

17. Zur strahlungslosen Desaktivierung des tiefsten angeregten Singulett-Zustandes von 2-Alkyl-indazolen in neutraler und protonierter Form

von Willy Heinzelmann

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

Professor *Heinrich Labhart* zum Gedenken

(14.XI.77)

On the Mechanism of Radiationless Deactivation of the First Excited Singlet State of 2-Alkyl-indazoles

Summary

The temperature dependence of the quantum yields of fluorescence (Φ_F), intersystem crossing (Φ_T) and photoreactions (Φ_R) have been measured for several neutral and protonated 2-alkyl-indazoles. The experimental data (*Fig. 1* and *3*) can be interpreted in terms of the reaction *schemes 1* and *2* with temperature independent constants for fluorescence emission and intersystem crossing and temperature dependent photochemical primary processes. Whereas at low temperatures the sum of the quantum yields of fluorescence and intersystem crossing equals 1, at higher temperatures a very efficient radiationless deactivation process takes place (*Table*). Based on kinetic and photochemical data it is concluded that this deactivation proceeds *via* a hypersurface crossing (*Fig. 2*) or hypersurface touching (*Fig. 4*) in the course of the photochemical rearrangements $1 \rightarrow 2$ and $4 \rightarrow 5$ respectively.

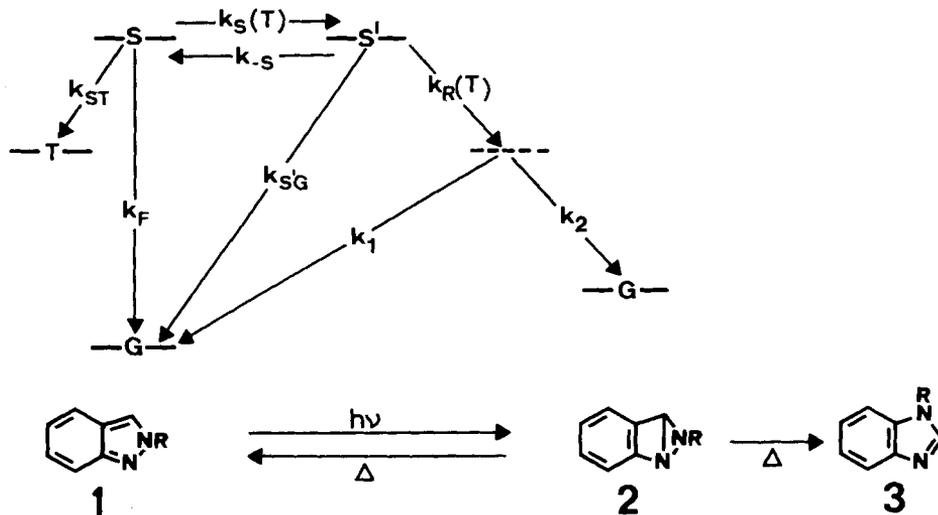
Similar mechanisms are expected to be responsible for the unusual internal conversion in other heterocyclic compounds.

1. Einleitung. - Es wird heute allgemein angenommen, dass die Desaktivierung des tiefsten elektronisch angeregten Singulett-Zustandes S_1 photostabiler organischer Molekeln zum überwiegenden Teil über Fluoreszenzmission und Intersystem-Crossing erfolgt. Der strahlungslose Übergang vom S_1 -Zustand zum Grundzustand S_0 («interne Konversion») kann wegen der normalerweise grossen Energiedifferenz nicht mit den oben erwähnten Prozessen konkurrieren [1]. Daraus folgt, dass die Summe von Fluoreszenz- und Triplett-Quantenausbeute $\Phi_F + \Phi_T$ nahe 1 liegt, was für eine beträchtliche Zahl organischer Molekeln experimentell bestätigt wurde (vgl. [2] und dort zitierte Literatur). Gesicherte Ausnahmen von dieser Regel sind spärlich: Neben vereinzelt aromatischen Kohlenwasserstoffen, die insofern die Regel bestätigen als es sich um Molekeln mit aussergewöhnlich tief

liegendem S_1 -Zustand (Azulen, Tetracen *etc.*) handelt, sind es vor allem heterocyclische Verbindungen, die trotz grosser Energiedifferenz eine starke interne Konversion $S_1 \rightarrow S_0$ aufweisen. Wenn auch in Einzelfällen die Existenz tief liegender, spektroskopisch nicht nachweisbarer Singulett-Zustände postuliert wurde [3], so fehlen doch befriedigende und vor allem experimentell abgesicherte Erklärungen für dieses aussergewöhnliche Verhalten. In der vorliegenden Arbeit berichten wir über Untersuchungen an 2-Alkyl-indazolen, die den Nachweis einer auch in diesen Molekeln starken strahlungslosen Desaktivierung des tiefsten elektronisch angeregten Singulett-Zustandes erbringen und zudem auch Schlüsse über den Mechanismus dieser Desaktivierung zulassen.

2. Untersuchungen an neutralen 2-Alkyl-indazolen. - Mit wenigen Ausnahmen zeigen 2-Alkyl-indazole (1) eine photochemische Isomerisierung zu 1-Alkylbenzimidazolen (3) über ein tricyclisches Zwischenprodukt 2 (*Schema 1*). Eine Analyse der Temperaturabhängigkeit dieser Singulett-Photoreaktion wurde bereits in früheren Arbeiten [4] [5] vorgenommen. Inzwischen konnten wir auch die damals noch fehlenden Werte für die Triplett-Quantenausbeuten Φ_T bestimmen: In Polystyrol gelöste Proben zeigen im Temperaturbereich von 77-250° K eine Phosphoreszenz mit nahezu temperaturunabhängiger Abklingzeit. Mit der üblichen Annahme einer temperaturunabhängigen Geschwindigkeitskonstanten k_P für die Phosphoreszenzemission ist unter diesen Bedingungen daher die Phosphoreszenzintensität direkt proportional Φ_T . Entsprechende Messungen an verschiedenen substituierten Indazolen ergaben ausnahmslos eine starke Zunahme von Φ_T mit sinkender Temperatur bis zu einem Grenzwert, der bei etwa 150° K erreicht wurde. Φ_T und Φ_F verhalten sich also nicht komplementär, wie aufgrund der in der Einleitung erwähnten Regel ($\Phi_T + \Phi_F \approx 1$) zu erwarten wäre, sondern verlaufen voll-

Schema 1. Photochemie von 2-Alkyl-indazolen und zur Deutung der Temperaturabhängigkeit photochemischer und photophysikalischer Prozesse verwendetes kinetisches Schema



kommen parallel (*Fig. 1*)¹⁾. Dieser Befund steht in Einklang mit dem in unserer früheren Arbeit [5] vorgeschlagenen Desaktivierungsschema mit temperaturunabhängigen Geschwindigkeitskonstanten für Fluoreszenz (k_F) und Intersystem-Crossing (k_{ST}) und einer in zwei temperaturabhängigen Teilschritten über ein Doppelminimum in der S_1 -Hyperfläche ablaufenden Photoreaktion (*Schema 1*).

Bei tiefen Temperaturen sind aufgrund dieses Schemas für Φ_F und Φ_T Grenzwerte zu erwarten, die sich zu 1 ergänzen. Dies wurde für 2-*t*-Butyl-4-methyl-indazol (BMI) in Äthanol mit $\Phi_T = 0,21 \pm 0,06$ und $\Phi_F = 0,82 \pm 0,16$ [6] experimentell bestätigt. Da der allgemeine Verlauf von Φ_F und Φ_T bei den übrigen Indazolen in jeder Beziehung demjenigen von BMI entspricht, ist die Annahme berechtigt, dass auch in diesen Fällen bei tiefen Temperaturen interne Konversion keine Rolle spielt, d. h. $\Phi_F + \Phi_T \approx 1$ ist. Bei Temperaturen über 150° K nehmen jedoch Φ_F und Φ_T parallel in einem Masse ab, das durch die bei diesen Temperaturen einsetzende Photoreaktion nicht kompensiert wird. Bei höheren Temperaturen findet demnach eine strahlungslose Desaktivierung statt, die Werte über 70% erreicht²⁾ (*Fig. 1* und *Tabelle*).

Der experimentelle Verlauf der Quantenausbeuten Φ_F , Φ_T und Φ_R kann nur dann quantitativ richtig beschrieben werden, wenn gemäss *Schema 1* angenommen wird, dass zwei Desaktivierungsprozesse mit verschiedenen Temperaturabhängigkeiten ablaufen: Die eine Desaktivierung ($k_{S'G}$) erfolgt aus dem temperaturabhängig bevölkerten Zustand S' und die andere (k_1) im späteren Reaktionsverlauf mit derselben Temperaturabhängigkeit wie sie für die Bildung des Produktes **2** beobachtet wird. Wie *Figur 1* zeigt, stimmen die mit den dort angegebenen Parametern aufgrund von *Schema 1* berechneten Kurven ausgezeichnet mit den experimentellen Ergebnissen überein (vgl. auch [5]). Genauere Aussagen über die beiden Desaktivierungswege $k_{S'G}$ bzw. k_1 können aus dem Verlauf der Energiehyperflächen entlang der Reaktionskoordinaten gewonnen werden: Für eine disrotatorische Elektrocyclisierung, wie sie die Reaktion **1** → **2** darstellt, ist dieser Verlauf weitgehend bekannt (vgl. z. B. [7]). Fügt man das experimentell nachgewiesene Doppelminimum in der S_1 -Hyperfläche hinzu, so erhält man das in *Figur 2* dargestellte Bild. Bekanntlich verlaufen photochemisch «erlaubte» Elektrocyclisierungen diabatisch, d. h. es findet im Reaktionsverlauf an der Stelle einer vermiedenen Kreuzung der Hyperflächen ein Übergang vom angeregten Zustand auf die Grundzustandshyperfläche statt. Bei 2-Alkyl-indazolen tritt dabei offenbar eine erhebliche Rückreaktion zum Reaktand ein. Bei höheren Temperaturen verschwinden Fluoreszenz und Intersystem-Crossing nahezu vollständig. Im Falle vom 2,3-Dimethyl-indazol (DMI) werden Grenzwerte von 0,29 für die Isomerisierung und 0,71 für die strahlungslose Desaktivierung erreicht; noch extremer sind die Verhältnisse beim 2-Methyl-2,3,4,5-tetrahydro-benz[*cd*]indazol (MBI), das sich aus sterischen Gründen nicht zum entsprechenden Benzimidazol isomerisieren kann und bei

- 1) Φ_F zeigt in Polystyrol den gleichen Verlauf wie in flüssigen Lösungen. Wir nehmen daher an, dass die in Polystyrol gemessenen Werte für Φ_T auch auf flüssige Lösungen übertragen werden können.
- 2) Die in dieser Mitteilung angegebenen Reaktionsquantenausbeuten Φ_R beziehen sich auf die Bildung des Zwischenproduktes **2**. Die thermische Rückreaktion von **2** nach **1** [4] ist daher nicht für die erwähnte Desaktivierung verantwortlich, sondern führt zu einer zusätzlichen Verminderung der Netto-Reaktionsausbeute. Bei BMI ist diese Rückreaktion quantitativ.

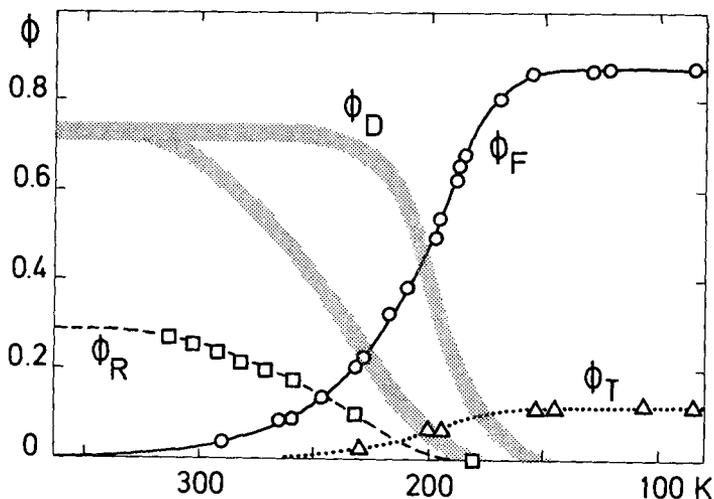


Fig. 1. Verlauf der Quantenausbeuten von Fluoreszenz (Φ_F), Intersystem-Crossing (Φ_T), Photoisomerisierung (Φ_R) und strahlungsloser Desaktivierung (Φ_D) für 2,3-Dimethyl-indazol in Funktion der Temperatur. Dargestellt sind gemessene Werte (für experimentelle Angaben siehe [4] [5]) und der aufgrund von Schema 1 unter Verwendung untenstehender Parameter berechnete Verlauf der entsprechenden Quantenausbeuten. Die schraffierten Kurven zeigen die Summe aller strahlungslosen Desaktivierungsprozesse (Φ_D) sowie den Anteil der über k_1 erfolgenden Desaktivierung.

Zur Berechnung verwendete Parameter (vgl. Schema 1):

$$k_{ST}/k_F = 0,14$$

$$k_S/k_F = 1 \cdot 10^4 \cdot e^{-E_A/RT}; E_A = 14,5 \text{ kJ/mol}$$

$$k_{SG}/k_{-S} = 0,76$$

$$k_R/k_{-S} = 5,2 \cdot 10^5 \cdot e^{-E_A/RT}; E_A = 21,9 \text{ kJ/mol}$$

$$k_2/k_1 = 0,41$$

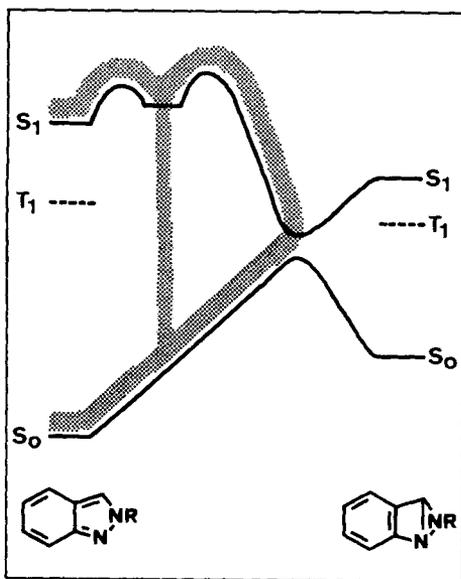


Fig. 2. Verlauf der Potentialhyperflächen für die photochemische Isomerisierung von 2-Alkyl-indazolen und Kanäle der strahlungslosen Desaktivierung (schraffierte Kurven)

gigen Photoreaktion³⁾, die zu einem Primärprodukt führt, das drei Reaktionsmöglichkeiten aufweist: Eine rasche temperaturunabhängige Rückreaktion zu **4** (k_4), mindestens einen temperaturunabhängigen, zu den erwähnten Nebenprodukten führenden Reaktionsweg (k_N) und eine temperaturabhängige mehrstufige Reaktion zu **6** (k_6), die erst bei Temperaturen über 250 °K merkliche Umsätze erreicht (*Schema 2*).

Wie aus *Figur 3* zu ersehen ist, stimmen auch in diesem Falle die mit den angegebenen Parametern aufgrund von *Schema 2* berechneten Kurven ausgezeichnet mit den experimentellen Ergebnissen überein.

Als Primärprodukt für die Umwandlung **4** → **6** wurde schon in früheren Mitteilungen [10] [12] ein Arylnitreniumion **5** vorgeschlagen. Aufgrund von Symmetrieüberlegungen kann für den Verlauf der Energiehyperflächen entlang der Reaktionskoordinaten **4** → **5** das in *Figur 4* gezeigte Bild erwartet werden⁴⁾. Daraus lässt sich ein adiabatischer Reaktionsweg ableiten, bei dem das Primärprodukt **5** in

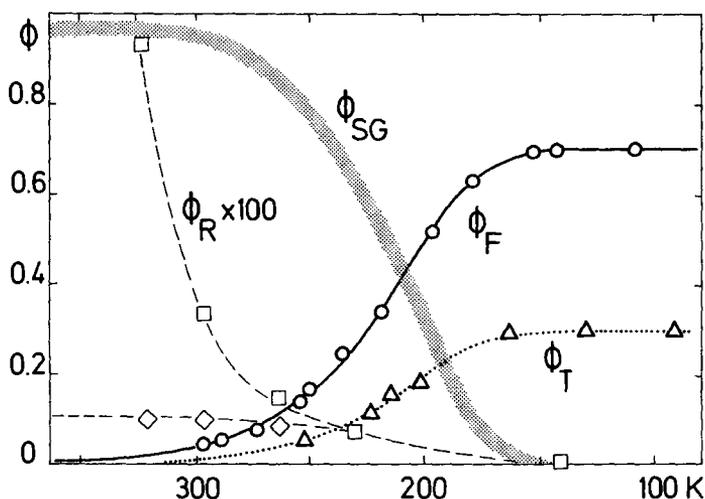


Fig. 3. Verlauf der Quantenausbeuten von Fluoreszenz (Φ_F), Intersystem-Crossing (Φ_T), Photoreaktion (Φ_R) und strahlungsloser Desaktivierung (Φ_{SG}) für 1-Äthyl-2-methyl-indazolium-tetrafluoroborat in Funktion der Temperatur. Dargestellt sind gemessene Werte (für experimentelle Angaben siehe [11]) und der aufgrund von *Schema 2* unter Verwendung untenstehender Parameter berechnete Verlauf der entsprechenden Quantenausbeuten. Für Φ_R ist auch der Anteil an nicht näher identifizierten Nebenreaktionen angegeben.

Zur Berechnung verwendete Parameter (vgl. *Schema 2*):

$$k_{ST}/k_F = 0,43$$

$$k_R/k_F = 2,9 \cdot 10^4 \cdot e^{-E_A/RT}; E_A = 18 \text{ kJ/mol}$$

$$k_N/k_4 = 1 \cdot 10^3$$

$$k_6/k_4 = 1,9 \cdot 10^3 \cdot e^{-E_A/RT}; E_A = 33 \text{ kJ/mol}$$

³⁾ Im Gegensatz zu den im Abschnitt 2 behandelten neutralen Indazolen genügt hier für eine formale Beschreibung der Temperaturabhängigkeiten eine einfache, nach Arrhenius temperaturabhängige Primärreaktion. Eine starke Temperaturabhängigkeit des Fluoreszenzspektrums deutet allerdings darauf hin, dass möglicherweise auch hier ein Doppelminimum in der S_1 -Hyperfläche vorliegt.

⁴⁾ Eine ausführliche Diskussion dieses Verlaufes findet sich in [11].

einem angeregten Singulett-Zustand gebildet wird. Das in *Schema 2* aufgrund einer kinetischen Analyse postulierte Primärprodukt mit drei Reaktionsmöglichkeiten stellt demnach ein angeregtes Singulett-Nitreniumion dar, das gemäss *Figur 4* in einer «photochemisch erlaubten» Reaktion wieder Indazol liefern kann. Dieser Prozess führt zur experimentell nachgewiesenen strahlungslosen Desaktivierung des angeregten Indazols.

4. Zusammenfassung und Diskussion. - Unsere Untersuchungen zeigen, dass in 2-Alkyl-indazolen eine aussergewöhnlich starke temperaturabhängige Desaktivierung des tiefsten angeregten Singulettzustandes zum Grundzustand stattfindet. Diese Desaktivierung erfolgt nicht direkt aus dem spektroskopisch nachweisbaren S_1 -Zustand der Indazole, sondern aus einem in Richtung der Reaktionskoordinaten deformierten Zustand, für welchen sich die Hyperflächen von S_1 und S_0 «kreuzen» (neutrale Indazole) oder «berühren» (protonierte Indazole). Interne Konversion $S_1 \rightarrow S_0$ erfolgt unter diesen Umständen mit hoher Wahrscheinlichkeit, wobei nicht nur Photoprodukte, sondern in einem erheblichen Masse auch wieder die Reaktanden gebildet werden. Dabei handelt es sich nicht um eine reversible Photoreaktion im Sinne einer thermischen Rückreaktion eines Primär- oder Zwischenproduktes, sondern vielmehr um eine photophysikalische Desaktivierung, indem die einzige im Verlauf dieses Prozesses nachweisbare Grundzustandsmolekel das Indazol ist. Wie die *Tabelle* zeigt, ist dieser Mechanismus auch bei Molekeln (MBI, EMI) wirksam, die nur eine sehr geringe Reaktionsquantenausbeute aufweisen, also weitgehend photostabil sind.

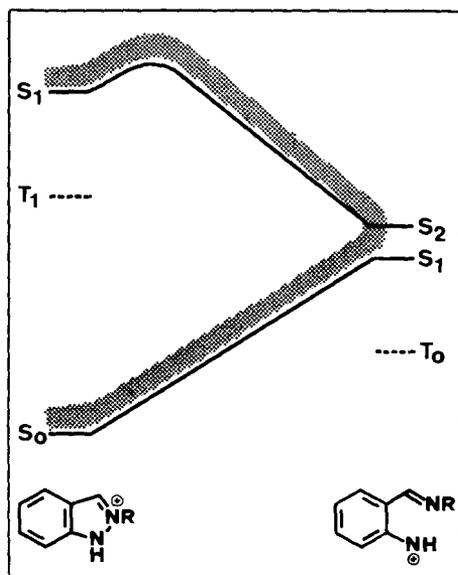


Fig. 4. Verlauf der Potentialhyperflächen für die photochemische Isomerisierung von protonierten Indazolen und Mechanismus der strahlungslosen Desaktivierung (schraffierte Kurve)

Tabelle. *Quantenausbeuten für Fluoreszenz (Φ_F), Intersystem-Crossing (Φ_T), Photoreaktion (Φ_R) und strahlungslose Desaktivierung (Φ_D) verschiedener Indazole*

	Grenzwerte bei 77°K ^{a)} ($\Phi_R, \Phi_D \approx 0$)		Raumtemperatur				Grenzwerte bei 350°K ^{b)} ($\Phi_F, \Phi_T \approx 0$)	
	Φ_F	Φ_T	Φ_F	Φ_T	Φ_R	Φ_D	Φ_R	Φ_D
2,3-Dimethyl-indazol (DMI)	0,88	0,12	0,036	0,005	0,24	0,72	0,3	0,7
2,3,4,6-Tetramethyl-indazol (TMI)	0,9	0,1	0,043	0,005	0,24	0,71	0,3	0,7
2-Methyl-2,3,4,5-tetrahydrobenz[cd]indazol (MBI)	0,93	0,07	0,068	0,008	0,00	0,92	0,0	1,0
2-(<i>t</i> -Butyl)-4-methyl-indazol (BMI)	0,82	0,18	0,10	0,02	0,2	0,68	0,2	0,8
2-Äthyl-1-methyl-indazolium-tetrafluoroborat (EMI)	0,7	0,3	0,05	0,02	0,003	0,93	0,03	0,97 ^{c)}

a) Die Grenzwerte für Φ_T wurden mit $\Phi_T = 1 - \Phi_F$ bestimmt.

b) Diese Grenzwerte wurden aufgrund von *Schema 1* bzw. *Schema 2* berechnet.

c) Diese Werte stellen keine Grenzwerte dar, indem für höhere Temperaturen gemäss *Schema 2* wieder eine Abnahme von Φ_D auf Kosten von Φ_R stattfinden sollte.

Es ist anzunehmen, dass Mechanismen ähnlicher Art auch bei anderen Molekeln eine wichtige Rolle spielen. Wie schon in der Einleitung erwähnt, wurde für verschiedene heterocyclische Verbindungen eine aussergewöhnlich starke strahlungslose Desaktivierung nachgewiesen. Mit den Indazolen verwandte Benzoheterocyclen wie z. B. Benzisoxazole und Anthranile zeigen ebenfalls sehr geringe Lumineszenz- und Photoreaktionsquantenausbeuten, wobei aufgrund der photochemischen Reaktivität [13–15] ähnliche Verhältnisse, wie sie in dieser Arbeit an Indazolen nachgewiesen wurden, zu erwarten sind. Entsprechende Untersuchungen sind geplant.

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

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] B.R. Henry & W. Siebrand, in: J.B. Birks, Ed., 'Organic Molecular Photophysics', Vol. 1, p. 153, J. Wiley & Sons, New York 1973.
- [2] F. Wilkinson, in: J.B. Birks, Ed., 'Organic Molecular Photophysics', Vol. 2, p. 127, J. Wiley & Sons, New York 1975.
- [3] B.J. Cohen & L. Goodman, J. chem. Physics 46, 713 (1967).
- [4] W. Heinzelmann, M. Märky & P. Gilgen, Helv. 59, 1512 (1976).
- [5] W. Heinzelmann, M. Märky & P. Gilgen, Helv. 59, 1528 (1976).
- [6] P. Bircher, E.R. Pantke & H. Labhart, Chem. Physics Letters 11, 347 (1971).
- [7] W.G. Dauben, L. Salem & N.J. Turro, Accounts chem. Res. 8, 41 (1975).
- [8] J. Michl, in: Fortschritte d. chem. Forschung, Bd. 46, 'Photochemistry', p. 1, Springer Verlag, Berlin 1974.
- [9] W. Siebrand & D.F. Williams, J. chem. Physics 49, 1860 (1968).
- [10] W. Heinzelmann, M. Märky & P. Gilgen, Helv. 59, 2362 (1976).
- [11] W. Heinzelmann, in Vorbereitung.
- [12] M. Georganakis, Dissertation, Universität Zürich 1972.
- [13] M. Ogata, H. Matsumoto & H. Kano, Tetrahedron 25, 5205 (1969).
- [14] Th. Doppler, Dissertation, Universität Zürich 1974.
- [15] W. Heinzelmann & M. Märky, Helv. 57, 376 (1974).