

148. Photoisomerisierung und Relaxation symmetrischer Triazacarbocyanine in einem Alkoholgemisch

von Heinz Balli*, Thomas Eichenberger¹⁾, Bruno Hellrung und Peter Scheibli¹⁾

Institut für Farbenchemie der Universität, St. Johannsvorstadt 10, CH-4056 Basel

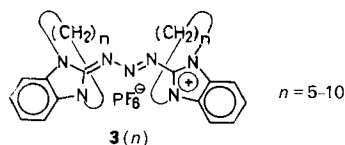
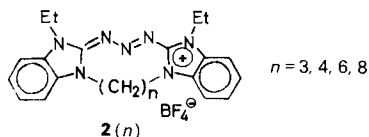
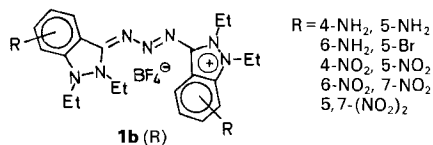
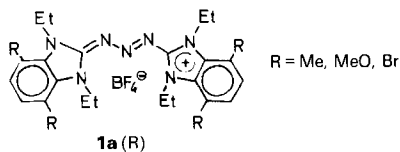
(31.V.85)

Photoisomerization and Relaxation of Symmetrical Triazacarbocyanine Dyes in an Alcoholic Mixture at Low Temperature

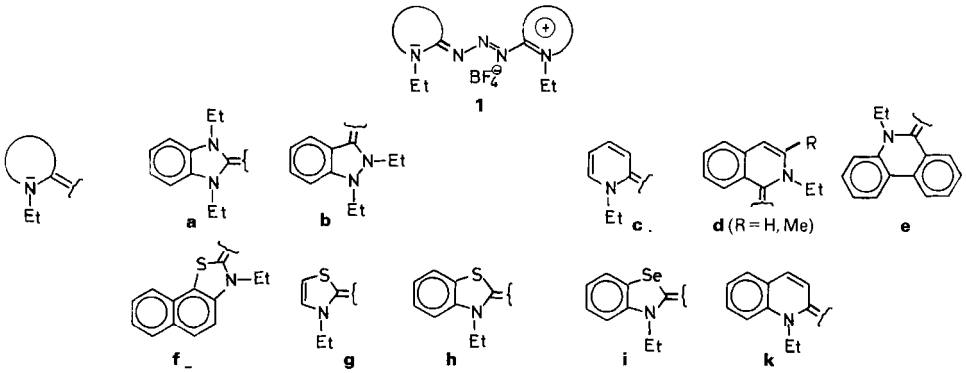
The partial photobleaching of a series of symmetrical triazacarbocyanine dyes with different heterocycles in EtOH/MeOH/*i*-PrOH at low temperature (110 to 250 K) was investigated by UV/VIS spectra. Kinetic data of the dark reaction of photobleached compounds are given. The effect of electron-donating or -accepting substituents, respectively, and of protonation of the photobleached compound on kinetic data and on UV/VIS spectra was studied. Products of photobleaching and mechanisms of the dark reaction are discussed.

Einleitung. – Isomerisierungsreaktion an (C=C)-, (C=N)- und (N=N)-Bindungen sind seit langem bekannt [3]. In den vergangenen Jahren wurden weitere Untersuchungen zum Mechanismus der Relaxation ((Z)/(E)-Isomerisierung) an (C=N)- und (N=N)-Bindungen publiziert [4–6].

Wir beobachteten bei Untersuchungen des 1,1',3,3'-Tetraethylbenzimidazolotriaza-trimethincyanins **1a** im Alkoholgemisch EtOH/MeOH/*i*-PrOH 90:5:5 (Vol-%) bei ca. 173 K nahezu vollständige Photobleichung der langwelligen Absorptionsbande und eine vollständige thermische Rückreaktion.



¹⁾ Auszug aus den Dissertationen [1] und [2].



Die Untersuchungen wurden von *Kalk* [7], *Naef* [8] und *Lehmann* [9] an den Verbindungen **2**(*n*), **1a**(*R*) und **3**(*n*) weitergeführt. Die Ergebnisse entsprachen, ausgenommen für **2**(3) und **3**(5) weitgehend den Untersuchungen an **1a** [8] [9].

Wir dehnten die Messungen auf andere symmetrische Triazacarbocyanine **1b**–**k** [1] und **1b**(*R*) [2] aus. Diese Untersuchungen sollten weitere Informationen zum Mechanismus der Photobleichung, zur Struktur der Photoprodukte und zum Mechanismus der thermischen Rückreaktion bringen.

In dieser Arbeit soll darüber berichtet werden.

Experimentelles. – Die Messungen wurden in EtOH/MeOH/*i*-PrOH 90:5:5 (Vol-%; *Uvasole*, *Merck*) bei Temp. von 110–250 K durchgeführt; die Lsg. wurden nicht entgast. Die benutzten Geräte sind in [8] aufgeführt, die Synthesen der Farbsalze in [1] [2] und [10] beschrieben. Die Belichtungen wurden unter Verwendung von Breitbandfiltern (*Balzers K1* und *K7*) mit der *Osrām-HBO-200-W*-Hochdrucklampe durchgeführt. Die Lsg. wurden leicht angesäuert (10^{-4} bis 10^{-2} M/HCl). Für die thermische Rückreaktion wurden immer Reaktionen 1. Ordnung gefunden, in einigen Fällen wurden allerdings zwei Relaxationen 1. Ordnung beobachtet, diese wurden dann als «Parallelreaktion zum gleichen Produkt» ausgewertet.

Ergebnisse. – *Photobleichung und thermische Rückreaktion.* Alle untersuchten Verbindungen ausser **1k** liessen sich unter den Arbeitsbedingungen partiell photobleichen. Es wurde im allgemeinen am langwelligen Maximum und an der langwelligen Flanke der

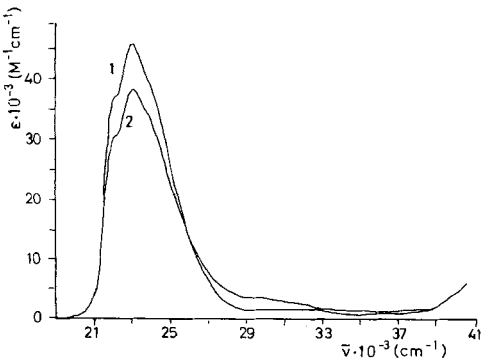


Fig. 1. UV/VIS-Spektrum von **1c** in angesäuerter Lösung bei 108 K. (1) unbelichtet, (2) belichtet bis zum photostationären Zustand.

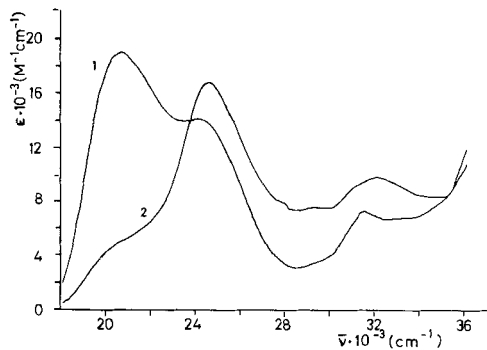


Fig. 2. UV/VIS-Spektrum von **1d** in angesäuerter Lösung bei 123 K. (1) unbelichtet, (2) belichtet bis zum photostationären Zustand.

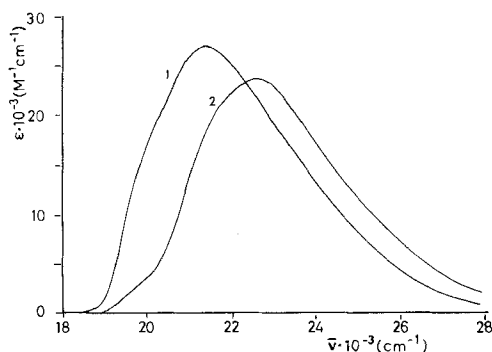


Fig. 3. UV/VIS-Spektrum von **1g** in angesäuerter Lösung bei 210 K. (1) unbelichtet, (2) belichtet bis zum photostationären Zustand.

Absorptionsbande eingestrahlt, um maximale Effekte zu erhalten. In keinem Falle aber konnte ein so deutlicher Bleicheffekt wie für **1a** erhalten werden.

Als Beispiel sei das Ausbleichverhalten von **1c**, **1d** und **1g** gezeigt. Während für **1c** nur geringe Ausbleichung ohne Bandenverschiebung beobachtet wird, wird für **1g** (ebenso auch für **1b**, **1h** und **1i**) eine geringe hypsochrome Verschiebung der Absorptionsbande und eine Intensitätsabnahme gefunden, (vgl. Fig. 1–3). Für **1d** (ebenso für **1e** und **1f**) mit breiten, strukturierten Absorptionsbanden, wurde nur eine geringe Verschiebung der Banden beobachtet. Deutlich ändert sich das Intensitätsverhältnis der Einzelbanden. Vermutlich liegen letztere Farbsalze bereits in Lösungen als Konformerengemisch vor, das durch Energiezufuhr in seiner Zusammensetzung verändert wird. In Tab. 1 sind die beobachteten maximalen Ausbleicheffekte der Bandenverschiebung ($\Delta\lambda$) und der Bandenreduktion im Absorptionsmaximum des Edukts ($\Delta\epsilon/\epsilon$) zusammengestellt.

Nach Beendigung der Lichteinstrahlung wurde eine vollständige, thermische Rückreaktion beobachtet. Im allgemeinen waren die Relaxationen streng 1. Ordnung, in einigen Fällen (**1g**, **1e** und **1d** (H und Me)) wurden zusätzlich schnellere Relaxationen 1. Ordnung beobachtet.

Die Relaxationen wurden in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen (unterschiedliche Temperaturbereiche für Relaxationsgeschwindigkeiten von 0,002 bis 0,2 s⁻¹)

Tab. 1. Ausbleicheffekt $\Delta\lambda$, $\Delta\epsilon/\epsilon$ (bei λ_{\max}) der partiellen Photobleichung und Aktivierungsparameter E_a , $\log A$, ΔG_{173K}^\ddagger und ΔS_{173K}^\ddagger für die Relaxation der photoisomerisierten Farbsalze **1a–i** im Alkoholgemisch^{a)}

Farbsalze	$\Delta\lambda$ [nm]	$\Delta\epsilon/\epsilon$ (λ_{\max}) [%] [nm]	E_a [kJ/mol]	$\log A$	ΔG_{173K}^\ddagger [kJ/mol]	ΔS_{173K}^\ddagger [J/K · mol]
1a	-92	-97 (446)	47,4	11,1	52,3	-36
1b	-11	-31 (454)	36,5	12,4	37,0	-11
1c	0	-16 (448)	32,1	12,0	33,8	-18
1d	-8	-72 (476)	34,2	11,3	38,3	-32
1e	+2	-27 (488)	39 (±2)	14 (±0,8)	34 (±3)	+25 (±15)
1f	-22	- 5 (537)	55,2	12,2	56,2	-14
1g	-24	-30 (466)	65,6	13,0	64,2	0
1h	-18	-26 (488)	55,2	12,7	54,6	- 5
1i	-27	-27 (507)	58,6	12,9	57,5	- 2
1d (Me)	1. Relaxation		34,1	11,6	37,3	-26
	2. Relaxation		37,4	11,8	39,7	-22

^{a)} $E_a \pm 0,7$, $\log A \pm 0,3$, $\Delta G_{173K}^\ddagger \pm 1$, $\Delta S_{173K}^\ddagger \pm 5$.

und die Aktivierungsparameter E_a , $\log A$, ΔG_{173K}^\ddagger und ΔS_{173K}^\ddagger errechnet. Sie sind in *Tab. 1* zusammengestellt.

Säureeinfluss auf die Photobleichung und die thermische Rückreaktion. Um die Stabilität der Farbstofflösungen zu verbessern und Störungen auszuschliessen, wurden die Lösungen stets leicht angesäuert. Das Ausbleichverhalten und die Relaxationen wurden dabei im allgemeinen nicht beeinflusst. Nur bei der Untersuchung von **1b**, der basischsten Verbindung, zeigte sich ein überraschend starker Einfluss des Säurezusatzes (*Fig. 4*). Ohne Säurezusatz wurde nur eine geringe Photobleichung beobachtet, die angesäuerte Lösung dagegen zeigte starke Hypsochromie und nahezu völlige Ausbleichung der langwelligeren Bande. Es zeigte sich ferner, dass sowohl das Spektrum des Photoprodukts als auch die Geschwindigkeitskonstanten der Relaxation (*Fig. 5*) durch ein Protolysegleich-

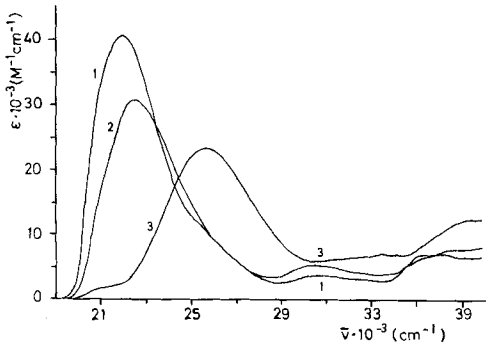


Fig. 4. UV/VIS-Spektren von **1b** in Lösung bei 123 K. (1) unbleicht, (2) bleicht, ohne Säurezusatz, (3) bleicht in Gegenwart von 0,06M HCl bei 136 K.

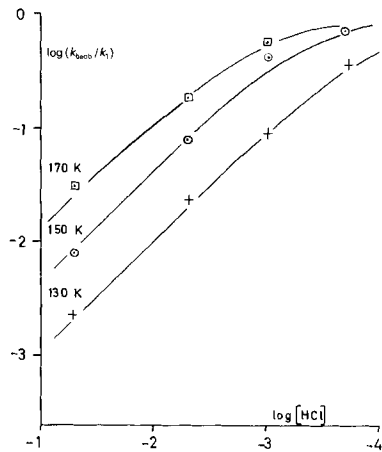
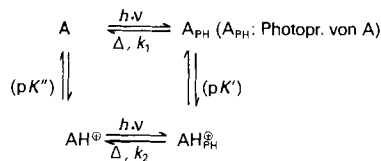


Fig. 5. Säureeinfluss auf die Relaxation des Photoproduktes von **1b**. k_1 : Geschwindigkeitskonstante ohne Säurezusatz.

gewicht gemäss *Schema 1* beeinflusst wird. Es lässt sich somit der pK' des Photoprodukts von **1b** für verschiedene Temperaturen abschätzen. Da pH' für diese Bedingungen nicht definiert ist, wurde $pH' = -\log c_{HCl}$ gesetzt, d. h. aus der Konzentration des Säurezusatzes errechnet.

Der Protonierungsort in der Triazatrimethinkette des Photoprodukts von **1b** lässt sich nicht sicher festlegen; deutlich ist aber der negative Katalyseeffekt der Protonierung für die Relaxation und die wesentlich grössere Basizität des Photoprodukts gegenüber

Schema 1



$$k_{\text{beob.}} = k_1 / (1 + 10^{pK' - pH'}) + k_2 \cdot 10^{pK' - pH'} / (1 + 10^{pK' - pH'})$$

dem Edukt zu erkennen. Aus anderen Messungen ergab sich eine Erhöhung der Basizität um zwei bis drei pK -Einheiten.

Um den Säureeffekt näher zu untersuchen, wurden weitere substituierte Farbsalze **1b(R)** hergestellt und vermessen [2]. Die bei **1b** beschriebene Säureabhängigkeit der Spektren und der Relaxation konnte in allen Fällen bestätigt werden. Für die NH_2 -substituierten Verbindungen mussten weitere Protonierungsgleichgewichte berücksichtigt werden, für die stark akzeptorsubstituierte Tetranitroverbindung ist selbst in 0,1M HCl noch kein Effekt nachzuweisen. Die gefundenen pK' -Werte der Photoprodukte zeigen den folgenden Substituenteneinfluss: $pK'_{150K} = 3,0 - 2,7 \cdot \sigma_p$ (5-substituierte Verbindungen, $r = 0,98$).

Auch die Geschwindigkeitskonstanten der Relaxation (k_1) werden durch die Substituenten beeinflusst. Die Änderung der Substitution von Donor (NH_2 , MeO)- zu Akzeptorsubstituenten (NO_2) bewirkt eine deutliche Abnahme der Geschwindigkeitskonstanten k_1 . Die gefundenen Aktivierungsparameter E_a , $\log A$, ΔG_{150K}^\ddagger und ΔS_{150K}^\ddagger sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Tab. 2. Aktivierungsparameter E_a , $\log A$, ΔG_{150K}^\ddagger und ΔS_{150K}^\ddagger für die Relaxation der photoisomerisierten Farbsalze **1b(R)** im Alkoholgemisch^{a)}

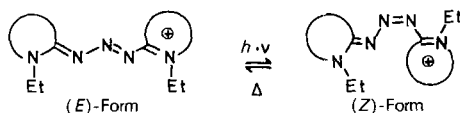
Substituent R in 1b(R)	E_a [kJ/mol]	$\log A$	ΔG_{150K}^\ddagger [kJ/mol]	ΔS_{150K}^\ddagger [J/mol·K]
5- NH_2	33,2	11,5	36,1	-27
5-MeO	40,0	12,8	39,3	-3
5-Br	36,2	11,3	39,7	-31
5- NO_2	41,5	12,0	42,5	-17
H	36,5	12,4	37,0	-11
4- NH_2	30,7	9,3	39,9	-69
6- NH_2	40,9	13,1	39,3	+3
4- NO_2	44,3	11,3	47,8	-31
6- NO_2	33,6	10,5	39,3	-46
7- NO_2	37,2	12,4	37,5	-10
5,7-(NO_2) ₂	37,7	11,8	47,8	-31

^{a)} $E_a \pm 0,7$, $\log A \pm 0,3$, $\Delta G_{150K}^\ddagger \pm 1$, $\Delta S_{150K}^\ddagger \pm 5$.

Diskussion der Ergebnisse. – Als Edukt der Photobleichung wird die all-*trans*-Form ((*E*)-Form, Schema 2) oder ein Gemisch von (*E*)-Konformeren zugrundegelegt, für die Photoisomeren können (*Z*)-Formen (mono-*cis*) angenommen werden. Ein eindeutiger Beweis für das Vorliegen der (*Z*)-Konformeren fehlt zwar, doch können aufgrund von SCF-CI-Rechnung [8] und in Analogie zum Verhalten von Azoverbindungen und Carbocyaninen [3] solche postuliert werden.

Die beträchtlichen sterischen Hinderungen bei den meisten Triazacarbocyaninen durch die Et-Gruppen und die heterocyclischen Endgruppen lassen kaum planare Strukturen zu, die heterocyclischen Endgruppen sind gegeneinander verdreht [8], und mehrere

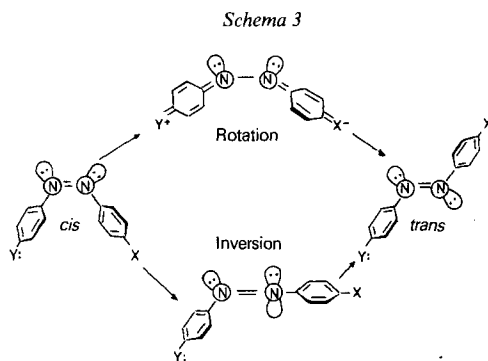
Schema 2



Konformere – besonders für die (*Z*)-Form – sind vorstellbar. Die Banden in den UV/VIS-Spektren der Edukte und Photoprodukte sind dementsprechend meist breit und strukturiert. Extrembeispiele sind die UV/VIS-Spektren von **1d** (R = H und Me) und **1e** mit zwei nahezu gleich intensiven und breiten Absorptionsbanden bei *ca.* 410 und 480 nm.

Abgesehen von **1a** [7] [8], mit deutlich abgesetztem Spektrum für das Photoprodukt, sind die UV/VIS-Spektren der Photoprodukte nur wenig hypsochrom verschoben und weisen meist eine zusätzliche schwächere Bande im kurzwelligen Bereich (300 bis 350 nm) auf. Daher konnte bei den Photobleichversuchen meist nur ein photostationärer Zustand mit partieller Photobleichung erreicht werden. Der Grund für das Ausnahmeverhalten von **1a** ist vielleicht in der ausserordentlichen Hinderung durch die 1,3-Diethylgruppen zu suchen, die eine völlige Abkopplung des heterocyclischen Restes in der (*Z*)-Form verursachen [8].

Die starke hypsochrome Verschiebung im Spektrum von **1b** durch Protonierung des basischeren Photoproduktes ist dagegen gut zu verstehen. Von Interesse ist der Mechanismus der Relaxation. In der Literatur [4–6] werden hauptsächlich der *Rotations-* und *Inversionsmechanismus* (Schema 3) diskutiert. Entscheidungskriterien können a) der Donor/Akzeptoreinfluss b) die sterische Hinderung der Rotation und c) der Lösungsmiteleinfluss sein. Diese Untersuchungen betreffen allerdings hauptsächlich ungeladene Azo- und Triazenoverbindungen [5] [6] und sind nur mit Einschränkung mit den vorliegenden Messungen an den Triazacarbocyaninen vergleichbar.



Die Ergebnisse der Untersuchungen an den verbrückten Farbsalzen **2(n)** entsprachen weitgehend denen an den unverbrückten Verbindungen **1a** [7] [8]. Das schliesst einen reinen Rotationsmechanismus für diese Verbindungen aus; es wäre nur eine unwahrscheinliche gleichzeitige Rotation um zwei Bindungen (C=N, N=N) möglich, ein Inversionsmechanismus ist dagegen unproblematischer. Aus Tab. 1 ist ein klarer Trend für den Einfluss der heterocyclischen Endgruppen ersichtlich. Für die stärker basischen Heterocyclen (**1b**, **1c**) werden freie Aktivierungsenthalpien ΔG_{173K}^\ddagger von 34 bis 37 kJ/mol gefunden, für die schwächer basischen Heterocyclen (**1f** bis **1i**) dagegen Werte von 56 bis 64 kJ/mol.

In die gleiche Richtung, der Bevorzugung eines Inversionsmechanismus, weist der Substituenteneinfluss in **1b(R)** (Tab. 2) und die beobachtete *negative* Katalyse durch

Protonierung des Photoprodukts. Allerdings werden für die Farbsalze **1a** (R) [8] Substituenteneffekte (R = MeO ΔG_{173K}^\ddagger 56,4 kJ/mol, R = Br ΔG_{173K}^\ddagger 50,5 kJ/mol) gefunden, die auf eine stärkere Beteiligung des Rotationsmechanismus hinweisen. Ein solcher Wechsel des Substituenteneinflusses war Gegenstand intensiver Untersuchungen an 4-Dialkyl-amino-4'-R-azobenzol [5], für welche ein Wechsel des Mechanismus, aber auch ein reiner Inversionsmechanismus diskutiert wurde.

Aus den Ergebnissen der Photobleichversuche ergibt sich somit als wahrscheinlichster Mechanismus der Relaxation Inversion gemäss *Schema 3*, es muss aber auch ein Mechanismus mit stärkerer Beteiligung der Rotation, z. B. eine Teilrotation um die (C–N)-Bindung zur Erreichung günstiger Konjugationsverhältnisse für die folgende Inversion in Betracht gezogen werden.

Untersuchungen des Lösungsmiteleinflusses und weiterer Kriterien zum Mechanismus der Isomerisation sind Gegenstand einer folgenden Publikation [11].

Diese Arbeit wurde vom *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* (Projekte Nr. 2.417-0.75 und 2.812-0.80) unterstützt.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] P. Scheibli, Dissertation, Universität Basel, 1979.
- [2] Th. Eichenberger, Dissertation, Universität Basel, 1983.
- [3] D. M. Sturmer, 'Synthesis and Properties of Cyanine and Related Dyes, in Heterocyclic Compounds', Eds. A. Weissberger und E. C. Taylor, Wiley-Interscience, New York, 1977, Vol. 30, S. 530; R. Paetzold, M. Reichenbächer, K. Appenroth, *Z. Chem.* **1981**, *21*, S. 421; J. G. Calvert, J. W. Pitts, 'Photochemistry', Wiley, New York, 1966, S. 462.
- [4] H. Kessler, *Tetrahedron* **1974**, *30*, 1816; R. Pichon, J. Le Saint, P. Courtot, *ibid.* **1981**, *37*, 1517; K. Appenroth, M. Reichenbächer, R. Paetzold, *ibid.* **1981**, *37*, 569; *Z. Chem.* **1983**, *23*, 149; G. Geissler, I. Menz, K. Angermüller, G. Tomaschewski, *J. Prakt. Chem.* **1983**, *325*, 197, 205.
- [5] P. D. Wildes, J. G. Pacifici, G. Irick Jr., D. G. Whitten, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 2004; P. Haberfield, P. M. Block, M. S. Lux, *ibid.* **1975**, *97*, 5805; T. Asano, T. Okada, S. Shinkai, K. Shigematsu, Y. Kusano, O. Manabe, *ibid.* **1981**, *103*, 5161; T. Asano, T. Yano, T. Okada, *ibid.* **1982**, *104*, 4900; K. S. Schanze, T. F. Mattox, D. G. Whitten, *ibid.* **1982**, *104*, 1733; *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 2808; B. Marcandalli, L. Pellicciardi-Di Liddo, D. Di Fede, I. R. Bellibono, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1984**, 589; T. Asano, T. Okada, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 4387.
- [6] E. V. Brown, G. R. Granneman, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 621; E. Fanghänel, R. Hänsel, W. Ortmann, J. Hohlfeld, *J. Prakt. Chem.* **1975**, *317*, 631; J. M. Narbonne, R. G. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 5953; H. Rau, E. Lüddecke, *ibid.* **1982**, *104*, 1616.
- [7] W. Kalk, Dissertation, Universität Basel, 1969.
- [8] R. Naef, H. Balli, *Helv. Chim. Acta* **1978**, *61*, 2958.
- [9] U. Lehmann, H. Balli, *Dyes Pigm.* **1983**, *4*, 121.
- [10] H. Balli, F. Kersting, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1963**, *663*, 96; D. Schelz, H. Balli, *Helv. Chim. Acta* **1970**, *53*, 1913; J. Küng, Dissertation, Universität Basel, **1972**; H. Balli, R. Maul, *Helv. Chim. Acta* **1976**, *59*, 148; H. Balli, R. Löw, *ibid.* **1976**, *59*, 155.
- [11] H. Balli, B. Hellrung, *Helv. Chim. Acta* **1985**, *68*, 1401.