

Short Communication

Wellenlängenabhängige Photochemie von Endoperoxiden: die Photolyse des Endoperoxids von Rubren

R. SCHMIDT und H.-D. BRAUER

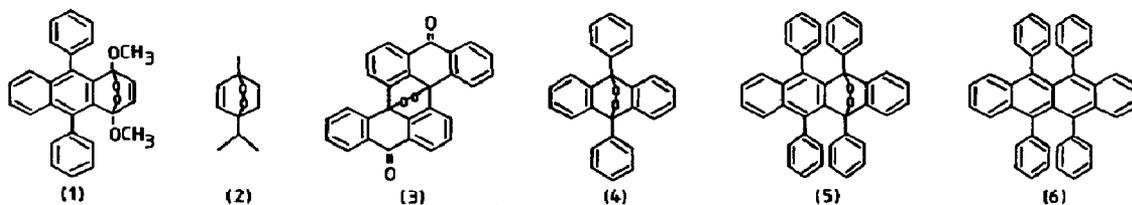
Institut für Physikalische Chemie der Universität Frankfurt am Main, Robert-Mayer-Strasse 11, 6000 Frankfurt am Main (B.R.D.)

(Eingegangen am 9. September 1980)

Die Photolyse der Endoperoxide von Dienen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen führt im allgemeinen zur Bildung von Umlagerungsprodukten [1]. In jüngster Zeit wurden jedoch einige Ausnahmen bekannt. So wurde bei Bestrahlung von (1) bei 313 nm und bei Bestrahlung von (2) bei 185 nm zumindest die teilweise Spaltung in Ausgangskohlenwasserstoff und Sauerstoff beobachtet [2, 3]. Bei der quantitativen Untersuchung der Photolyse der Endoperoxide (3) und (4), bei der ebenfalls eine Rückbildung von Ausgangskohlenwasserstoff und Sauerstoff stattfindet, wurde von uns darüber hinaus ein in Lösung bislang einmaliger Reaktionstyp entdeckt. Bei diesem Reaktionstyp sind die beiden seltenen Fälle einer Reaktion aus einem höher angeregten Singulettzustand und einer adiabatischen Photoreaktion in ein und derselben Reaktion verknüpft.

Die Photoeliminierung von Sauerstoff erfolgt bei den Verbindungen (3) und (4) aus dem S_2 -Zustand unter gleichzeitiger Bildung von Ausgangskohlenwasserstoff im S_0 -Zustand und Sauerstoff im S_1 -Zustand. Einstrahlung in die S_1 -Bande führt hingegen zu Zersetzungs- und Umlagerungsprodukten [4, 5].

Der Verdacht liegt nahe, dass die in der Struktur so unterschiedlichen Verbindungen (1) - (4) nicht die einzigen Endoperoxide darstellen, bei deren Photolyse die Ausgangsverbindungen zurückgebildet werden. Wir haben daher nun die Photolyse des Endoperoxids (5) aus der Tetracenreihe untersucht.



Die Spektren der Endoperoxide (4) und (5) sowie das von Rubren (6) sind in Abb. 1 wiedergegeben.

Zusätzlich sind die Quantenausbeuten Q_1 (●) der Rückbildung von (6) sowie Q_{dec} (■) der Zersetzung von (5) bei der Photolyse des Endoperoxids (5) in Abhängigkeit der Wellenlänge dargestellt.

Bei der Ermittlung von Q_1 wurde spektralphotometrisch die Zunahme an (6) bei 525 nm verfolgt. Die Bestrahlung erfolgte maximal bis zu 3% Umsatz an (5). Der innere Filtereffekt wurde bei der Auswertung berücksichtigt.

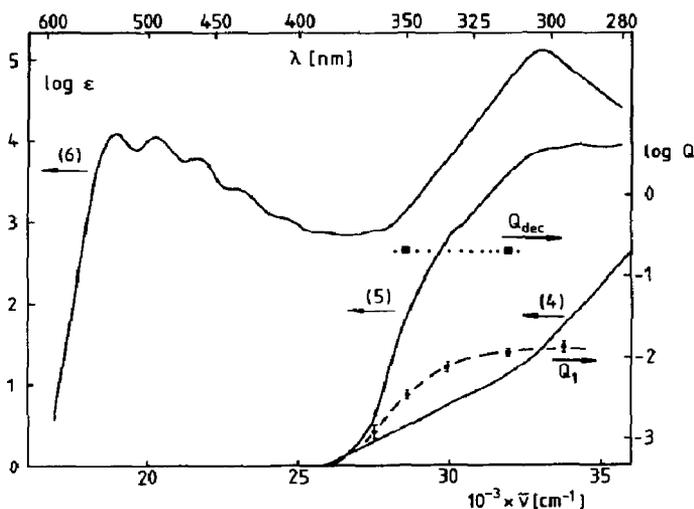


Abb. 1. Spektren von (4) in *n*-Heptan sowie (5) und (6) in Benzol: ●, Quantenausbeuten Q_1 in Toluol; ■, Quantenausbeuten Q_{dec} in Xylol. Die Quantenausbeuten sind Mittelwerte aus bis zu vier Einzelmessungen.

Zur Bestimmung von Q_{dec} wurde dagegen bis zu 30% umgesetzt. Die von (5) absorbierte Lichtmenge konnte dabei über die erzeugte Konzentration an (6) mit dem bekannten Wert für Q_1 berechnet werden, (6) diente also als "interner Standard". Die Abnahme an (5) durch Bildung von Umlagerungsprodukten wurde bei diesen Versuchen durch vergleichende Thermolyse von bestrahlter und unbestrahlter Lösung von (5) unter Stickstoff im Dunkeln festgestellt.

Das Spektrum von (5) zeigt im Bereich von $\nu \geq 29\,000\text{ cm}^{-1}$ eine breite Bande, die auf eine Absorption des 1,4-Diphenylnaphthalinteils zurückzuführen ist [6]. Unterhalb $29\,000\text{ cm}^{-1}$ fällt die Absorption zunächst stark ab, um bei etwa $26\,000\text{ cm}^{-1}$ flacher auszulaufen. Dieser Teil des Spektrums ist nicht auf Verunreinigungen von (5) zurückzuführen, sondern ist noch ein Teil des Spektrums des Endoperoxids. Dafür sprechen zwei Gründe.

(1) Ein Vergleich mit dem Absorptionsspektrum des strukturverwandten Endoperoxids (4) (siehe Abb. 1) zeigt, dass bei dieser Verbindung die $\pi^*\sigma^*$ -Bande des Peroxidchromophors ebenfalls flach bei etwa $26\,000\text{ cm}^{-1}$ ausläuft.

(2) Die Quantenausbeute Q_1 der Photospaltung von (5) nimmt in diesem Spektralbereich stark ab, während die Quantenausbeute Q_{dec} der Zersetzung von (5) konstant bleibt.

Danach ist in dem flach abfallenden Bereich niedriger Oszillatorenstärke die Absorption des Peroxidchromophors zu lokalisieren. Demzufolge ist der Übergang $S_0 \rightarrow S_1$ ein $\pi^*\sigma^*$ Übergang, der Übergang $S_0 \rightarrow S_2$ ein $\pi\pi^*$ Übergang.

Wie bei den Verbindungen (1) - (4) wird bei Einstrahlung in die $\pi\pi^*$ Bande auch bei dem Endoperoxid (5) aus der Tetracenreihe eine Rückbildung von Kohlenwasserstoff und Sauerstoff beobachtet. Dabei wird die Quantenausbeute Q_1 in diesem Bereich zwar auch wie bei (3) und (4) wellenlängenunabhängig gefunden, sie ist aber mit $0,013 \pm 0,002$ wesentlich kleiner als bei (3) und (4). Bei Einstrahlung in den Überlappungsbereich von S_1 - und S_2 -Bande nimmt Q_1 nochmals drastisch ab. Q_1 beträgt bei 365 nm nur noch $Q_1 = 0,0012 \pm 0,0002$. Eine analoge Wellenlängenabhängigkeit wurde auch für (3) und (4) beobachtet. Sie stimmt mit den Voraussagen von Kearns und Khan [7] überein, wonach die Spaltung der Endoperoxide von Dienen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen in Kohlenwasserstoff und Sauerstoff aus höheren angeregten Singulettzuständen erfolgen soll, nicht aber aus dem S_1 -Zustand.

Ob bei der Photospaltung von (5) der Sauerstoff ebenfalls adiabatisch in einem angeregten Singulettzustand erzeugt wird, wie gleichfalls postuliert wird, konnte wegen der starken Bildung von Zersetzungsprodukten ($Q_1/Q_{dec} \leq 1/15$) nicht geprüft werden.

Die irreversible Zersetzung von (5) erfolgt mit einer wesentlich höheren Quantenausbeute von $Q_{dec} = 0,20$. Dieser Wert wird auch bei langwelliger Bestrahlung (355 nm) gefunden. Der Befund, dass Q_{dec} auch in dem Wellenlängenbereich konstant bleibt, wo Q_1 bereits deutlich abnimmt, spricht für den S_1 - oder T_1 -Zustand als Ausgangszustand dieser Photoreaktion. Die Natur der Zersetzungsprodukte wurde nicht untersucht. Vermutlich handelt es sich aber um Umlagerungsprodukte, die nach einer primären Bindungsspaltung der Peroxidbrücke gebildet werden. Ein solcher Reaktionsmechanismus konnte von Rigaudy bereits für die photolytische Umlagerung von (4) nachgewiesen werden [8].

Die bisherigen detaillierten Untersuchungen an einigen in der Struktur doch sehr unterschiedlichen Endoperoxiden stärken die Vermutung, dass die wellenlängenabhängige und möglicherweise auch adiabatische Photochemie in dieser Verbindungsklasse kein Ausnahmefall zu sein scheint. Wir werden daher weitere Untersuchungen in Angriff nehmen, um die auch aus mechanistischen Aspekten hochinteressante Photochemie der Endoperoxide kennenzulernen.

Dem Fonds der chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

- 1 W. Adam, *Angew. Chem.*, **86** (1974) 683.
- 2 A. Viallet, J. Rouger, H. Chéradame und A. Gandini, *J. Photochem.*, **11** (1979) 129.
- 3 R. Srinivasan, K. H. Brown, J. A. Ors, L. S. White und W. Adam, *J. Am. Chem. Soc.*, **101** (1979) 7424.
- 4 R. Schmidt, W. Drews und H.-D. Brauer, *J. Am. Chem. Soc.*, **102** (1980) 2791.
- 5 W. Drews, R. Schmidt und H.-D. Brauer, *Chem. Phys. Lett.*, **70** (1980) 84.
- 6 I. B. Beriman, *Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules*, Academic Press, New York, 1971, p. 348.
- 7 D. R. Kearns und A. U. Khan, *Photochem. Photobiol.*, **10** (1969) 193.
- 8 J. Rigaudy, C. Berliere und P. Scribe, *Tetrahedron Lett.*, (1978) 687.