

DIE ENTWICKLUNG EINES NEUEN PHOTOCROMEN STRUKTUR-PRINZIPS BASIEREND AUF DER REVERSIBLEN PHOTO-OXIDATION

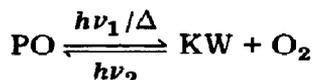
R. SCHMIDT, W. DREWS und H.-D. BRAUER

Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Robert-Mayer-Strasse 11, D-6000 Frankfurt am Main 1 (B.R.D.)

(Eingegangen am 12. Januar 1981; in revidierter Form am 14. November 1981)

Zusammenfassung

Die durch Photo-oxidation entstehenden Endoperoxide (POs) aromatischer Kohlenwasserstoffe (KWs) können thermisch aber auch photochemisch mit der Quantenausbeute Q_1 wieder in die Edukte KW und O_2 gespalten werden. Beide Reaktionen konkurrieren mit den thermisch oder photochemisch induzierten Umlagerungsreaktionen der Endoperoxide, die mit den Ausbeuten A_{dec} beziehungsweise Q_{dec} erfolgen. Das Verhältnis Q_1/Q_{dec} bestimmt die Reversibilität der potentiell photochromen Systeme

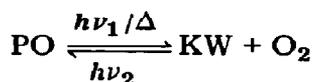


Es kann eine enge Korrelation zwischen A_{dec} und Q_{dec} nachgewiesen werden. Weiterhin wird ein Zusammenhang zwischen Struktur und Grösse von A_{dec} beziehungsweise Q_{dec} für bestimmte Endoperoxide gefunden. Basierend auf diesen Erkenntnissen und auf Literaturdaten wird ein Konzept für die Struktur hochreversibler photochromer Systeme vorgeschlagen.

Zur Prüfung des Konzepts wurden zwei neue Kohlenwasserstoffe und deren Endoperoxide hergestellt. Eine Untersuchung der photochromen Eigenschaften der beiden neuen Systeme bestätigt das entwickelte Konzept.

Summary

Endoperoxides (POs) of aromatic hydrocarbons (KWs) produced by photo-oxidation may be split thermally as well as photochemically with the quantum yield Q_1 to give the products KW and O_2 . Both reactions compete with the thermally or photochemically induced rearrangements of the endoperoxides, which occur with the yields A_{dec} and Q_{dec} respectively. The ratio Q_1/Q_{dec} determines the degree of reversibility of the potential photochromic systems



A close correlation between A_{dec} and Q_{dec} can be demonstrated. Furthermore a relationship is found between the structure and the values of A_{dec} and Q_{dec} respectively of certain endoperoxides. On the basis of these results and data from the literature a concept for the structure of highly reversible photochromic systems is proposed.

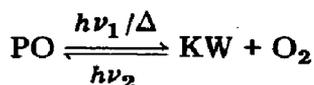
Two new hydrocarbons and their corresponding endoperoxides were synthesized to test this concept. An examination of the photochromic properties of both new systems confirms the developed concept.

1. Einleitung

Photo-oxidation führt bei einer grossen Zahl aromatischer Kohlenwasserstoffe (KWs) zur Bildung transannularer Endoperoxide (POs). Die thermische Stabilität dieser Verbindungen ist sehr unterschiedlich. Bei ihrem Zerfall können Ausgangskohlenwasserstoff und O_2 aber auch in Konkurrenz Umlagerungs- und Zersetzungsprodukte entstehen. Als besonders stabil haben sich die Endoperoxide des substituierten Anthracens beziehungsweise Tetracens erwiesen [1 - 3].

Endoperoxide sind auch photochemisch labil. Bei kurzweiliger Bestrahlung stehen ihnen zwei verschiedene Reaktionskanäle zur Verfügung. Der eine, der zum Teil über mehrere Stufen zur Entstehung von Umlagerungs- und Zersetzungsprodukten führt, ist schon länger bekannt [4]. Dagegen wurde erst in jüngster Zeit an einigen Endoperoxiden die konkurrierende Photospaltung in Ausgangskohlenwasserstoff und O_2 beobachtet [5 - 11].

Da einerseits Endoperoxide aus Kohlenwasserstoff und O_2 photochemisch gebildet werden und andererseits eine Spaltung von Endoperoxid in Kohlenwasserstoff und O_2 durch Bestrahlung möglich ist, können die Systeme



als potentiell photochrom angesehen werden [12].

Ob es sich bei einem solchen System um ein hochreversibles photochromes System handelt oder nicht, hängt im Einzelfall vor allem von der Konkurrenz von Spaltungsreaktion (reversibel) zu Umlagerungs- und Zersetzungsreaktion (irreversibel) bei der Photolyse des Endoperoxids ab. Denn im allgemeinen verläuft die Photo-oxidation quantitativ ohne Konkurrenz von Nebenreaktionen.

Die Quantenausbeuten der Spaltung Q_1 sowie die der Umlagerungs- und Zersetzungsreaktionen Q_{dec} sind bisher nur für die Endoperoxide (1) - (3) des Heterocoerdianthrons (HCD) (\equiv Dibenzo[aj]perylene-8,16-dion), des 9,10-Diphenylanthracens (DPA) und des Rubrens (RUB) ermittelt worden.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, ausgehend von dem bisher bekannten experimentellen Material, nach solchen Strukturmerkmalen zu suchen.

2. Experimentelles

Benzo[1,2,3-kl;4,5,6-k'l']dixanthen (BDX), Anthra[1,9-bc;4,10-b'c']dichromen (ADC) sowie deren Endoperoxide wurden erstmals hergestellt. Der Syntheseweg von BDX und ADC folgte einer analogen Vorschrift von Clar *et al.* [13].

2.1. Benzo[1,2,3-kl;4,5,6-k'l']dixanthen

27,6 g 1,5-Dichloranthrachinon (Hoechst AG.) werden mit 30 g Kaliumphenolat und einer Spatelspitze Kupferpulver gemischt und in 40 ml DMF zwei Stunden am Rückfluss gekocht. Die heisse Lösung wird in verdünnte wässrige NaOH gegossen. Nach dem Filtrieren und Trocknen extrahiert man den Rückstand im Soxhlet mit Benzol. Bei Zugabe von Hexan fällt 1,5-Diphenoxyanthrachinon in feinen gelben Nadeln aus. Vor der Weiterverarbeitung wird die Verbindung aus Ethanol umkristallisiert.

2,5 g 1,5-Diphenoxyanthrachinon gemischt mit 35 g AlCl₃, 7 g NaCl und 4 g Hydrochinon werden für 10 min auf 180 °C erhitzt. Anschliessend lässt man auf 145 °C abkühlen und rührt weitere 15 min. Die Schmelze wird vorsichtig in verdünnte HCl gegossen, der Niederschlag abfiltriert und zweimal mit warmer alkalischer Natriumdithionitlösung extrahiert, um nicht umgesetztes Chinon abzutrennen. Der Rückstand wird mit Wasser, anschliessend mit Methanol gewaschen und im Soxhlet mit Benzol im Dunkeln extrahiert. Das nach Verdampfen des Lösungsmittels erhaltene rote Rohprodukt wird durch anschliessende Extraktion mit Hexan unter Lichtausschluss gereinigt. Hierbei kristallisiert BDX in langen, grün glänzenden Nadeln, die im Auflicht braun, im durchscheinenden Licht rot gefärbt sind. In Tabelle 2 sind einige Eigenschaften und spektroskopische Daten des BDX aufgeführt.

TABELLE 2

Analyse und spektroskopische Daten des Benzo[1,2,3,-kl;4,5,6-k'l']dixanthen

Fusionspunkt	250 °C, unkorrigiert					
Analyse, berechnet	87,1% C, 3,9% H					
Analyse, gefunden	86,4% C, 4,0% H					
Spektroskopische Daten (Toluol)						
λ_{\max} (nm)	541	505	412	392	345	288
log ϵ	4,29	4,19	3,77	3,43	3,34	4,50

2.2. Anthra[1,9-bc;4,10-b'c']dichromen

Die Darstellung von ADC erfolgt analog der Synthese von BDX. Umsetzung von 1,4-Dichloranthrachinon (Hoechst AG.) mit Kaliumphenolat ergibt 1,4-Diphenoxyanthrachinon, das in einer AlCl₃-NaCl-Hydrochinon-Schmelze zu ADC cyclisiert. Die Reinigung geschieht durch Säulenchroma-

tographie über Silicagel (Benzol:CHCl₃, 3:2) unter Lichtausschluss. ADC kristallisiert beim Versetzen einer benzolischen Lösung mit Hexan in glänzenden, violetten Nadeln (Tabelle 3).

TABELLE 3

Analyse und spektroskopische Daten des Anthra[1,9-bc;4,10-b'c']dichromen

Fusionspunkt	201 °C, unkorrigiert				
Analyse, berechnet	87,1% C, 3,9% H				
Analyse, gefunden	87,3% C, 4,1% H				
Spektroskopische Daten (Toluol)					
λ_{\max} (nm)	563	533	417	395	290
log ϵ	4,10	4,12	3,79	3,52	4,58

Die Endoperoxide beider Kohlenwasserstoffe werden durch Photooxidation in CS₂ erhalten. 0,5% Lösungen in CS₂ werden im Sonnenlicht bis zur Entfärbung gerührt. Anschliessend wird im abgedunkelten Raum bei Zimmertemperatur das Lösungsmittel abgezogen und das Rohprodukt durch Säulenchromatographie über Silicagel (Benzol:CHCl₃, 3:2) gereinigt. Beim Versetzen von benzolischen Lösungen mit Hexan fallen die Endoperoxide als feine weisse Kristalle aus (Tabelle 4).

TABELLE 4

Analyse und spektroskopische Daten der Benzo[1,2,3,-kl;4,5,6-k'l']dixanthen Endoperoxid und Anthra[1,9-bc;4,10-b'c']dichromen Endoperoxid

	<i>BDXPO</i>	<i>ADCPO</i>
Analyse, berechnet	80,0% C, 3,6% H	80,0% C, 3,6% H
Analyse, gefunden	79,7% C, 3,7% H	80,1% C, 3,7% H
Spektroskopische Daten (Toluol)		
λ_{\max} (nm)	307	323
log ϵ	3,97	3,90

Die spektralphotometrischen Messungen wurden an einem PE 555 Spektrometer der Firma Perkin-Elmer durchgeführt. Zur Ermittlung der Quantenausbeuten wurde eine bereits früher ausführlich beschriebene Apparatur verwendet [14]. Als Lösungsmittel wurden Toluol für die Spektroskopie und *m*-Xylol von Merck benutzt.

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1. Entwicklung eines Konzepts für hochreversible Systeme

In welcher Weise die Quantenausbeute Q_1 der Spaltung von Endoperoxiden in Ausgangskohlenwasserstoff und O₂ von der Struktur der Endoperoxide abhängt, lässt sich aufgrund der wenigen bisher durchgeführten quanti-

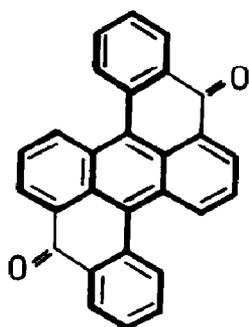
tativen Untersuchungen noch nicht sagen. Für die Spaltung des Endoperoxids (1) in HCD und O_2 konnte gezeigt werden, dass als einziger Konkurrenzprozess zur adiabatischen Spaltung, die aus dem S_2 -Zustand erfolgt, nur internal conversion (IC) in den S_1 -Zustand in Frage kommt [9]. Auch die Spaltung der übrigen bisher quantitativ untersuchten Endoperoxide erfolgt aus einem höheren Singulettzustand [10, 11]. Ob aber IC in den S_1 -Zustand auch in diesen Fällen die einzige Konkurrenz zur Photospaltung ist, ist bisher nicht geklärt.

Irreversible Nebenreaktionen werden bei Einstrahlung in die S_1 -Banden von Endoperoxiden beobachtet. Der Mechanismus dieser Umlagerungs- und Zersetzungsreaktionen wurde nicht nur für die Photolyse, sondern auch für die Thermolyse bereits weitgehend erforscht [5, 15]. Daher erscheint es zunächst erfolversprechender nach einem Zusammenhang zwischen Q_{dec} und der Struktur des Endoperoxids zu suchen.

In einem umfassenden Übersichtsartikel von Gollnick und Schenck sind Daten über Endoperoxide von mehr als 150 aromatischen Kohlenwasserstoffen zusammengefasst [3]. Es zeigt sich, dass die meisten Endoperoxide beim Erhitzen zumindest teilweise wieder in Kohlenwasserstoff und O_2 zerfallen. Dabei variiert die Ausbeute an O_2 und Kohlenwasserstoff beträchtlich. Nur bei den Endoperoxiden des HCD und der 9,10-diarylsubstituierten Anthracenderivate sowie zweier weiterer strukturähnlicher Anthracenderivate werden Ausbeuten von über 90% gefunden.

Die Endoperoxide (1) und (2) verhalten sich also nicht nur in ihren photochemischen, sondern auch in ihren thermischen Reaktionen sehr ähnlich. Dies überrascht, wenn man die Ausgangskohlenwasserstoffe HCD und DPA vergleicht, denn während DPA ein typischer aromatischer Kohlenwasserstoff ist, handelt es sich bei HCD um ein Chinon mit den für diese Verbindungen charakteristischen thermochemischen Eigenschaften. So kann HCD z.B. in alkalischer Dithionitlösung verküpt und in eine wasserlösliche Form umgewandelt werden. Photochemisch verhält es sich jedoch wie ein Anthracenderivat, denn es kann durch Photo-oxidation leicht ein Endoperoxid bilden. Tatsächlich ist das Strukturelement des DPA auch in der Struktur des HCD enthalten, wie das Formelbild (4) demonstriert. Man kann also HCD beziehungsweise dessen Endoperoxid in photochemischer Hinsicht als Derivate des DPA beziehungsweise dessen Endoperoxids betrachten. In diesen Derivaten sind beide Arylsubstituenten jeweils in ortho-Stellung über Carbonylgruppen mit je einer Hälfte des Anthracengerüsts in 1- und in 5-Stellung verbrückt.

Wir haben die Ausbeuten A_1 an Kohlenwasserstoff bei der Thermolyse der Endoperoxide (1) - (3) in siedendem Lösungsmittel unter Ausschluss von Sauerstoff und Licht nochmals bestimmt. Die Werte sind in der Spalte 1 der Tabelle 5 angegeben. Aus den A_1 -Werten berechnen sich die Ausbeuten der thermischen Umlagerungs- und Zersetzungsreaktionen A_{dec} , die in der Tabelle 5 mit den Quantenausbeuten $Q_{dec}(S_1)$ der analogen photochemischen Reaktionen bei Einstrahlung in die S_1 -Bande verglichen werden. Es zeigt sich dabei eine erstaunliche Parallelität der Werte.



(4)

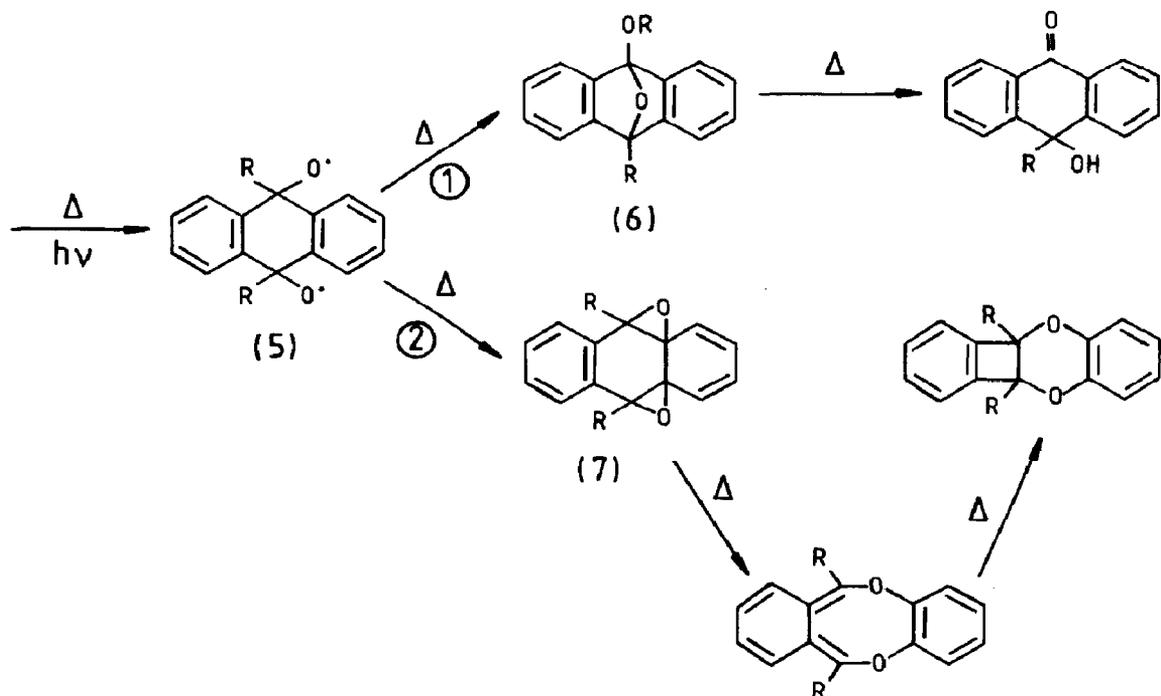
TABELLE 5

Ausbeuten A_1 der Spaltung und A_{dec} der Umlagerung bei der Thermolyse im Vergleich zur Quantenausbeute $Q_{dec}(S_1)$ der Umlagerung bei der S_1 -Photolyse einiger Endoperoxide

Verbindung	A_1	A_{dec}	$Q_{dec}(S_1)$
(1)	0,995 (Xylol)	0,005	0,006 (Xylol)
(2)	0,94 (Toluol)	0,06	0,08 (Toluol)
(3)	0,75 (Xylol)	0,25	0,20 (Xylol)

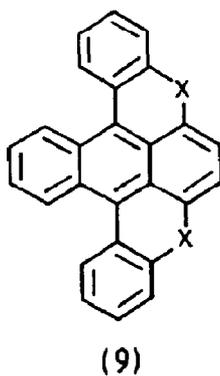
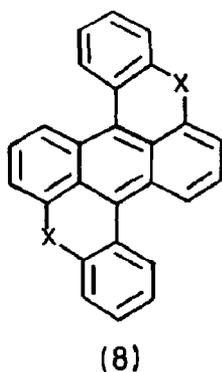
Die Parallelität in den Ausbeuten dieser thermischen und photochemischen Reaktionen ist allerdings bei strukturell so ähnlichen Verbindungen nicht ganz unerwartet. Wie Rigaudy *et al.* [5, 15] zeigen konnten, wird nämlich sowohl bei der thermisch als auch bei der photochemisch induzierten Reaktion zunächst die Peroxidbrücke homolytisch gespalten. Das instabile Biradikal (5) kann dann entweder über die Route 1 weiterreagieren oder sich über die Route 2 stabilisieren. Werden durch Variation der Substituenten R über mesomere oder sterische Effekte die Routen 1 und 2 beeinflusst, so ist zu erwarten, dass dies sowohl in der thermischen als auch in der photochemischen Reaktion spürbar wird.

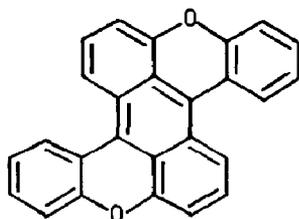
Die Reduktion der Ausbeuten A_{dec} und $Q_{dec}(S_1)$ um eine Größenordnung beim Übergang von (2) zu (1) lässt sich nunmehr leicht verstehen. Sie ist eindeutig auf sterische Effekte zurückzuführen. Zwar sind die Zwischenprodukte (6) und (7) mit $R \equiv$ Phenyl schon stark gespannte Ringsysteme. Doch wird bei Einführung der Verbrückung der Arylsubstituenten mit dem Anthracengerüst in (1) das Molekulargerüst so versteift, dass eine Ausbildung der Modifikationen (6) und (7) kaum mehr möglich erscheint. Infolgedessen sind die Reaktionswege 1 und 2 weitgehend blockiert und eine Stabilisierung des Biradikals (5) durch Rückreaktion zum Endoperoxid ist wahrscheinlich.



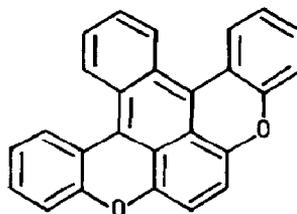
Für ein Konzept zur Synthese eines Endoperoxids mit möglichst kleinem Q_{dec} stehen damit zwei Kriterien zur Verfügung: (1) wegen der engen Korrelation zwischen A_{dec} und Q_{dec} sollte es sich um ein Endoperoxid mit möglichst kleinem A_{dec} handeln, also um ein Endoperoxid eines 9,10-diarylsubstituierten Anthracens; (2) beide Arylsubstituenten sollen in ortho-Stellung durch Brücken X entweder mit je einer anderen Hälfte des Anthracengerüsts (1,4 Position, (8)) oder mit derselben Hälfte des Anthracengerüsts (1,5 Position, (9)) verbunden sein.

Um unser Konzept zu prüfen, haben wir die Verbindungen BDX (10) und ADC (11), in denen Ätherbrücken die Phenylreste an das Anthracengerüst binden, erstmals hergestellt. Die Ergebnisse unserer Untersuchungen über die Eignung dieser Verbindungen als Komponenten eines hochreversiblen photochromen Systems werden im folgenden präsentiert.





(10)



(11)

3.2. Spektren

BDX und ADC sind in Lösung photo-oxidierbar. Die Elektronenspektren beider Verbindungen und der zugehörigen Endoperoxide (12) und (13) sind in Abb. 1 (BDX) und Abb. 2 (ADC) dargestellt.

Die Maxima der langwelligen Absorptionen von BDX und ADC sind um etwa 145 nm beziehungsweise 165 nm gegenüber dem entsprechenden von DPA rotverschoben. Dies kann durch die Erhöhung der Mesomerie im π -Elektronensystem erklärt werden, die aus der Einebnung des Gesamtmoleküls erfolgt. Weitgehend unbeeinflusst davon bleibt der Extinktionskoeffizient des Maximums, der für beide Isomere etwa so gross ist wie für DPA.

Die Endoperoxide absorbieren erst im UV-Bereich. Dabei liegt das Maximum der energieärmsten Absorption für das Endoperoxid (12) von BDX bei 307 nm und für das von ADC (13) bei 323 nm. Die Spektren beider Verbindungen lassen sich widerspruchsfrei mit den angegebenen Strukturformeln vereinbaren*. Danach verbindet die Peroxidbrücke wie bei den

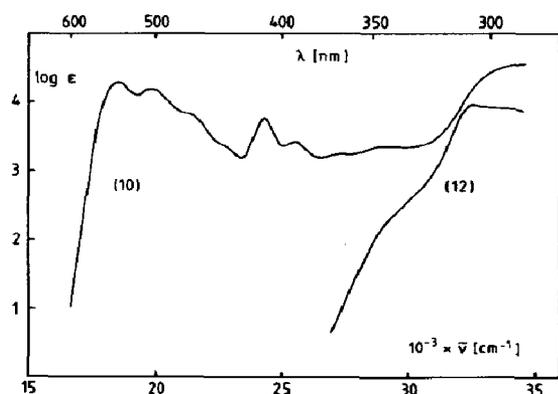


Abb. 1. Elektronenspektren von BDX (10) und dessen Endoperoxid (12) in Toluol.

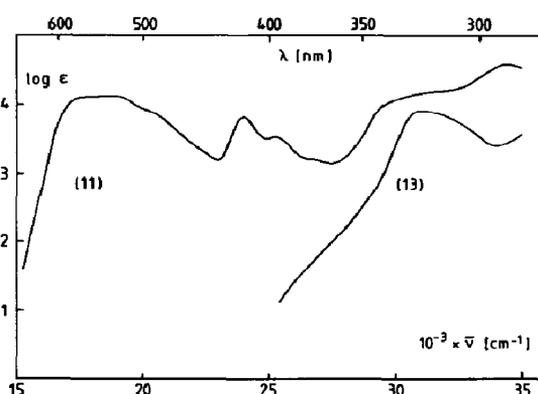
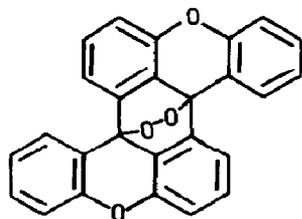
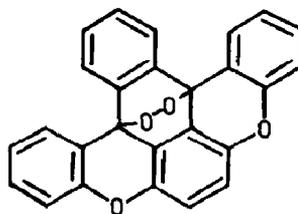


Abb. 2. Elektronenspektren von ADC (11) und dessen Endoperoxid (13) in Toluol.

* Von einem Referee wurde für (13) alternativ eine Formel vorgeschlagen, bei der die Peroxidbrücke wie im Fall des Endoperoxides von 1,4-Dimethoxy-9,10-diphenylanthracen (DDAPO) die 1,4 Stellung verbindet. Gegen diese Struktur spricht die hohe thermische Stabilität von (13), die in etwa ebensogross ist wie die von (12), aber um den Faktor 1000 grösser als die von DDAPO.



(12)



(13)

meisten Endoperoxiden von Anthracenderivaten die meso-Positionen [3].

Die Wellenlängendifferenzen $\Delta\lambda$ zwischen den langwelligen Absorptionsmaxima von Kohlenwasserstoff und zugehörigem Endoperoxid betragen für BDX und für ADC $\Delta\lambda \approx 235$ nm. Diese ausserordentlich hohen Verschiebungen werden durch die enorme Reduktion der π -Elektronensysteme bei Knüpfung der Peroxidbrücken verursacht.

3.3. Photo-oxidation

Die selbstsensibilisierte Photo-oxidation der Verbindungen BDX und ADC ist ebenso wie die des HCD ein zweistufiger Prozess [16]. Im ersten Schritt wird durch Energieübertragung vom primär angeregten Substratmolekül auf O_2 Singulett-Sauerstoff $O_2, {}^1\Delta_g$ erzeugt. $O_2, {}^1\Delta_g$ (Lebensdauer in Toluol $\tau = 24 \mu s$) reagiert dann im zweiten Schritt als Dienophil mit dem Kohlenwasserstoff im Grundzustand in einer 1,4 Cycloaddition zum Endoperoxid. Wegen der Zweistufigkeit der Photo-oxidation und wegen der Bimolekularität der Endoperoxidbildung ist die Quantenausbeute Q_2 der Photo-oxidation eine Funktion der Konzentrationen an Kohlenwasserstoff und O_2 .

Für luftgesättigte toluolische Lösungen, in denen $[O_2]$ wegen des Austauschs mit der Umgebungsluft als konstant angesehen werden kann, wurde Q_2 als Funktion von $[BDX]$ beziehungsweise $[ADC]$ ermittelt. Eine Analyse dieser Daten ermöglicht die Bestimmung der bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten k der Addition von $O_2, {}^1\Delta_g$ an den Kohlenwasserstoff [16]. Für BDX wurde $k = (8,2 \pm 1,5) \times 10^7 M^{-1} s^{-1}$ und für ADC $k = (4,4 \pm 0,3) \times 10^8 M^{-1} s^{-1}$ erhalten. Damit zeigt BDX etwa die gleiche Reaktivität gegenüber $O_2, {}^1\Delta_g$ wie das strukturanaloge HCD ($k = (7 \pm 0,5) \times 10^7 M^{-1} s^{-1}$), während das isomere ADC erheblich reaktiver ist.

Die mittleren Quantenausbeuten der Photo-oxidation im Extinktionsbereich von 1,5 bis 0,1 (gemessen in einer 1 cm Küvette jeweils im langwelligen Maximum der Absorption) ergeben sich in luftgesättigtem Toluol für BDX zu $\bar{Q}_2 \approx 0,04$ und für ADC zu $\bar{Q}_2 \approx 0,05$.

3.4. Photospaltung

Einstrahlung in die $\pi\pi^*$ -Banden beider Endoperoxide verursacht, wie erwartet, eine Spaltung in die Ausgangsverbindungen. Die Quantenausbeute Q_1 wurde bei 313 nm für beide Verbindungen in Toluol ermittelt. Dazu

wurde die Bildung an Kohlenwasserstoff spektralphotometrisch verfolgt. Die Umsätze betragen zur Vermeidung des inneren Filtereffekts nur etwa 1%. Für BDX ergab sich $Q_1 = 0,18$ und für ADC $Q_1 = 0,13$.

3.5. Nebenreaktion

Die Photospaltung kann in luftgesättigter Lösung nicht vollständig durchgeführt werden, da sich aufgrund der Photoreversibilität des Systems $PO \rightleftharpoons KW + O_2$ ein konzentrationsabhängiges photochemisches Gleichgewicht einstellt. Bei fortgesetztem Bestrahlen kann man spektralphotometrisch nach dem Überschreiten eines Maximums eine kontinuierliche Abnahme der Kohlenwasserstoffkonzentration beobachten. In Abb. 3 ist die zeitliche

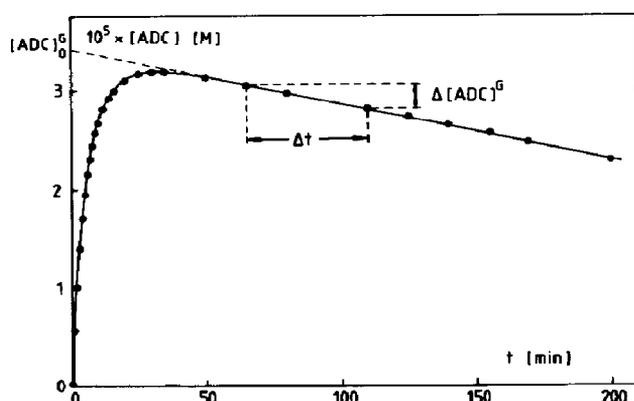
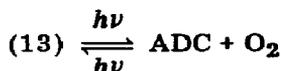


Abb. 3. Einstellung des photochemischen Gleichgewichts



($\lambda_{\text{irr}} = 313 \text{ nm}$; Lösungsmittel, luftgesättigtes Toluol; Anfangskonzentration an (13), $7,76 \times 10^{-5} \text{ M}$; eingestrahler Lichtstrom $I_0 = 1,25 \times 10^{-7} \text{ einstein min}^{-1}$; $V = 2,5 \text{ ml}$).

Änderung an $[\text{ADC}]$ während eines solchen Bestrahlungsversuchs graphisch dargestellt. Die Abnahme an $[\text{ADC}]$ kann nur mit einer irreversiblen photochemischen Nebenreaktion gedeutet werden. Am Beispiel des HCD konnte gezeigt werden, dass die irreversible Nebenreaktion nicht mit der Photooxidation, sondern mit der Photospaltung konkurriert [9]. Dies stimmt auch mit der allgemeinen Erfahrung überein, dass bei Bestrahlung von Endoperoxiden Umlagerungs- und Zersetzungsprodukte gebildet werden [4]. Wir nehmen daher an, dass auch im Fall der beiden untersuchten photochromen Systeme die photochemische Nebenreaktion vom Endoperoxid ausgeht.

Die Quantenausbeute Q_{dec} der irreversiblen Nebenreaktion ergibt sich damit zu

$$Q_{\text{dec}} = \frac{(\Delta[\text{KW}]^G + \Delta[\text{PO}]^G)V}{I_{\text{PO}}\Delta t} \quad (1)$$

mit $\Delta[\text{KW}]^G$ und $\Delta[\text{PO}]^G$ den Konzentrationsabnahmen an Kohlenwasserstoff und Endoperoxid im photochemischen Gleichgewicht während des

Zeitintervalls Δt , V dem Probenvolumen und I_{PO} dem Lichtstrom in Einstein pro Zeit, der von Endoperoxid absorbiert wird.

Während $\Delta[KW]^G$ direkt dem Konzentrations-Zeit-Diagramm entnommen werden kann (Abb. 3), ist $\Delta[PO]^G$ nur indirekt zugänglich. Eine Extrapolation von $[KW]$ in Abb. 3 auf den Ordinatenabschnitt ergibt $[KW]_0^G$, den Wert für die Gleichgewichtskonzentration an Kohlenwasserstoff zu Beginn der Bestrahlung, wo noch keine Umlagerungs- oder Zersetzungsprodukte entstanden sind. Mit der bekannten Einwaagekonzentration an Endoperoxid $[PO]_0$ berechnet sich dann die zu $[KW]_0^G$ gehörende Konzentration $[PO]_0^G$. In einem nicht allzugrossen Konzentrationsbereich von $[KW]_0^G$ aus gilt näherungsweise für die Gleichgewichtskonzentrationen

$$[PO]^G \approx \frac{[PO]_0^G}{[KW]_0^G} [KW]^G \quad (2)$$

beziehungsweise für deren Änderungen

$$\Delta[PO]^G \approx \frac{[PO]_0^G}{[KW]_0^G} \Delta[KW]^G \quad (3)$$

I_{PO} berechnet sich nach Beziehung (4)

$$I_{PO} = I_0(1 - R)(1 - 10^{-E_G}) \frac{E_{PO}}{E_G} \quad (4)$$

wobei I_0 den auf die Küvette fallenden Lichtstrom, R den Reflexionsverlust von 0,04 beim Lichteintritt in die Küvette, E_G die gemessene Gesamtextinktion und E_{PO} die über $[PO]^G$ berechnete Extinktion des Endoperoxids jeweils bei 313 nm bedeuten. E_G und E_{PO} sind dabei Mittelwerte im Zeitintervall Δt .

Die Quantenausbeuten der irreversiblen Nebenreaktion ergeben sich auf diese Weise für das Endoperoxid von BDX zu $Q_{dec} = 0,01_0$ und für das von ADC zu $Q_{dec} = 0,009_5$, innerhalb der Fehlergrenzen von etwa 20% sind beide Werte gleich.

3.6. Thermische Stabilität

Beim Erhitzen werden beide Endoperoxide wieder in Ausgangskohlenwasserstoff und O_2 gespalten. Die Thermolyse verläuft in Lösung nach erster Ordnung, wobei sich in Xylol für BDXPO eine Aktivierungsenergie von $E_a = 122,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ und ein A-Faktor von $A = 3,34 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ ergeben. Für ADCPO sind die entsprechenden Werte fast identisch mit $E_a = 122,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ und $A = 4,25 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$. Damit können Halbwertszeiten der thermischen Spaltung von 4 Jahren für das Endoperoxid von BDX und von 3 Jahren für das Endoperoxid von ADC bei 20 °C abgeschätzt werden.

Die Ausbeute A_1 an Ausgangskohlenwasserstoff wurde in siedendem Xylol für beide Endoperoxide zu $A_1 = 0,99$ ermittelt. Daher beträgt die Ausbeute an Umlagerungs- und Zersetzungsprodukten bei der Thermolyse dieser Verbindungen nur $A_{dec} = 0,01$ unter diesen Bedingungen.

3.7. Schlussfolgerungen

Die Ähnlichkeit von Ausbeuten an Umlagerungs- und Zersetzungsprodukten bei der Thermolyse A_{dec} und bei der Photolyse Q_{dec} konnte auch für die beiden neuen Endoperoxide bestätigt werden. Sie beruht darauf, dass im Primärschritt der thermischen und der photochemischen Umlagerungsreaktion durch homolytische Spaltung der Peroxidbrücke das gleiche Biradikal gebildet wird [9, 15]. Die Frage, ob dieses Biradikal auch auf dem gleichen Weg gebildet wird, d.h. ob die photochemische Umlagerung vielleicht aus einem heissen Grundzustand erfolgt, kann aber nicht beantwortet werden.

Mit der Synthese der beiden Endoperoxide konnte unser Konzept für ein photochromes System mit möglichst kleiner Quantenausbeute der Nebenreaktion Q_{dec} bestätigt werden. Die Versteifung des Molekülgerüsts durch Ätherbrücken senkt den Wert für Q_{dec} um etwa eine Grössenordnung im Vergleich zum Endoperoxid des DPA. Dabei ist es offensichtlich unbedeutend, ob die Verbrückung der Arylsubstituenten jeweils mit derselben Hälfte (ADC) oder mit gegenüberliegenden Hälften (BDX) des Anthracengerüsts erfolgt. Dass die Werte für Q_{dec} für die neuen Endoperoxide noch etwa doppelt so hoch sind, wie für das Endoperoxid von HCD könnte ein Hinweis darauf sein, dass auch die "Natur" der Brücke die Grösse von Q_{dec} bestimmt. Danach wäre $-\text{CO}-$ eine stabilere Brücke als $-\text{O}-$.

Die Quantenausbeuten Q_1 sind für beide Endoperoxide etwas kleiner als für die Endoperoxide von HCD und DPA, aber noch um eine Grössenordnung grösser als für das Endoperoxid von RUB. Mit den Verhältnissen von $Q_1/Q_{dec} = 18$ für das Endoperoxid von BDX und $Q_1/Q_{dec} = 13$ für das von ADC stellen diese Systeme



dennoch hochreversible photochrome Systeme dar. So lässt sich mit Beziehung (5) [8]

$$n \approx Q_1/Q_{dec} U \quad (5)$$

für das System (12) \rightleftharpoons BDX + O_2 eine Zyklenzahl von $n \approx 350$ und für das System (13) \rightleftharpoons ADC + O_2 von $n \approx 250$ abschätzen. Dabei ist angenommen, dass bei jedem photochromen Zyklus Endoperoxid bis zu einem Umsatz von $U = 0,05$ photolysiert wird und dass anschliessend der Kohlenwasserstoff durch Photo-oxidation wieder vollständig in Endoperoxid umgewandelt wird. Nach n Zyklen ist dann die Konzentration an Endoperoxid auf ein e-tel der Ausgangskonzentration gesunken.

Die Qualität der neuen photochromen Systeme, die nach dem in dieser Arbeit skizzierten Strukturprinzip aufgebaut sind, begründet sich aber nicht nur auf ihrer hohen Reversibilität. Hervorzuheben sind daneben die aussergewöhnlich hohe thermische Stabilität sowie die grossen Wellenlängendifferenzen $\Delta\lambda$ zwischen den langwelligen Absorptionsmaxima von Endoperoxid und Kohlenwasserstoff. Auch die mittleren Quantenausbeuten \bar{Q}_2 der Entfärbung durch Photo-oxidation sind ausreichend gross. Jedoch muss als nachteilig gewertet werden, dass Q_2 eine Funktion von [KW] ist.

Ob die Reversibilität der bisher bekannten photochromen Systeme $PO \rightleftharpoons KW + O_2$ weiter gesteigert werden kann, hängt wohl von zwei Faktoren ab: (1) ob eine noch stabilere Brückengruppe gefunden werden kann und (2) ob es möglich ist, Endoperoxide mit deutlich höheren Quantenausbeuten Q_1 gezielt herzustellen. Wir werden versuchen, weitere Systeme nach dem vorliegenden Konzept zu synthetisieren, um diese Frage zu klären.

Dank

Wir bedanken uns bei der Hoechst AG. für die Überlassung der chlorierten Anthrachinone.

Literatur

- 1 C. Dufraisse, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 6 (1939) 422.
- 2 A. Schönberg, *Präparative organische Photochemie*, Springer, Berlin, 1958.
- 3 K. Gollnick und G. O. Schenck, in J. Hamer (Hrsg.), *1,4-Cycloaddition Reactions*, Academic Press, London, 1967.
- 4 W. Adam, *Angew. Chem.*, 86 (1974) 683.
- 5 J. Rigaudy, C. Breliere und P. Scribe, *Tetrahedron Lett.*, (7) (1978) 687.
- 6 A. Viallet, J. Rouger, H. Cheradame und A. Gandini, *J. Photochem.*, 11 (1979) 129.
- 7 R. Srinivasan, K. H. Brown, J. A. Ors, L. S. White und W. Adam, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 7424.
- 8 H.-D. Brauer, W. Drews und R. Schmidt, *J. Photochem.*, 12 (1980) 293.
- 9 R. Schmidt, W. Drews und H.-D. Brauer, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 2791.
- 10 W. Drews, R. Schmidt und H.-D. Brauer, *Chem. Phys. Lett.*, 70 (1980) 84.
- 11 R. Schmidt und H.-D. Brauer, *J. Photochem.*, 15 (1981) 85.
- 12 E. Fischer, *Chem. Unserer Zeit*, 9 (1975) 85.
- 13 E. Clar, W. Kelly, G. Stewart und J. W. Wright, *J. Chem. Soc.*, (1956) 2656.
- 14 W. Drews, R. Schmidt und H.-D. Brauer, *J. Photochem.*, 6 (1977) 391.
- 15 J. Rigaudy, J. Baranne-Lafont, A. Defoin und N. K. Cuong, *Tetrahedron*, 34 (1978) 73.
- 16 H.-D. Brauer und H. Wagener, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 79 (1975) 597.