in *Scheme 3* correctly explains the quenching experiments and the temperature dependence of Φ_R and Φ_F if the *Arrhenius* law holds for the two rate constants k_{SX} and k_R . However, for a quantitative calculation of Φ_R , an additional branching of the reaction pathway must be postulated (*Scheme 4*). Two-dimensional drawings of hypothetical potential energy surfaces of the ground state and the first excited singlet state yielding a qualitative picture of the reaction and deactivation pathways of the discussed molecule are given in Fig. 15a and b.

Im ersten Teil unserer Untersuchungen zum Mechanismus der Photoisomerisierung von 2-Alkyl-indazolen (**1**) (*Scheme 1*) wurde gezeigt, dass die Quantenausbeute für die Bildung des Primärproduktes **3** von der Temperatur abhängt [1].

Scheme 1



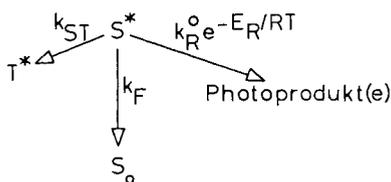
In der vorliegenden Arbeit berichten wir über detaillierte Studien zum Desaktivierungsverhalten von 2-Alkyl-indazolen und zum Verlauf der photochemischen Primärreaktion **1** → **3**. Diese Untersuchungen wurden vorwiegend an 2,3-Dimethylindazol vorgenommen, doch zeigen alle 2-Alkyl-indazole, die sich photochemisch in 1-Alkyl-benzimidazole umwandeln lassen, qualitativ dasselbe Verhalten. Quantitative Messungen wurden zudem an drei Indazolen durchgeführt, die diese Reaktion nicht zeigen (vgl. Tabelle 1).

2-Alkyl-indazole zeigen eine aussergewöhnlich starke Abhängigkeit der Fluoreszenzquantenausbeute von der Temperatur: Bei hohen Temperaturen scheint die Fluoreszenz vollständig zu verschwinden, während bei tiefen Temperaturen die Fluoreszenzquantenausbeuten konstante Werte erreichen, die z.T. über 0,9 liegen, jedoch immer signifikant von 1 verschieden sind (vgl. Fig. 8). Im Falle des 2-*t*-Butyl-4-methyl-indazols wurde bei diesen tiefen Temperaturen zudem eine praktisch konstante Triplett-Quantenausbeute von $\Phi_T = 1 - \Phi_F$ gefunden [2] [3].

Während demnach bei tiefen Temperaturen Fluoreszenz und *Intersystem-Crossing* die beiden einzigen Desaktivierungsprozesse des tiefsten angeregten Singulettzustandes der 2-Alkyl-indazole darstellen, findet bei höheren Temperaturen zusätzlich die erwähnte photochemische Umwandlung in 1-Alkyl-benzimidazole statt. Diese Photo-reaktion verläuft ebenfalls aus dem tiefsten angeregten Singulett-Zustand des Indazols [4] [5]. Die Quantenausbeute nimmt mit steigender Temperatur zu und erreicht schliesslich einen konstanten Wert (vgl. Fig. 10).

Es liegt daher nahe, für die Interpretation der erwähnten Temperaturabhängigkeiten einen Ansatz gemäss *Schema 2* zu versuchen, in welchem Fluoreszenz und Photoreaktion direkt konkurrierende Vorgänge sind.

Schema 2



Die Quantenausbeuten Φ_F (Fluoreszenz) und Φ_R (Photoreaktion) lassen sich dann theoretisch als Funktion der drei Desaktivierungskonstanten darstellen:

$$\Phi_F = \frac{k_F}{k_F + k_{ST} + k_R^0 e^{-E_R/RT}} \quad (1)$$

$$\Phi_R = \frac{k_R^0 e^{-E_R/RT}}{k_F + k_{ST} + k_R^0 e^{-E_R/RT}} \quad (2)$$

Für die Temperaturabhängigkeiten von Φ_F und Φ_R ergeben sich gemäss den Gleichungen (3) und (4) *Arrhenius*-Diagramme mit gleichen Steigungen:

$$\frac{1}{\Phi_F} - \frac{1}{\Phi_F^{00}} = \frac{k_R^0}{k_F} e^{-E_R/RT} \quad \text{mit} \quad \Phi_F^{00} \equiv \frac{k_F}{k_F + k_{ST}} \quad (3)$$

$$\frac{\Phi_R}{1 - \Phi_R} = \frac{k_R^0}{k_F + k_{ST}} e^{-E_R/RT} \quad (4)$$

In Fig. 1 sind die entsprechenden *Arrhenius*-Diagramme mit den experimentellen Grössen Φ_F und Φ_R dargestellt. Es ist offensichtlich, dass die experimentellen Temperaturabhängigkeiten nicht mit einem einfachen *Arrhenius*-Ansatz nach *Schema 2* beschrieben werden können.

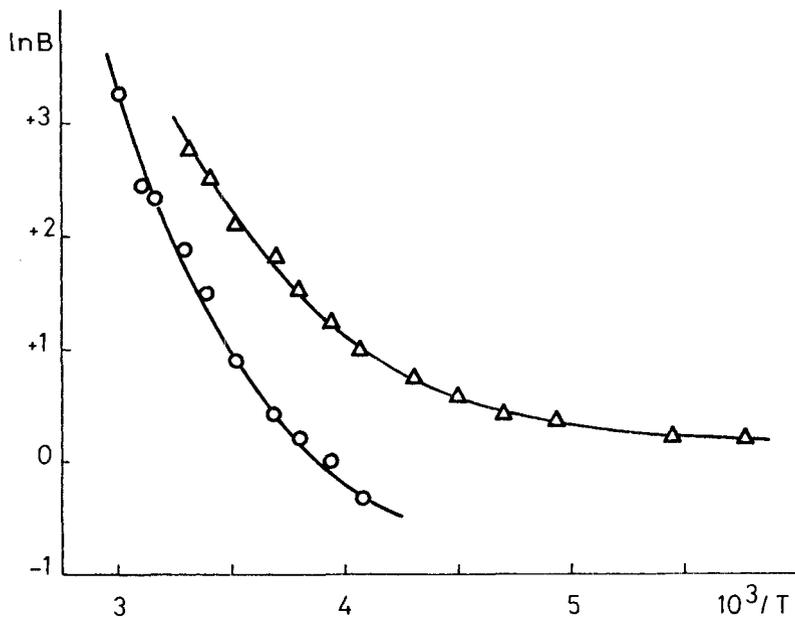


Fig. 1. Arrhenius-Diagramme für Fluoreszenz und Photoisomerisierung (Gl. (3) und (4))

$$\circ \quad B = \frac{\Phi_R}{1 - \Phi_R} \qquad \Delta \quad B = \frac{1}{\Phi_F} - \frac{1}{\Phi_F^{00}}$$

Zusätzliche Information über die wirklichen Desaktivierungsmechanismen konnte aus dem Studium der Fluoreszenzlöschung durch chlorhaltige Lösungsmittel wie Tetrachlorkohlenstoff, Frigen 113 ($C_2Cl_3F_3$), Chloroform *etc.* gewonnen werden. Diese Substanzen wirken als Löcher sowohl der Fluoreszenz als auch der Photo-Isomerisierung. Dabei werden jedoch Photoreaktion und Fluoreszenz nicht gleich stark gelöscht, wie dies bei Gültigkeit von *Schema 2* der Fall sein müsste. Vielmehr verschwindet die Photo-Isomerisierung schon bei wesentlich geringeren Löcherkonzentrationen als die Fluoreszenz, welche auch in den reinen chlorierten Lösungsmitteln noch nicht vollständig unterdrückt ist (Fig. 2).

Die Fluoreszenzlöschung kann zudem nicht nach einem einfachen bimolekularen Löschmechanismus nach *Stern-Volmer* ausgewertet werden: Die *Stern-Volmer*-Diagramme zeigen einen deutlich gekrümmten Kurvenverlauf, der erst für relativ hohe Löcherkonzentrationen in eine Gerade übergeht (Fig. 3). Dieser Kurvenverlauf deutet auf einen Wechsel im Löschmechanismus hin¹⁾.

¹⁾ Andere Gründe für die Krümmung der *Stern-Volmer*-Diagramme (wie z. B. Änderung der Polarität und Viskosität des Lösungsmittels) konnten bei der Durchführung der Löschexperimente (siehe *exper. Teil*) ausgeschlossen werden.

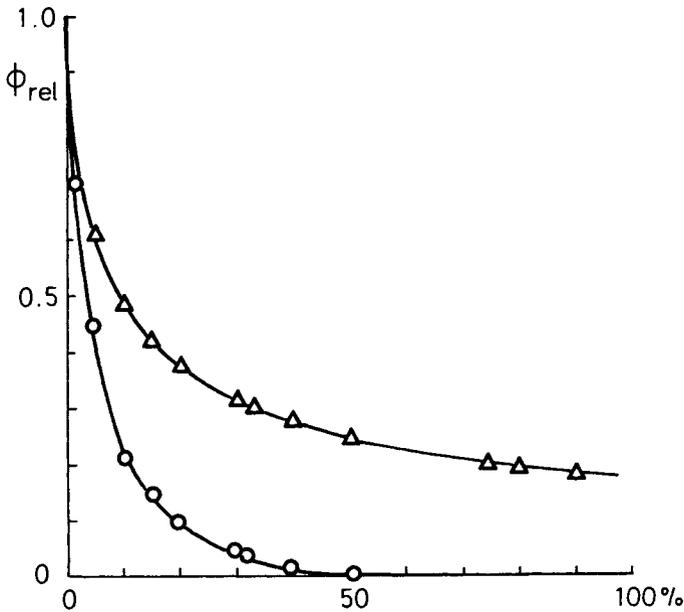
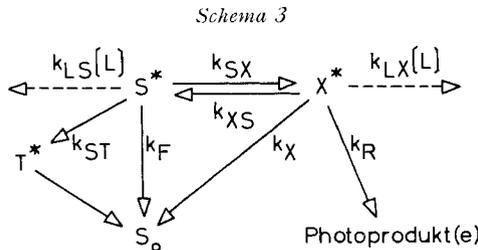


Fig. 2. Löschung der Fluoreszenz und der Photoisomerisierung von 2,3-Dimethyl-indazol in Äthanol durch Frigen 113 (Vol. %) Δ Fluoreszenz \circ Photoisomerisierung

Bei einem Vergleich der Kurven in Fig. 2 und 3 fällt auf, dass die Löscherkonzentration, bei der vollständige Löscherung der Photo-Isomerisierung eintritt, etwa mit dem Übergang der Stern-Volmer-Kurve in eine Gerade zusammenfällt. Der Verlauf der Reaktionsausbeute entspricht etwa dem Grad der Abweichung der Stern-Volmer-Kurve von der Geraden.

Dieses Verhalten kann modellmässig mit einem Desaktivierungsmechanismus gedeutet werden, bei dem zwei angeregte Zustände miteinander im Gleichgewicht stehen, wobei der eine, S^* , fluoresziert, während der andere, X^* , Ausgangspunkt der Photo-reaktion ist (Schema 3).



Die Quantenausbeuten Φ_F und Φ_R ergeben sich in diesem Fall als Funktionen der Desaktivierungskonstanten unter der üblichen Annahme quasistationärer Zustände:

$$\frac{d[S^*]}{dt} = I_A + k_{XS}[X^*] - (k_F + k_{ST} + k_{SX} + k_{LS}[L])[S^*] = 0 \quad (5)$$

$$\frac{d[X^*]}{dt} = k_{SX}[S^*] - (k_X + k_R + k_{XS} + k_{LX}[L])[X^*] = 0 \quad (6)$$

mit $I_A = \text{Auregungsintensität}$

Ersetzt man in Gleichung (5) die Konzentration $[X^*]$ (aus Gleichung 6), so erhält man

$$[S^*] = I_A \frac{1}{(k_F + k_{ST} + k_{SX} + k_{LS}[L]) - \frac{k_{SX} k_{XS}}{k_X + k_R + k_{XS} + k_{LX}[L]}} \quad (7)$$

Die Intensität der Fluoreszenzemission I_E ist gegeben durch

$$I_E = k_F[S^*] = I_A \frac{k_F}{(k_F + k_{ST} + k_{SX} + k_{LS}[L]) - \frac{k_{SX} k_{XS}}{k_X + k_R + k_{XS} + k_{LX}[L]}} \quad (8)$$

Damit ergibt sich die Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F zu

$$\Phi_F = \frac{I_E}{I_A} = \frac{k_F}{(k_F + k_{ST} + k_{SX} + k_{LS}[L]) - \frac{k_{SX} k_{XS}}{k_X + k_R + k_{XS} + k_{LX}[L]}} \quad (9)$$

oder mit

$$\Phi_F^0 = \frac{k_F}{k_F + k_{ST} + k_{SX} + k_{LS}[L]} \quad (10)$$

und

$$a = \frac{k_{SX}}{k_F + k_{ST} + k_{SX} + k_{LS}[L]} \cdot \frac{k_{XS}}{k_X + k_R + k_{XS} + k_{LX}[L]} = \Phi_{SX}^0 \cdot \Phi_{XS}^0 \quad (11)$$

$$\Phi_F = \Phi_F^0 \left(1 + \frac{a}{1-a} \right) \quad (12)$$

Analog erhält man für die Reaktionsquantenausbeute Φ_R

$$\Phi_R = \frac{k_R[X^*]}{I_A} = \Phi_{SX}^0 \cdot \Phi_{XR}^0 \left(1 + \frac{a}{1-a} \right) \quad (13)$$

mit

$$\Phi_{XR}^0 = \frac{k_R}{k_X + k_R + k_{XS} + k_{LX}[L]} \quad (14)$$

Setzt man $(I_F)_0$ für die Intensität der ungelöschten Fluoreszenz ($[L] = 0$) und $(I_F)_L$ für die Fluoreszenzintensität mit Löscher sowie a^0 für die Grösse a (Gleichung 11) in Abwesenheit von Löscher, so wird

$$\frac{(I_F)_0}{(I_F)_L} = \frac{\frac{k_F}{k_F + k_{ST} + k_{SX}} \left(1 + \frac{a^0}{1-a^0} \right)}{\frac{k_F}{k_F + k_{ST} + k_{SX} + k_{LS}[L]} \left(1 + \frac{a}{1-a} \right)} \quad (15)$$

Nimmt man nun an, dass der Zustand X^* wesentlich effektiver gelöscht wird als S^* ($k_{LX} \gg k_{LS}$ oder längere Lebensdauer von X^*), so wird bei kleinen Löscherkonzentrationen zunächst hauptsächlich gleichzeitig mit der Photoreaktion die Fluoreszenz der aus X^* zurückgebildeten Singulettzustände S^* verschwinden. Bei hohen Löscherkonzentrationen wird schliesslich $a = 0$, und Gleichung (15) geht in

$$\frac{(I_F)_0}{(I_F)_L} = \left(1 + \frac{k_{LS}[L]}{k_F + k_{ST} + k_{SX}}\right) \left(1 + \frac{a^0}{1 - a^0}\right) \quad (16)$$

über.

Diese Gleichung stellt eine *Stern-Volmer*-Gerade dar mit der Steigung

$$k_{LS} \cdot \tau_S \left(1 + \frac{a^0}{1 - a^0}\right)$$

und mit einem Ordinatenabschnitt

$$A = 1 + \frac{a^0}{1 - a^0} \quad (17)$$

Fig. 3 zeigt, dass Gleichung (15) das experimentell beobachtete Verhalten vollständig zu beschreiben vermag.

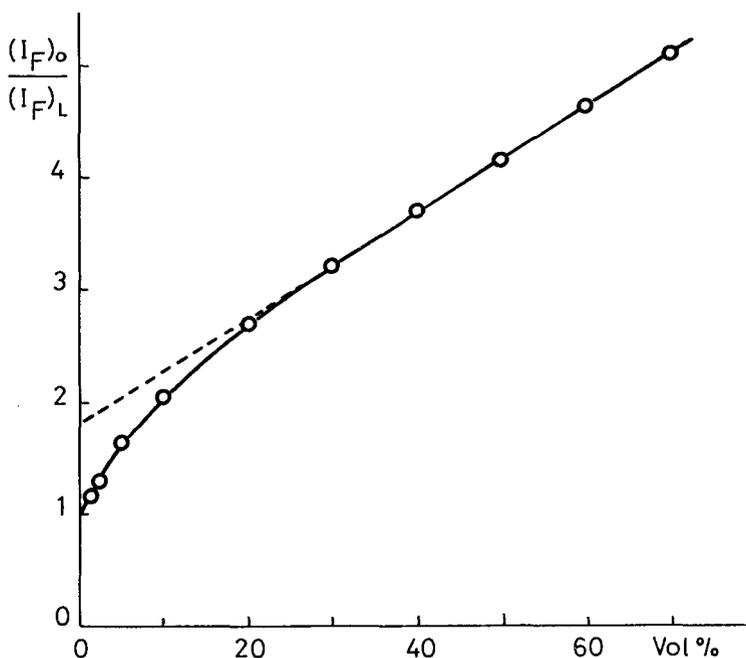


Fig. 3. Stern-Volmer-Diagramm für die Fluoreszenzlöschung von 2,3-Dimethyl-indazol in Äthanol durch Frigen 113. \circ Experimentelle Werte, — aus Gl. (15) mit den Parametern $a^0 = 0,25$; $\tau_S \cdot k_{LS} = 0,3$; $\tau_X \cdot k_{LX} = 3,0$ berechnete Kurve

Aufgrund der aus *Schema 3* gewonnenen Formeln ist es auch möglich, aus der Abweichung der experimentell gemessenen *Stern-Volmer*-Diagramme von der extra-

polierten Geraden die Reaktionsquantenausbeuten als Funktion der Löscherkonzentration zu bestimmen. In Fig. 4 sind die gemessenen Reaktionsausbeuten und die aus Fig. 3 berechneten Werte dargestellt. Die ausgezeichnete Übereinstimmung zeigt, dass das *Desaktivierungsschema 3* tatsächlich eine Beschreibung der experimentellen Daten erlaubt.

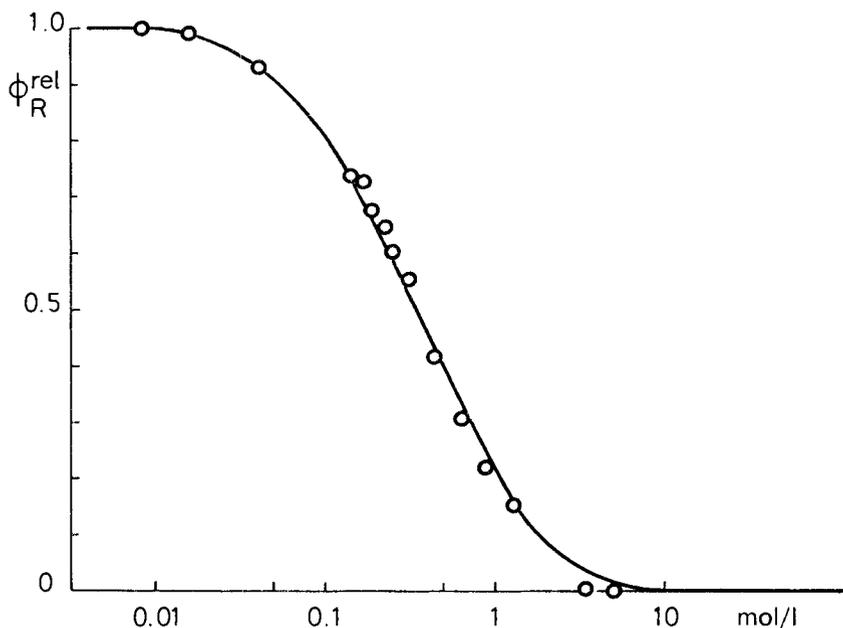


Fig. 4. Löscherung der Photo-Isomerisierung von 2,3-Dimethyl-indazol in Äthanol durch Frigen 113. \circ Experimentell ermittelte relative Quantenausbeuten, — aus der Fluoreszenzlöscherung berechnete Kurve (siehe Text)

Es liegt nahe, die anfangs erwähnten Temperaturabhängigkeiten von Φ_F und Φ_R ebenfalls mit diesem Desaktivierungsschema zu deuten. Dabei können wie in *Schema 2* die Konstanten k_F und k_{ST} als temperaturunabhängig angenommen werden, und die Einführung einer strahlungslosen Desaktivierungskonstanten k_S ist nicht notwendig ($\Phi_F + \Phi_T = 1$). Als einziger temperaturabhängiger Desaktivierungsprozess von S^* bleibt somit die Bildung von X^* . Für die Konstante k_{SX} wird daher nach *Arrhenius* $k_{SX} = k_{SX}^0 e^{-E_X/RT}$ gesetzt.

Information über die Desaktivierungsprozesse von X^* konnte wiederum aus Fluoreszenz-Löscherexperimenten gewonnen werden. In einem beschränkten Temperaturbereich war es möglich, vollständige *Stern-Volmer*-Diagramme in Funktion der Temperatur aufzunehmen. Aus den Achsenabschnitten A dieser Diagramme (Fig. 5) konnte die Grösse

$$\frac{A}{\Phi_F} - \frac{1}{\Phi_F^{00}} = \frac{k_{SX}}{k_F} \quad (18)$$

(vgl. Gl. (3) und (10))

experimentell bestimmt werden. Ihre Temperaturabhängigkeit entspricht tatsächlich dem oben angenommenen *Arrhenius*-Verhalten für k_{SX} , und die entsprechenden Parameter k_{SX}^0/k_F und E_X können der graphischen Darstellung (Fig.6) entnommen werden.

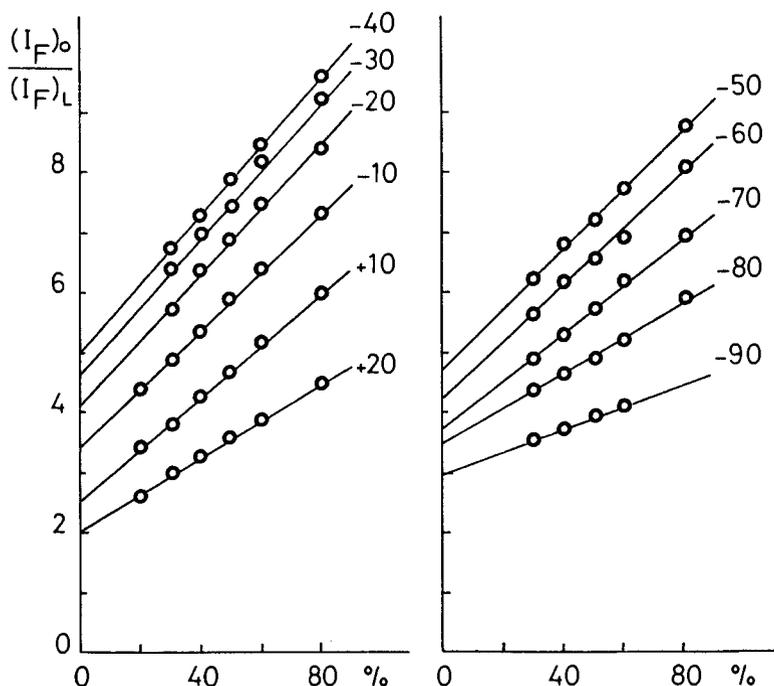


Fig.5. Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenzlöschung von 2,3-Dimethyl-indazol in Äthanol mit Frigen 113 (Frigen-Konzentration in Vol.%, Temperatur in °C). Dargestellt ist nur der bei hohen Frigen-Konzentrationen lineare Bereich der Stern-Volmer-Diagramme (vgl. Fig.3)

Damit ist jedoch auch die Grösse

$$(\Phi_{XS}^0)_{L=0} = a^0 \left(\frac{k_F + k_{ST} + k_{SX}}{k_{SX}} \right) = \frac{k_{XS}}{k_{XS} + k_R + k_X} \quad (19)$$

(vgl. Gl. (11)) bestimmt. Ihre Temperaturabhängigkeit kann wiederum mit einem *Arrhenius*-Ansatz für eine einzige Desaktivierungskonstante beschrieben werden. Aufgrund der am Anfang erwähnten Temperaturabhängigkeit der Photoreaktion ist es sinnvoll, k_R als variabel anzusetzen.

Mit

$$k_R = k_R^0 e^{-E_R/RT}$$

wird

$$\frac{1}{(\Phi_{XS}^0)_{L=0}} - \frac{k_{XS} + k_X}{k_{XS}} = \frac{k_R^0}{k_{XS}} e^{-E_R/RT} \quad (20)$$

Bei geeigneter Wahl von $(k_{XS} + k_X)/k_{XS}$ entsteht daraus, wie in Fig.7 dargestellt ist, eine *Arrhenius*-Gerade, aus der sich die Parameter k_X/k_{XS} , k_R^0/k_{XS} und E_R bestimmen lassen.

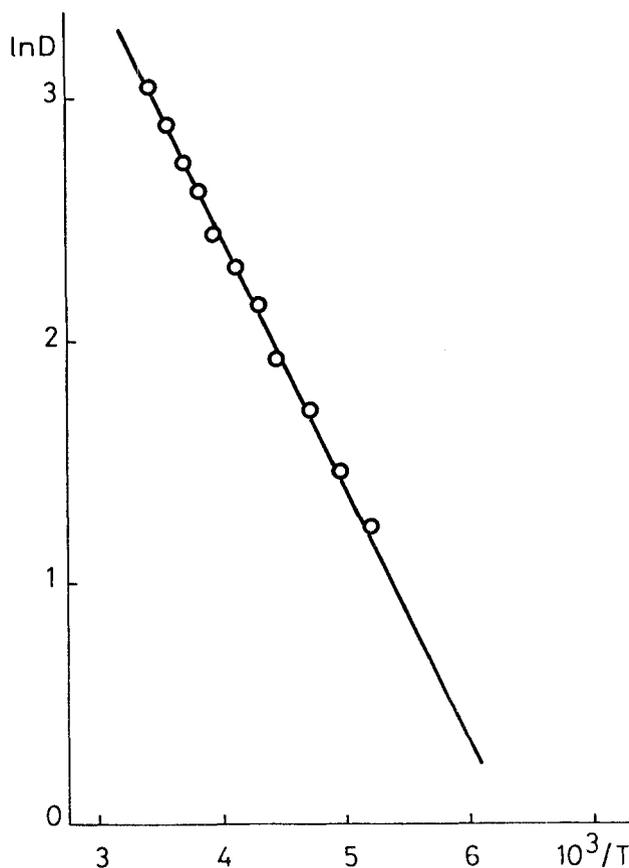


Fig. 6. Bestimmung der Arrhenius-Parameter der Konstanten k_{SX}

$$D = \frac{\Lambda}{\Phi_F} - \frac{1}{\Phi_F^{00}} \quad (\text{Gl. (18)}), \quad \text{---} \frac{k_{SX}^0}{k_F} = 7,35 \cdot 10^2; \quad E_X = 2100 \text{ cal/mol}$$

Es sind nun sämtliche Parameter von *Schema 3* bekannt, und anhand der Gleichungen (11), (12), (13) und (17) lassen sich zur Kontrolle die Temperaturabhängigkeiten von Φ_F , Φ_R und A berechnen. Die Fig. 8–10 zeigen, dass die experimentellen Werte sehr gut auf den berechneten Kurven liegen. Damit ist gezeigt, dass mit Hilfe von *Schema 3* und nur zwei temperaturabhängigen Konstanten (k_{SX} und k_R) sowohl die Löschung von Fluoreszenz und Photochemie als auch deren Temperaturabhängigkeiten quantitativ beschrieben werden können.

Da die experimentellen Werte von Φ_R zur Bestimmung der Desaktivierungsparameter nicht benötigt wurden, stellt die Tatsache, dass auch das Temperaturverhalten der Reaktionsquantenausbeute korrekt beschrieben wird, eine wichtige Stütze des vorgeschlagenen Desaktivierungsmechanismus dar.

Allerdings wird mit *Schema 3* lediglich das relative Temperaturverhalten der Reaktionsquantenausbeute richtig beschrieben. Um auch die korrekten Absolut-

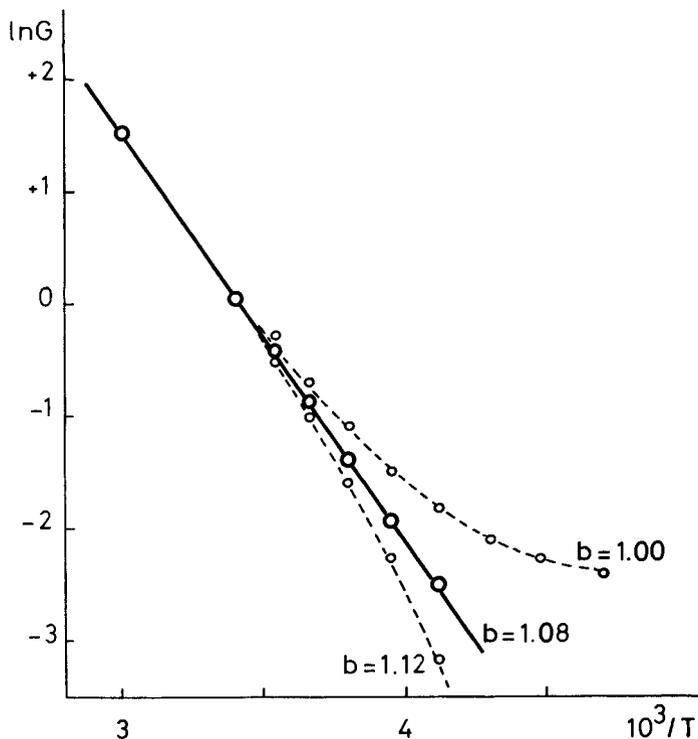


Fig. 7. Bestimmung der Arrhenius-Parameter der Konstanten k_R

$$G = \frac{1}{\Phi_{XS}^0} - b = \frac{k_R^0}{k_{XS}} e^{-E_R/RT} \quad (\text{Gl. (20)}, \quad \frac{k_R^0}{k_{XS}} = 3,2 \cdot 10^5;$$

$$E_R = 7400 \text{ cal/mol}; \quad \frac{k_X}{k_{XS}} = 0,08$$

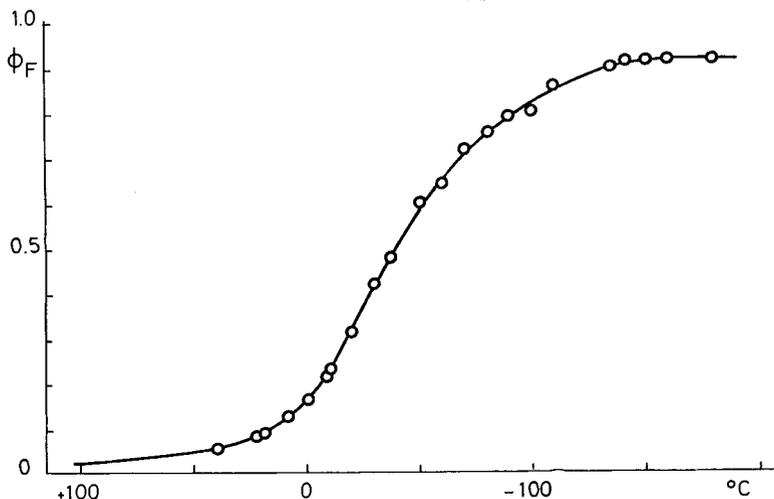


Fig. 8. Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenzquantenausbeute von 2,3-Dimethyl-indazol in Äthanol.
 ○ Experimentelle Werte ($\pm 5\%$), — berechnete Kurve (Gl. (12))

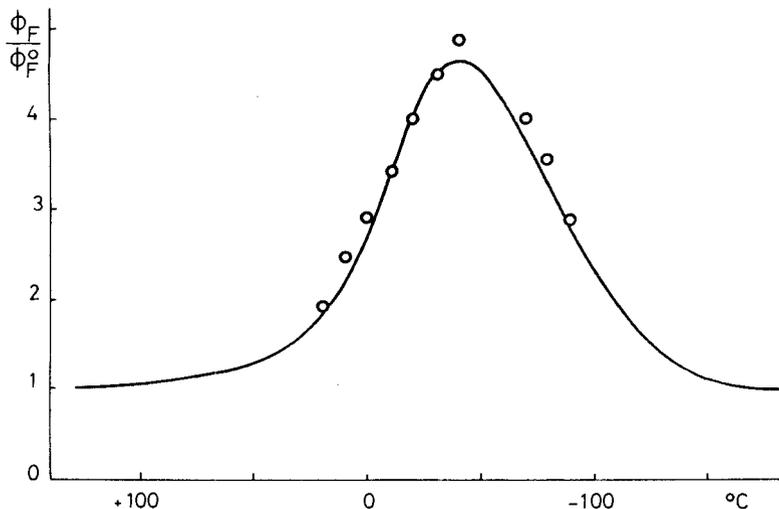


Fig.9. Abhängigkeit der Grösse A von der Temperatur (2,3-Dimethylindazol in Äthanol).
 ○ Experimentelle Achsenabschnitte, — berechnete Werte (Gl. (17))

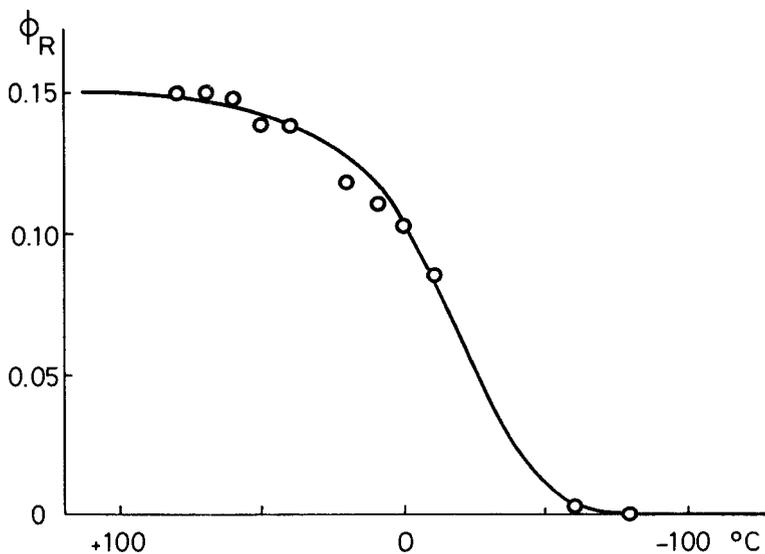
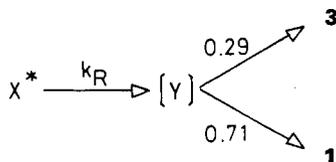


Fig.10. Quantenausbeute der Photo-Isomerisierung von 2,3-Dimethyl-indazol in Äthanol (Bildung von **3**). ○ Experimentelle Werte ($\pm 5\%$), — nach Gl. (13) berechnete, mit einem Faktor $R = 0,15$ korrigierte Kurve (siehe Text)

werte zu erhalten, müssen die berechneten Werte für Φ_R noch mit einem (temperaturunabhängigen) Faktor R multipliziert werden (siehe Fig.10). Dieser Faktor beträgt z.B. für 2,3-Dimethyl-indazol in Äthanol 0,15, in Dimethylbutan/*n*-Pentan (DMBP) dagegen 0,29. Da keinerlei Nebenreaktionen beobachtet werden, kann dies nur bedeuten, dass der Prozess $X^* \rightarrow$ Photoprodukt(e) in *Schema 3* lediglich zu 15%

bzw. 29% zum Zwischenprodukt **3** führt, zu 85% resp. 71% dagegen wieder Indazol im Grundzustand liefert; es liegt also eine weitere Verzweigung des Reaktionsverlaufs vor (*Schema 4*).

Schema 4



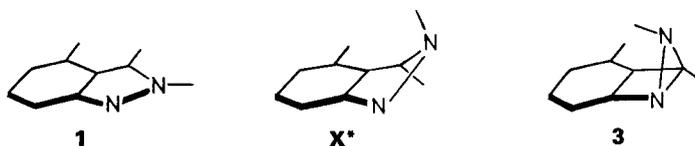
Einen Hinweis auf den möglichen Mechanismus dieser Aufspaltung liefert das photochemische Verhalten des Zwischenproduktes **3** (siehe [1]). Die Quantenausbeute für die photochemische Bildung von Indazol (**1**) aus dem Zwischenprodukt in 3-Methylpentan beträgt unabhängig von der Temperatur 0,73. Dieser Wert und die Temperaturunabhängigkeit stimmen sehr gut mit dem oben angegebenen Faktor R überein.

Dieses Verhalten wäre z.B. zu erwarten, wenn der in *Schema 4* mit **Y** bezeichnete Zustand mit dem angeregten Zwischenprodukt **3*** identisch wäre. Energetische Überlegungen lassen diesen Mechanismus allerdings als unwahrscheinlich erscheinen: Die Anregungsenergie von **3** beträgt etwa 102 kcal/mol, während diejenige von Indazol etwa 92 kcal/mol beträgt (vgl. UV.-Spektren der beiden Molekeln in [1]). Die Energie des Zustandes **Y** kann aufgrund der gefundenen *Arrhenius*-Parameter für die Umwandlung $S^* - X^*$ und $X^* - Y$ (Tabelle 1) nicht höher als 10 kcal/mol über S^* , also nicht mehr als 102 kcal/mol über dem Indazol-Grundzustand liegen. Dies entspricht jedoch gerade der Anregungsenergie von **3**. Da nun **3** thermisch nicht aus Indazol gebildet werden kann, seine Grundzustandsenergie also wesentlich über derjenigen des Indazols liegen muss, ist eine thermische Bevölkering von **3*** aus S^* ebenfalls ausgeschlossen.

Wir ziehen daher einen Mechanismus vor, in dem die Primärreaktion $X^* \rightarrow$ Photoprodukt(e) zu einem Punkt **Y*** auf der Energie-Hyperfläche des angeregten Singulett-Zustandes führt, von dem aus Desaktivierung auf einen Sattelpunkt der Grundzustandshyperfläche stattfindet. Von diesem Sattelpunkt aus ist dann eine temperaturunabhängige Bildung von Indazol (**1**) einerseits und des Zwischenproduktes **3** andererseits möglich. Der Punkt **Y*** auf der Hyperfläche des angeregten Zustandes ist offenbar auch von **3*** aus erreichbar (Fig. 11).

Der Zustand X^* könnte als ein bereits in Richtung **3** deformiertes angeregtes Indazol aufgefasst werden (*Schema 5*).

Schema 5



Diese Vorstellung ist vereinbar mit der Tatsache, dass X^* offenbar nicht durch direkte Lichtabsorption erreichbar ist, also keinen spektroskopischen Zustand des Indazols darstellt. Es konnte weder bei den Fluoreszenzuntersuchungen, noch bei den Messungen von Reaktionsquantenausbeuten eine Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge festgestellt werden. Andererseits konnte auch keine Fluoreszenz von X^* nachgewiesen werden. Gemäss Fig.11 wäre eine solche Fluoreszenz etwa im

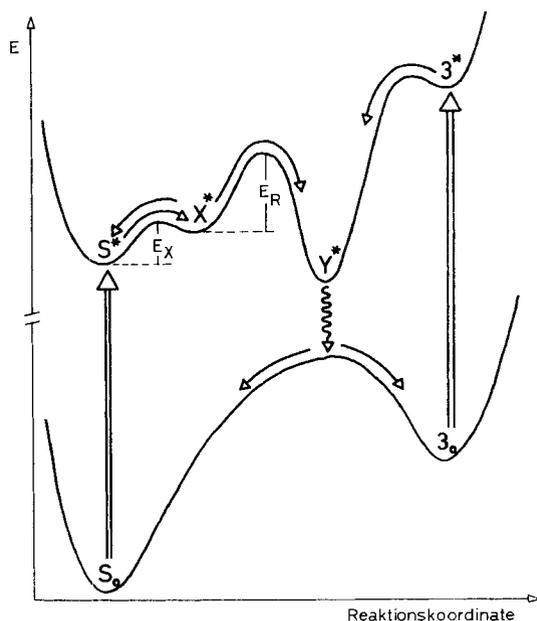


Fig.11. Schnitte durch die Energie-Hyperflächen der angeregten Singulett-Zustände und des Grundzustandes entlang der Reaktionskoordinaten 1–X–Y–3

gleichen Wellenlängenbereich wie die Indazol-Fluoreszenz oder etwas nach längeren Wellenlängen verschoben zu erwarten. Entsprechend dem abstossenden Potential im Grundzustand sollte die spektrale Verteilung strukturlos und breit sein. *Pantke* [6] fand zwar eine ungewöhnlich starke Blauverschiebung der Fluoreszenz von 2-*t*-Butyl-4-methyl-indazol in Äthanol beim Abkühlen auf -155° , welche mit einer zusätzlichen langwelligen Emission bei höheren Temperaturen gedeutet werden könnte. Wenn es sich hierbei jedoch um die gesuchte Emission von X^* handeln würde, so müsste dieselbe Verschiebung des Fluoreszenzspektrums bei Zugabe von Frigen zu Äthanol-Lösungen bei Raumtemperatur zu beobachten sein. Eine spektrale Änderung der Fluoreszenz konnte jedoch bei den Löslich-Experimenten nie beobachtet werden. Die Desaktivierung von X^* unter Bildung von Photoproducten erfolgt demnach sehr wahrscheinlich strahlungslos, wobei eine Beteiligung von Triplett-Zuständen nicht ausgeschlossen werden kann²⁾.

²⁾ Messungen der Triplett-Quantenausbeuten in Funktion der Temperatur, die Aufschluss über die Mechanismen der Triplett-Produktion geben sollten, sind geplant.

Für 2-*t*-Butyl-4-methyl-indazol in Äthanol wurde die Desaktivierungskonstante k_F nach der Methode von *Strickler-Berg* zu $1,1 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ berechnet [6]. Durch quantitative Anpassung (Gl. (15)) des bei 20° aufgenommenen *Stern-Volmer*-Diagramms (Fig. 12) konnten für diese Molekel neben den anderen Desaktivierungskonstanten von S^* auch die Löschkonstante k_{LS} bestimmt werden. Sie beträgt bei der Viskosität von reinem Frigen

$$k_{LS} = 3,7 \cdot 10^8 \text{ l/mol} \cdot \text{s}$$

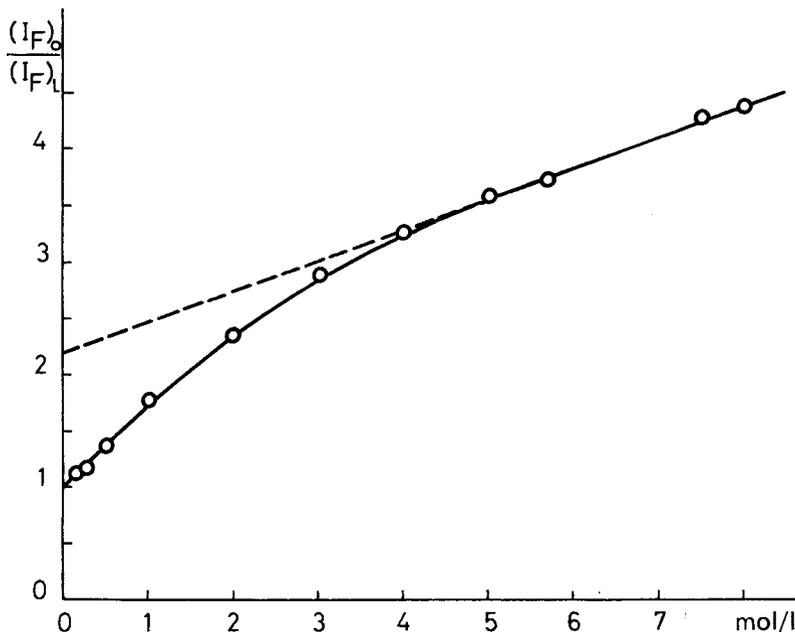
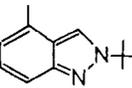
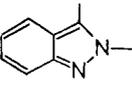
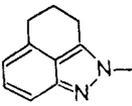


Fig. 12. Stern-Volmer-Diagramm für die Fluoreszenzlöschung von 2-*t*-Butyl-4-methyl-indazol in Äthanol durch Frigen 113. ○ Experimentelle Werte, — mit den in Tabelle 1 angegebenen Parametern berechnete Kurve

Unter der Annahme, dass die beiden Konstanten k_{LS} und k_{LX} identisch sind, lassen sich aus dieser Analyse auch die Absolutwerte der Desaktivierungskonstanten von X^* abschätzen. Nimmt man weiterhin an, dass die Löschkonstanten für andere Indazole ebenfalls nicht wesentlich vom oben angegebenen Wert abweichen, so können mit Hilfe der Anpassung nur eines vollständigen *Stern-Volmer*-Diagramms auch sämtliche Desaktivierungskonstanten anderer Indazole abgeschätzt werden. In Tabelle 1 sind solche Daten zusammengestellt.

Interessant ist dabei vor allem das Verhalten des 2-Methyl-2,3,4,5-tetrahydro-benz[*cd*]indazols. Dieses Indazol-Derivat ist bemerkenswert photostabil, offenbar, weil durch die Kohlenwasserstoffbrücke zwischen C(3) und C(4) die Isomerisierung zum entsprechenden Benzimidazol verunmöglicht wird. Aufgrund der Fluoreszenzanalyse lässt sich jedoch zeigen, dass der photochemische Primärprozess im angeregten Zustand tatsächlich wie bei andern sich isomerisierenden Indazolen bis zum Erreichen der Grundzustands-Hyperfläche bei Y abläuft, die photochemische Umwand-

Tabelle 1. *Desaktivierungsparameter einiger 2-Alkyl-indazole*

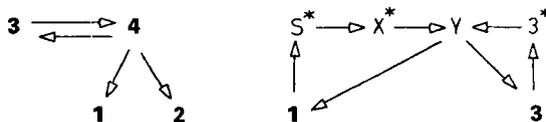
Verbindung	Lösungs- mittel	k_F [s ⁻¹]	k_{ST} [s ⁻¹]	k_{SX}^0 [s ⁻¹]	E_X [cal/mol]	k_{XS} [s ⁻¹]	k_X [s ⁻¹]	k_R^0 [s ⁻¹]	E_R [cal/mol]
	Äthanol	$1,1 \cdot 10^8$	$2,4 \cdot 10^7$	$9,0 \cdot 10^{10}$	2100	$5,2 \cdot 10^7$	$1,7 \cdot 10^6$	$1,1 \cdot 10^{12}$	4200
	Äthanol	$1,0 \cdot 10^8$	$8,5 \cdot 10^6$	$7,2 \cdot 10^{10}$	2050	$6,0 \cdot 10^7$	$5,2 \cdot 10^6$	$1,9 \cdot 10^{13}$	7400
	Dimethyl- butan/ Pentan	$1,1 \cdot 10^8$	$1,5 \cdot 10^7$	$1,1 \cdot 10^{12}$	3500	$2,5 \cdot 10^7$	$1,9 \cdot 10^7$	$1,3 \cdot 10^{13}$	6500
	Äthanol	$2,4 \cdot 10^8$	$1,7 \cdot 10^7$	$3,0 \cdot 10^{11}$	2100	$6,0 \cdot 10^7$	$1,8 \cdot 10^6$	$1,2 \cdot 10^{12}$	6150

lung also erst im Grundzustand verhindert wird. Da auch bei tiefen Temperaturen keinerlei kurzlebige Zwischenprodukte vom Typ **3** nachgewiesen wurden, muss angenommen werden, dass in dieser Molekel die in Fig. 11 dargestellten Verhältnisse etwa gemäss Fig. 13 verändert sind.

Auch im Falle des 2-Phenyl-indazols wurde keine Isomerisierung zum entsprechenden Benzimidazol beobachtet. Im Gegensatz zur vorher erwähnten Molekel zeigt dieses Indazol vollkommen normale *Stern-Volmer*-Diagramme (Fig. 14). Hier wird also offensichtlich bereits die Bildung des Zustandes **X*** und damit die photochemische Primärreaktion unterbunden.

Ein Vergleich des in dieser Arbeit entwickelten Reaktionsverlaufs mit dem in [1] vorgeschlagenen Mechanismus der thermischen Umwandlung des Zwischenproduktes **3** (Schema 6) zeigt, dass der Zustand **Y** nicht mit dem Zwischenprodukt **4** identisch sein kann. **4** liefert in direkten thermischen Reaktionen Indazol (**1**) und Benzimidazol (**2**), während aus **Y** ausschliesslich **1** und **3** entsteht.

Schema 6



Die beiden Reaktionswege lassen sich mit Hilfe von vereinfachten Höhenkurven-Darstellungen der Energiehyperflächen des Grundzustandes und des tiefsten angeregten Singulettzustandes veranschaulichen (Fig. 15a und b). Die in diesen Darstellungen als Ordinate gewählte Molekelkoordinate soll einer Ausdehnung von N(2)

aus der Molekelebene und damit verbundener Annäherung von N(2) an die Atome des Sechs-Ringes entsprechen (vgl. den Übergang von **1** nach **X**, *Schema 5*). Am unteren Rand dieses Schemas befinden sich daher die planaren Strukturen **1** und **2**, am oberen das nicht planare Zwischenprodukt **3**. Entlang der als Abszisse dargestellten Koordinate wird im wesentlichen eine neue Bindung zwischen N(1) und C(3) gebildet. Am rechten Rand befinden sich also die Strukturen **2** und **3**, in welchen N(1) und C(3) gebunden sind.

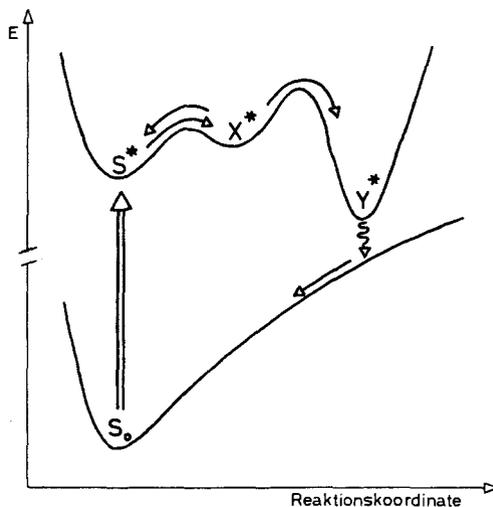


Fig.13. Schnitte durch die Potentialhyperflächen von 2-Methyl-2,3,4,5-tetrahydro-benz[cd]indazol (vgl. Fig.11)

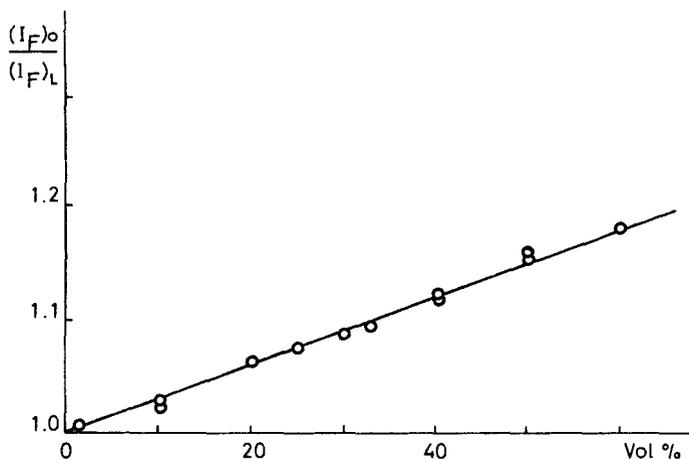


Fig.14. Stern-Volmer-Diagramm für die Fluoreszenzlöschung von 2-Phenyl-indazol in Äthanol durch Frigen 113

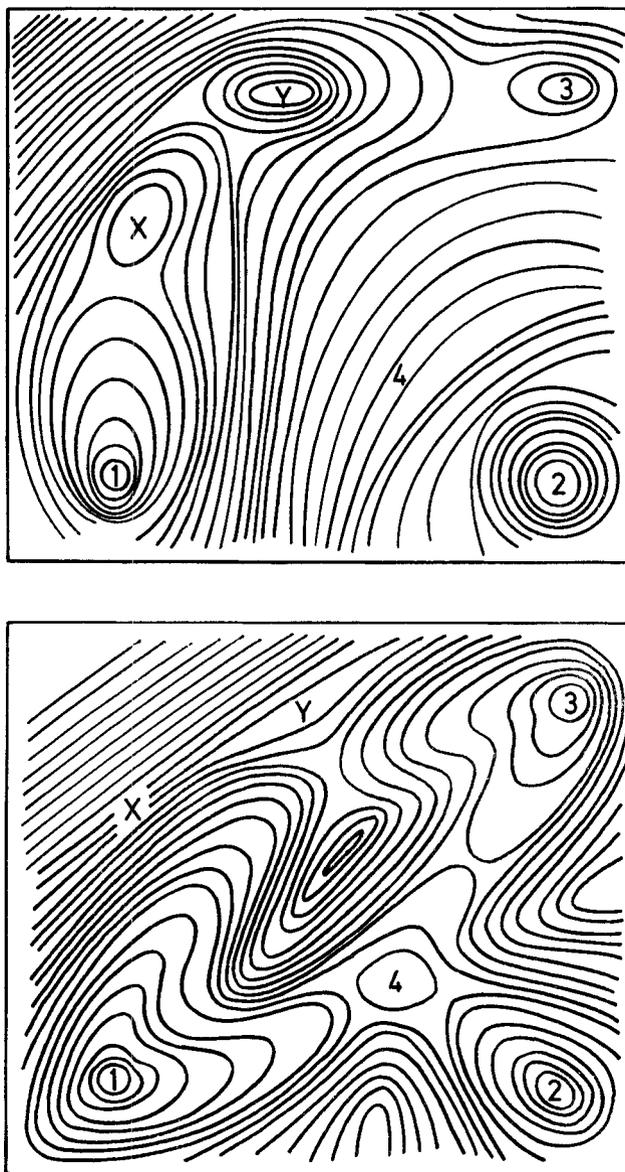


Fig. 15. Schematische Darstellung von Potentialhyperflächen. a (oben): Tiefster angeregter Singulett-Zustand, b (unten): Grundzustand (Erklärung im Text)

Das in Fig. 11 dargestellte Reaktionsprofil der photochemischen Umwandlung von **1** entspricht einem Schnitt durch die Hyperflächen entlang der Reaktionskoordinaten $1 \rightarrow X \rightarrow Y \rightarrow 3$. Der Grundzustand wird dabei an der Stelle **Y** in der Nähe eines Sattelpunktes erreicht, von wo aus **1** und **3** gebildet werden kann (temperaturunab-

hängiges Verzweigungsverhältnis R). Die thermische Umlagerung von **3** zu **4** (das z.B. die in [1] vorgeschlagene zwitterionische Struktur aufweisen könnte) benötigt eine geringere Aktivierungsenergie als eine Rückumwandlung von **3** über **Y** in **1**. Dem in [1] (*Schema 4*) vorgeschlagenen Mechanismus der thermischen Umwandlung von **3** entspricht der Reaktionsweg $\mathbf{3} \rightarrow \mathbf{4} \rightarrow \mathbf{1} + \mathbf{2}$. Die Struktur **4** ist im angeregten Zustand von keinem der eingezeichneten Minima aus erreichbar und auch im Grundzustand von den auf photochemischem Weg erreichbaren Strukturen **X** und **Y** durch eine Energiebarriere getrennt. **2** kann daher nur über **3**, in einer sekundären, thermischen Reaktion gebildet werden.

Wir danken dem *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* für die grosszügige Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

1. Bestimmung von Fluoreszenzquantenausbeuten. – Die Fluoreszenzquantenausbeuten von 2-*t*-Butyl-4-methyl-indazol (BMI) in Äthanol und von Diphenylanthracen (DPA) in 2-Methylpentan wurden in unserem Institut von *Pantke* [6] im Temperaturbereich von +25° bis –170° bestimmt. Die Messwerte wurden dabei auf die Fluoreszenzquantenausbeute von Anthracen in äthanolischer Lösung bei 25° ($\Phi_F = 0,28$) als Standard bezogen.

Für die Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenzquantenausbeuten verschiedener 2-Alkyl-indazole in Äthanol und Dimethylbutan/Pentan verwendeten wir BMI und DPA als Standardsubstanzen, wobei bei jeder Messtemperatur die Fluoreszenzintensitäten unter identischen Anregungsbedingungen (gleiche optische Dichte bei der Anregungswellenlänge) direkt verglichen wurden. Durch Durchperlen von Helium wurden alle Lösungen von Luftsauerstoff befreit. Zur Kontrolle wurden einzelne Lösungen auch durch mehrmaliges Ausfrieren in flüssigem Stickstoff und Abpumpen der Restgase auf ca. 10^{-6} Torr vollständig entgast. Beide Methoden lieferten innerhalb der Messgenauigkeit identische Fluoreszenzausbeuten.

2. Fluoreszenzlöschung durch Frigen 113. – Messungen relativer Fluoreszenzintensitäten in Funktion der Konzentration an Frigen 113 in Äthanol und Dimethylbutan/Pentan wurden auf derselben Apparatur wie die Bestimmung der Quantenausbeuten durchgeführt (vgl. [6]). Da diese Messungen bei z.T. sehr hohen (bis 80 Vol.%) Frigenkonzentrationen durchgeführt wurden, waren zusätzliche Untersuchungen notwendig, um allfällige, nicht durch bimolekulare Fluoreszenzlöschung sondern durch die Änderung der Lösungsmittelzusammensetzung bewirkte Einflüsse auf die Fluoreszenzausbeute zu erfassen:

2.1. Fluoreszenzspektren. Die Fluoreszenzspektren aller untersuchten Lösungen wurden vollständig aufgenommen und die Fluoreszenzintensität durch Integration der korrigierten Spektren bestimmt. Signifikante spektrale Unterschiede, die auf Emission von Verunreinigungen oder auf Bildung von Exciplexen hindeuten könnten, wurden keine beobachtet.

2.2. Einfluss von Luftsauerstoff. Die verwendeten Stammlösungen wurden durch Durchperlen von Helium sorgfältig von Luftsauerstoff befreit und unter Luftausschluss gemischt. Zur Kontrolle wurden mehrere bereits gemischte Lösungen durch Ausfrieren in flüssigem Stickstoff und Abpumpen der Restgase auf ca. 10^{-6} Torr vollständig entgast. Es konnten keine messbaren Unterschiede in den Fluoreszenzintensitäten verschieden behandelter Lösungen festgestellt werden.

2.3. Einfluss der Polarität des Lösungsmittels. Die Fluoreszenzquantenausbeute von 2-Alkylindazolen hängt stark von der Polarität des Lösungsmittels ab. Die Messung relativer Fluoreszenzintensitäten in Mischungen von Äthanol und Hexan zeigte jedoch, dass eine merkliche Abnahme der Fluoreszenzausbeute erst bei Mischungen mit über 80% Kohlenwasserstoffgehalt eintritt. Für die Berechnung der *Stern-Volmer*-Diagramme wurden die in Äthanol/Frigen gemessenen Fluoreszenzintensitäten trotzdem nicht mit der Fluoreszenzintensität in reinem Äthanol, sondern

mit der in entsprechenden Äthanol/Hexan-Gemischen gefundenen Intensität verglichen. Dass die gefundene Krümmung der *Stern-Volmer*-Diagramme nicht auf einen Effekt der Lösungsmittelpolarität zurückzuführen ist, zeigt übrigens auch die Tatsache, dass entsprechende Diagramme für Hexan/Frigen-Mischungen dieselbe Krümmung aufweisen, obwohl in diesem Fall ein wesentlich geringerer Polaritätsunterschied mit umgekehrtem Verhältnis vorliegt.

2.4. *Einfluss der Viskosität.* Bei höheren Frigen-Konzentrationen ändert sich auch die Viskosität der Lösungen und damit die Löschkonstante. Die Viskositäten aller Gemische wurden daher mit Hilfe eines *Ostwald*-Viskosimeters gemessen und bei der Auswertung der *Stern-Volmer*-Diagramme entsprechende Korrekturen vorgenommen.

2.5. *Trübung der Lösungen.* Wegen der beschränkten Mischbarkeit von Äthanol und Frigen 113 traten in Lösungen mit hohem Frigengehalt bei tieferen Temperaturen Trübungen auf. Messungen der Fluoreszenzlöschung konnten daher nur bis etwa -80° durchgeführt werden.

3. Bestimmung von Reaktionsquantenausbeuten. – Die zur Bestimmung von Reaktionsquantenausbeuten verwendete Technik ist im ersten Teil unserer Untersuchungen zum Mechanismus der Photoisomerisierung von Indazolen [1] beschrieben. In der gleichen Mitteilung wurde gezeigt, dass einmal gebildetes Zwischenprodukt **3** in einem temperaturunabhängigen Verhältnis Indazol (**1**) und Benzimidazol (**2**) liefert. Die Temperaturabhängigkeit der Quantenausbeute für die Bildung von **3** aus **1** konnte daher durch Bestrahlung bei der entsprechenden Temperatur, anschließende Erwärmung auf Raumtemperatur und UV.-spektroskopische Bestimmung der Abnahme von **1** oder der Zunahme an **2** ermittelt werden.

4. Löschung der Photoisomerisierung durch Frigen 113. – Zugabe von Frigen 113 zu Lösungen von 2-Alkyl-indazolen in Äthanol oder Hexan bewirkt nicht nur eine Unterdrückung der photochemischen Bildung von Benzimidazol, sondern auch die Bildung neuer Produkte. (Über das photochemische Verhalten von 2-Alkyl-indazolen in chlorhaltigen Lösungsmitteln soll in einer separaten Mitteilung berichtet werden [7]). Insbesondere wird bei höheren Frigenkonzentrationen ein Teil des photochemisch gebildeten Benzimidazols in einer thermischen Sekundärreaktion in ein in Hexan schwerlösliches Benzimidazoliumsalz umgewandelt. Bei der Bestimmung der Quantenausbeute für die Bildung von Benzimidazol in Hexan wurde daher nach der Bestrahlung eine definierte Menge Äthanol zugegeben, um dieses Sekundärprodukt vollständig zu lösen. Die Konzentration an Benzimidazol und Benzimidazoliumsalz konnte dann UV.-spektroskopisch quantitativ bestimmt werden. Als Ausbeute der Photoisomerisierung wurde die Summe der beiden Produkte verwendet (vgl. auch [7]).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *W. Heinzelmann, M. Märky & P. Gilgen*, *Helv.* **59**, 1512 (1976).
- [2] *P. Bircher, E. R. Pantke & H. Labhart*, *Chem. Physics Letters* **11**, 347 (1971).
- [3] *P. Bircher*, Dissertation Zürich 1971.
- [4] *J. P. Dubois*, Dissertation Zürich 1970.
- [5] *H. Labhart, W. Heinzelmann & J. P. Dubois*, *Pure appl. Chemistry* **24**, 495 (1970).
- [6] *E. R. Pantke*, Dissertation Zürich 1972.
- [7] *W. Heinzelmann, M. Märky & P. Gilgen*, in Vorbereitung.