

149. Lösungsmittel-, Viskositäts-, Säure- und Substituenteneinflüsse auf die Photoisomerisierung und Relaxation symmetrischer Triazacarbocyanine bei 283 bis 323 K

von Heinz Balli* und Bruno Hellrung

Institut für Farbenchemie der Universität, St. Johannsvorstadt 10, CH-4057 Basel

(31. V. 85)

Influence of Solvents, Viscosity, Acid, and Substituents on the Photoisomerization and the Relaxation of Symmetrical Triazacarbocyanine Dyes at 283 to 323 K

Photobleaching and the reverse dark reaction of seven symmetrical triazacarbocyanine dyes with different heterocycles were studied dependent on solvent effects (protic and aprotic solvents), on effects of viscosity (glycerol/EtOH mixtures), and on effects of added acid. No effects of dissolved O₂ or added I₂ has been observed. Kinetic data (ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger , and $\Delta G_{298\text{ K}}^\ddagger$) of the reverse reaction are given. The effect of the substituents has been studied on two series of substituted triazacarbocyanine dyes. The mechanism of the reverse reaction is discussed.

Einleitung. – In der vorstehenden Arbeit [1] wurden Untersuchungen der Photoisomerisierung unsubstituierter und substituierter symmetrischer Triazacarbocyanine mit unterschiedlichem Heterocyclus in einem Alkoholgemisch (EtOH/MeOH/i-PrOH) bei tiefen Temperaturen (120–250 K) beschrieben. Die (Z)/(E)-Relaxation wurde gemessen und der Einfluss von Säure untersucht. Die Ergebnisse zeigten das Vorliegen eines Inversionsmechanismus für die Relaxation, allerdings musste auch die Beteiligung eines Rotationsmechanismus vermutet werden.

Weitere Hinweise auf den Mechanismus sollten sich aus dem Einfluss der Lösungsmittel (Polarität, H-Brückeneffekt) und der Viskositätsabhängigkeit ergeben. Über diese Untersuchungen und über den Einfluss von zugesetzter Säure, von gelöstem O₂ und von I₂ soll hier berichtet werden.

Experimentelles. – Es wurden Lsgm. für die Spektroskopie (*Uvasol*, Merck) bzw. Glycerin (*p.a.*, Merck) verwendet. Es erwies sich als unnötig, diese Lsgm. weiter zu reinigen und zu trocknen. Zur Messung der Relaxationen (Reaktionen 1. Ordnung) und der Transientenspektren wurde ein Gerät *Reaction Analyzer RA-401* mit dem *Pulse Flash Attachment RA-412* und dem *Rapid Scan Attachment RA-415* der Firma *Union Giken* (Japan) benutzt. Es wurden verschliessbare 1-cm-Fluoreszenzquarzküvetten (Typ *111-QS*, Hellma) für die Messungen verwendet. Die Messlsg. wurden auf eine optische Dichte *E* von ca. 1 (beim Maximum), d. h. auf eine Konzentration von $2,5 \times 10^{-5}$ bis 4×10^{-5} M eingestellt. Zur Temperaturkontrolle diente ein Thermostat *Lauda Typ K2-D*. Die Herkunft der Farbsalze ist in [1] beschrieben.

Ergebnisse. – Die Ergebnisse der (partiellen) Photobleichung der Farbsalze **1a–g** und **2** bei tiefer Temperatur [1] lassen sich problemlos auf die Messungen bei höherer Temperatur in anderen Lösungsmitteln übertragen. *Fig. 1* zeigt das VIS-Spektrum und das Differenzspektrum (8 ms nach Blitzende, $t_{1/2}$ 22 ms) für **1d** in EtOH. Die Spektren in den anderen Lösungsmitteln sind, abgesehen von geringer Solvatochromie, völlig [1] entsprechend.

Tab. 1. Aktivierungsparameter ΔH^\ddagger [kJ/mol], ΔS^\ddagger [J/mol · K] und $\Delta G_{298\text{K}}^\ddagger$ [kJ/mol] der Relaxation in verschiedenen Lösungsmitteln^{a)}

Farbsalz		H ₂ O	EtOH	MeCN	DMSO	DMF	CH ₂ Cl ₂	Dioxan	Toluol
1a	ΔH^\ddagger	53,7	52,0	48,7	45,5	45,9	55,4	48,6	47,1
	ΔS^\ddagger	- 18	- 15	- 24	- 26	- 27	- 9	- 6	- 7
	ΔG^\ddagger	59,1	56,4	55,8	53,3	54,0	58,0	50,4	49,1
1b	ΔH^\ddagger	-	-	-	-	-	-	-	-
	ΔS^\ddagger	-	-	-	-	-	-	-	-
	ΔG^\ddagger	42,6	40,9	39,4	39,1	38,8	41,8	37,8	b)
1c	ΔH^\ddagger	56,0	48,2	54,8	48,8	50,0	56,4	b)	52,5
	ΔS^\ddagger	- 7	- 27	- 11	- 24	- 21	- 5		- 4
	ΔG^\ddagger	58,2	56,3	56,0	55,9	56,3	57,9		53,7
1d	ΔH^\ddagger	65,6	67,7	67,6	71,5	64,5	72,1	b)	b)
	ΔS^\ddagger	+ 1	+ 11	+ 10	+ 27	+ 3	+ 20		
	ΔG^\ddagger	65,4	64,4	64,6	63,5	63,6	66,3		
1e	ΔH^\ddagger	62,2	59,0	59,9	63,3	59,1	62,0	b)	b)
	ΔS^\ddagger	+ 12	+ 12	+ 12	+ 30	+ 14	+ 14		
	ΔG^\ddagger	58,5	55,3	56,2	54,4	55,0	57,9		
1f	ΔH^\ddagger	62,2	62,5	63,1	61,6	58,2	59,7	b)	b)
	ΔS^\ddagger	+ 10	+ 16	+ 15	+ 15	+ 4	- 3		
	ΔG^\ddagger	59,1	57,7	58,4	57,0	57,1	60,4		
1g	ΔH^\ddagger	b)	58,1	61,1	57,5	60,5	65,2	b)	b)
	ΔS^\ddagger		+ 2	+ 7	0	+ 9	+ 18		
	ΔG^\ddagger		57,6	59,1	57,5	57,4	59,8		

^{a)} $\Delta H^\ddagger \pm 1$, $\Delta S^\ddagger \pm 5$ und $\Delta G_{298\text{K}}^\ddagger \pm 1$.

^{b)} Nicht löslich. Die H₂O- und EtOH-Lösungen (ausgenommen für **1b**) wurden angesäuert (0,01 – 0,5 M HCl).

nimmt von 520 auf 250 s⁻¹ (298 K) ab. Dieser minimale Viskositätseffekt ist ohne Bedeutung und eher auf die Änderung des Lösungsmittels zurückzuführen (in H₂O ist $\Delta E/E$ 15% und $k = 270$ s⁻¹ für **1a** bei 298 K).

Abschliessend wurde für symmetrisch substituierte Farbsalze **1a** (R) (R = 5-OMe, -Me, -Cl, -CF₃ und -NO₂) und **1d** (R) (R = 5-Me, -Cl, -COOEt, -SO₂Me und -NO₂) die Substituentenabhängigkeit in mehreren Lösungsmitteln (EtOH, MeCN, CH₂Cl₂ und DMF) untersucht. In Fig. 2 sind die gefundenen Relaxationsgeschwindigkeiten für diese beiden Reihen in MeCN dargestellt. Die Messungen in den anderen Lösungsmitteln gaben völlig gleichartige Ergebnisse. Sie brachten das überraschende Ergebnis, dass Akzeptorsubstituenten und vermutlich gleichfalls Donorsubstituenten die Relaxation beschleunigen.

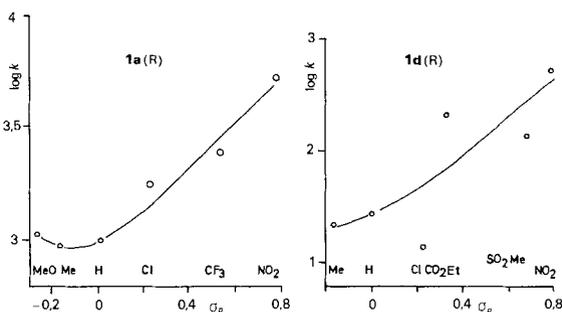


Fig. 2. Substituenteneinfluss auf die Relaxation der 5-substituierten Farbsalze **1a** und **1d** in MeCN bei 298,2 K

Säureeinfluss. – Für die substituierten Farbsalze von **1b** wurde im Alkoholgemisch bei tiefer Temperatur ein starker Effekt durch Säure gefunden, das VIS-Spektrum des Photoprodukts wurde deutlich hypsochrom verschoben und die Relaxation gehemmt [1].

Dieser Effekt wurde unter den besser definierten Bedingungen der vorliegenden Messungen in H_2O und in $MeOH/H_2O$ (äquimolar) untersucht. Für alle hier untersuchten Farbsalze konnte ein solcher Effekt durch Ansäuern der Messlösung (H_2SO_4) bestätigt werden. Allerdings war die hypsochrome Verschiebung im allgemeinen geringer als für **1b** gefunden.

Aus der Säureabhängigkeit der Eduktspektren konnten gleichzeitig die pK_a - bzw. pK_a^* -Werte der Edukte bestimmt werden. Es zeigte sich, dass die Photoprodukte (pK_a -Werte aus den kinetischen Messungen bestimmt) um 1,4 bis 2,5 $pK(H_0)$ -Einheiten basischer sind.

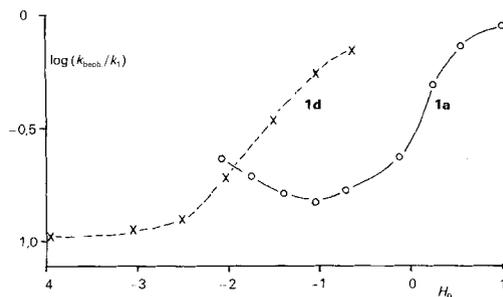


Fig. 3. Säureabhängigkeit der Relaxation für **1a** und **1d** in H_2O/H_2SO_4 bei 298,1 K.

k_1 = Relaxationsgeschwindigkeitskonstante ohne Säure.

Tab. 2. Aciditätskonstanten der protonierten Farbsalze für die Edukte und Photoprodukte in H_2O bzw. $MeOH/H_2O$ (äquimolar) bei 298,1 K

Farbsalz	$pK_a(H_0)$ in H_2O		$pK_a^*(H_0^*)$ in $MeOH/H_2O$	
	Edukt	Photopr.	Edukt	Photopr.
1a	-1,3	0,25		
1b	1,1	3,6	0	2,6
1d	-2,6	-1,2		
1e	-4,1	-2,7		

In Fig. 3 ist für **1a** und **1d** die Säureabhängigkeit der Relaxation dargestellt, die gefundenen pK_a - bzw. pK_a^* -Werte für die Edukte und Photoprodukte sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Diskussion der Ergebnisse. – Der bei tiefer Temperatur in Alkohol gefundene Einfluss der heterocyclischen Reste und der Einfluss durch Säurezugabe konnte bestätigt werden.

Der Einfluss des Lösungsmittels ist gering, die protischen Lösungsmittel (EtOH, Glycerin und H_2O) hemmen die Relaxation, gleichfalls aber auch das Lösungsmittel CH_2Cl_2 . Eine Korrelation mit Lösungsmittelparametern (E_T^N , AN, DN, Z oder π^* [3]) ist nicht erkennbar. Der geringe Lösungsmittelleffekt und vor allem die Hemmung durch protische Lösungsmittel spricht für den Inversionsmechanismus (s. [1]); bei Vorliegen des Rotationsmechanismus (s. [1]) sollte man drastische Beschleunigung durch polare und protische Lösungsmittel erwarten [4].

In die gleiche Richtung weist das negative Ergebnis des Viskositätseffektes; selbst eine solch beträchtliche Viskositätsänderung hat praktisch keinen Einfluss auf die Relaxation. Nicht eindeutig zu erklären ist das erstaunliche Verhalten bei Substituentenänderung: Für einen Inversionsmechanismus sollte man Beschleunigung durch Donorsubstituenten erwarten bzw. Hemmung durch Akzeptorsubstituenten.

Einen ähnlichen Substituenteneffekt wie hier beobachtet findet man für 4-Dialkylamino-4'-R-azobenzol (R = Dialkylamino bis Nitro), das sehr intensiv untersucht wurde (s. Ref. [5] in [1]). Es wurde dort ein Wechsel im Mechanismus diskutiert, aber auch ein reiner Inversionsmechanismus.

Fasst man alle Beobachtungen zusammen, so ist ein dominierender Inversionsmechanismus wahrscheinlich, die Beteiligung eines Rotationsmechanismus oder ein eventueller Wechsel im Mechanismus kann jedoch nicht völlig ausgeschlossen werden.

Diese Arbeit wurde vom *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* (Projekt-Nr. 2.627-0.82) unterstützt. Wir danken Herrn Prof. Dr. *Wirz* für die Hilfe bei der Untersuchung des Farbsalzes **1b**.

LITERATUR

- [1] H. Balli, Th. Eichenberger, B. Hellrung, P. Scheibli, *Helv. Chim. Acta* **1985**, *68*, 1394.
- [2] W. Ortmann, E. Fanghänel, *J. Prakt. Chem.* **1980**, *322*, 401.
- [3] Ch. Reichardt, E. Harbusch-Görnert, *Liebigs Ann. Chem.* **1983**, 721; U. Mayer, V. Gutman, W. Gerger, *Monatsh. Chem.* **1975**, *106*, 1235; *ibid.* **1977**, *108*, 489; V. Gutman, A. Scherhauser, *ibid.* **1968**, *99*, 335; E. M. Kosower, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 3253; M. L. Kamlet, J. L. Abboud, R. W. Taft, *ibid.* **1977**, *99*, 6027, 8325.
- [4] H. Kessler, *Angew. Chem.* **1970**, *82*, 237. R. Pichon, J. Le Saint, P. Courdot, *Tetrahedron* **1981**, *37*, 1517.