

ZUR PHOTOCHEMIE VON BENZOINHYDRAZON-DERIVATEN

H.-J. TIMPE und U. MÜLLER

Sektion Chemie der Technischen Hochschule "Carl Schorlemmer" Merseburg,
Otto-Nuschke-Strasse, 4200 Merseburg (D.D.R.)

(Eingegangen am 8. Januar 1986; in revidierter Form am 29. April, 1986)

Zusammenfassung

Bei Einstrahlung in die langwellige π, π^* -Bande der *Z*-Isomeren von Benzoïnphenylhydrazon **1**, Benzoïnarylhydrazonen **2a - e**, Benzoïnsemicarbazon **3** sowie analoger Benzoïnphenyletherderivative **4** und **5** laufen *Z*/*E*-Isomerisierungen ab. Bei **4** und **5** kommt es nach längerer Bestrahlung zu irreversiblen Folgereaktionen. Im Falle der **2 - 5** konnten die UV-Spektren der nichtisolierbaren *E*-Isomeren mittels hochdruckflüssigkeitschromatographischer Daten, sowie aus den Extinktionsverhältnissen in den photostationären Zuständen berechnet werden. Das *Z*-Isomer der Hydrazone **1 - 5** besitzt ein um ungefähr 30 nm gegenüber dem *E*-Isomer bathochrom verschobenes Absorptionsmaximum. Die *E*-Isomeren isomerisieren nach ihrer Anregung zu den *Z*-Isomeren. Die Quantenausbeuten beider Isomerisierungsrichtungen sind etwa gleich und haben Werte von 0,06–0,40; sie hängen von der Einstrahlungswellenlänge ab. Die geometrischen Isomerisierungen können durch die T-Sensibilisatoren Benzil, *m*-Methoxyacetophenon oder Naphthalen initiiert werden. Die Quantenausbeuten der sensibilisierten Isomerisierung unterscheiden sich von denen der unsensibilisierten Reaktion. Das spricht für einen S_1 -Mechanismus bei der Direkteinstrahlung.

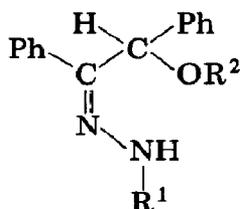
Summary

Z \rightarrow *E* isomerization is observed to occur upon irradiation in the long-wavelength π, π^* bands of the *Z* isomers of benzoïnphenylhydrazone **1**, the benzoïnarylhydrazones **2a - 2e**, benzoïnsemicarbazone **3** and the analogous benzoïn phenyl ether derivatives **4** and **5**. Further irradiation of **4** and **5** leads to irreversible secondary reactions. The UV spectra of the unisolable *E* isomers of **2 - 5** may be calculated from high pressure liquid chromatographic data and from the extinctions of the corresponding photostationary states. The absorption maxima for the *Z* isomers of hydrazones **1 - 5** exhibit a bathochromic shift of about 30 nm compared with those for the *E* isomers. Isomerization of the *E* species occurs after their excitation to the corresponding *Z* isomers. The quantum yields for both forms are similar, with values in the range 0.06 - 0.040; the exact values are

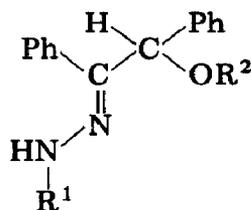
dependent upon the irradiating wavelength. The geometric isomerizations can be initiated by the T-sensitizers benzil, *m*-methoxyacetophenone or naphthalene. Quantum yields for the sensitized isomerizations differ from those for the unsensitized reactions, indicating that the direct irradiation leads to an S_1 mechanism.

1. Einleitung

Auf Grund der elektronischen Analogie des C=N-Chromophors zur C=O-, C=C- und N=N-Gruppe [1] ist eine Vielfalt photochemischer Reaktionen denkbar, die sich von geometrischer Isomerisierung, Reduktion, Cyclisierung und Fragmentierung bis zur Cycloaddition erstreckt [1, 2]. Hydrazonderivate des Benzoin 1 - 3 beziehungsweise dessen Ether 4 und 5 sind diesbezüglich besonders interessant, da intramolekulare Photoreaktionen erwartet werden können und die Carbonylstammverbindungen einer schnellen α -Spaltung (Norrish-Typ-I-Reaktion) unterliegen [3]. Ausserdem haben wir kürzlich stark unterschiedliche Reaktivität von *Z*- und *E*-Isomeren dieser Produkte bei der thermoinduzierten geometrischen Isomerisierung gefunden [4]. Aus den genannten Gründen haben wir die Photochemie von *E*-1, *E*-4, *E*-5 und *Z*-1, *Z*-2a bis *Z*-2e sowie *Z*-3 (Schema 1 und Tabelle 1) näher untersucht.



Z-Isomer (*anti*-Phenyl)



E-Isomer (*syn*-Phenyl)

Schema 1

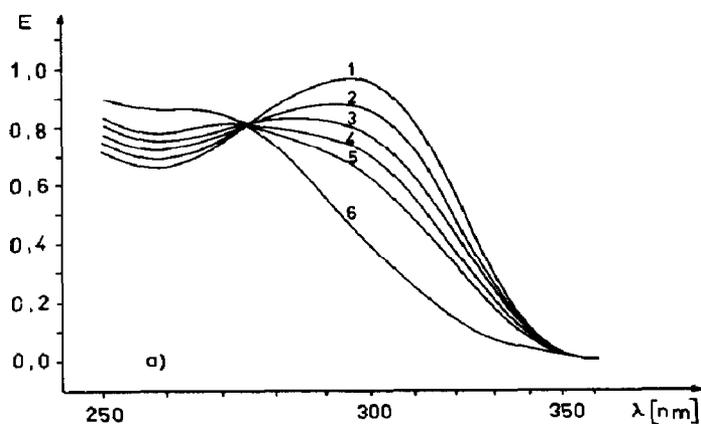
TABELLE 1

Nummer	R^1	R^2	Nummer	R^1	R^2
1	Ph	H	2e	β -PyridylCO	H
2a	PhCO	H	3	NH ₂ CO	H
2b	<i>p</i> -ClC ₆ H ₄ CO	H	4	Ph	Ph
2c	<i>p</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄ CO	H	5	<i>p</i> -ClC ₆ H ₄ CO	Ph
2d	<i>m</i> -BrC ₆ H ₄ CO	H			

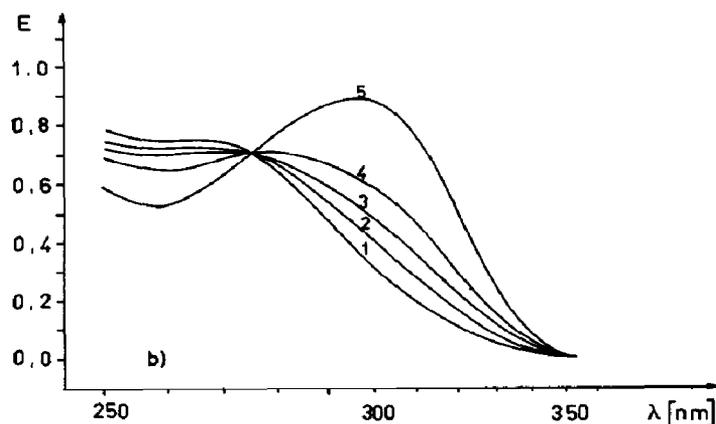
2. Ergebnisse und Diskussion

2.1. Art der Photoreaktion

Bei Bestrahlung der Hydrazonderivate *Z-1* bis *Z-3* mit $\lambda = 313$ nm wird die Extinktion des langwelligeren Maximums abgebaut, was spektroskopisch verfolgt werden kann. Ein typisches Bild dafür ist in Abb. 1(a) angegeben. Wie ersichtlich, ist der Abbau des Maximums bei $\lambda = 295$ nm mit dem Aufbau einer neuen Bande bei $\lambda = 260$ nm verbunden. Nach einiger Zeit stellt sich ein photostationärer Zustand (PSZ) ein, dessen Zusammensetzung von der Einstrahlungswellenlänge abhängig ist. Die Extinktionsdifferenzen (ED)-Diagramme der ablaufenden Photoreaktionen sind linear, woraus man



(a)



(b)

Abb. 1. Spektrenscharen bei der Photolyse von Benzoin(*p*-chlorbenzoyl)hydrazon **2b** in Methanol. (a) Bestrahlung des *Z-2b* ($\lambda = 313$ nm; $c^G = 5 \times 10^{-4}$ mol l $^{-1}$; $d = 1$ cm): Kurve 1, *Z-2b*; $t = 0$; Kurve 2, t_1 ; Kurve 3, t_2 ; Kurve 4, t_3 ; Kurve 5, t_4 ; Kurve 6, PSZ. (b) Bestrahlung des Photolyseproduktes von *Z-2b* ($\lambda = 254$ nm; $c^G = 2,3 \times 10^{-4}$ mol l $^{-1}$; $d = 2$ cm): Kurve 1, PSZ; bei 313 nm; $t = 0$; Kurve 2, t_1 ; Kurve 3, t_2 ; Kurve 4, PSZ; Kurve 5, *Z-2b*.

schliessen kann, dass sich das *Z*-Isomer der Hydrazone 1 - 3 ohne ein spektroskopisch nachweisbares Zwischenprodukt in eine andere Verbindung umwandelt.

Hochdruckflüssigkeitschromatographische Untersuchungen der Photolyse-Lösungen ergaben, dass stets das *Z*-Isomer und ein weiteres Produkt nachweisbar sind. Letzteres konnte im Falle von 1 eindeutig als das *E*-Isomer nachgewiesen werden. Eine Isolierung des Photolyseproduktes bei den Benzoinaroylhydrazonen 2a - e und dem Benzoinsemicarbazon 3 gelang bisher nicht. (Im Gegensatz zu den anderen in dieser Arbeit untersuchten Hydrazonen 2 - 5 kann das *E*-Isomer des Benzoinphenylhydrazons 1 leicht synthetisiert werden. Es ist im Temperaturbereich bis 60 °C in CH₃OH- oder CH₃CN-Lösungen stabil und isomerisiert nicht zum entsprechenden *Z*-Isomer; vergleiche die Lit. 4. Eine Isolierung der *Z*-2 und *Z*-3 durch Chromatographie an Al₂O₃, Cellulose oder Silicagel war nicht erfolgreich, da an diesen Trägern eine schnelle Isomerisierung zum thermodynamisch stabileren *E*-Isomer eintritt.) Auf Grund analoger Spektraldaten (vergleiche Tabelle 2) ist anzunehmen, dass es sich auch hier um das *E*-Isomer der Hydrazone handelt. Die ablaufende Photoreaktion ist demzufolge eine *ZE*-Isomerisierung.

TABELLE 2

Umsatzkoeffizienten α der *E/Z*-Isomerisierung bei $\lambda = 313$ nm in Methanol, Spektraldaten für die Hydrazone 1 - 3 und die Tordierung der C—C(Ph)-Bindung der *E*-Konfiguration

Num- mer	α		λ_{\max}^Z (nm)	$\lg \epsilon_{\max}^Z$ (l mol ⁻¹)	λ_{\max}^E (nm)	$\lg \epsilon_{\max}^E$ (l mol ⁻¹ cm ⁻¹)	γ (Grad)
	Gleichung (A.6)	Gleichung (A.10)					
1			335	4,28	303	4,04	63
2a	0,92	0,94	295	4,26	262	4,15	62
2b	0,89	0,91	295	4,30	260	4,23	58
2c	0,92	0,93	296	4,40	276	4,32	56
2d	0,88	0,89	292	4,29	265	4,16	54
2e	0,90		294	4,21	266	4,13	50
3	0,89	0,88	275	4,11	238sh	4,09	67

Das Vorliegen einer *ZE*-Isomerisierung bei der Bestrahlung folgt auch aus den Ergebnissen photokinetischer Untersuchungen. Nach Mauser [5] stellt eine *E/Z*-Isomerisierung eine komplizierte einheitliche Reaktion dar. Als Beweise dafür gelten (vergleiche auch die Lit. 6): (1) die ED-Diagramme der photochemischen Hin- und Rückreaktion sind linear; (2) es muss die Beziehung

$$\left(\frac{\Delta E_1}{\Delta E_2}\right)_{\text{hin}} = \left(\frac{\Delta E_1}{\Delta E_2}\right)_{\text{rück}} \quad (1)$$

erfüllt sein; (3) aus dem Konzentrationsdiagramm folgt ein Anstieg von -1 . Die Überprüfung dieser Postulate an den Photoreaktionen der 1 - 3 zeigt,

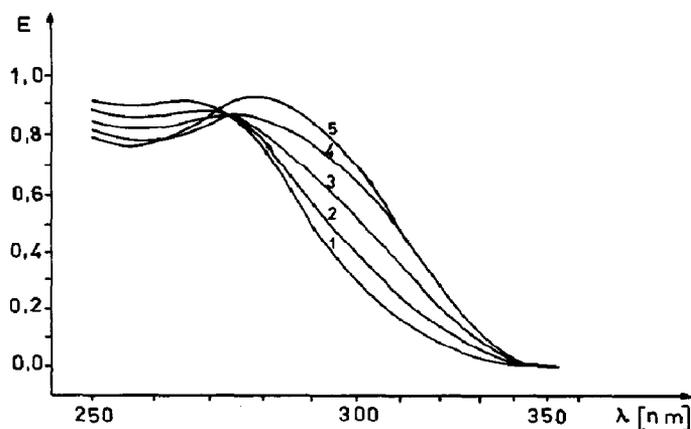


Abb. 2. Spektrenscharen bei der Photolyse von *E*-Benzoinphenylether(*p*-chlorobenzoyl)hydrazon 5 in Methanol ($\lambda = 254 \text{ nm}$; $c^G = 2,5 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$; $d = 2 \text{ cm}$): Kurve 1, *E*-5; $t = 0$; Kurve 2, t_1 ; Kurve 3, t_2 ; Kurve 4, t_3 ; Kurve 5, Beginn von photoinduzierten Folgereaktionen.

dass sie alle erfüllt werden. Die Reaktion ist reversibel, wenn man bei 254 nm einstrahlt, also an der Stelle, wo das Photoprodukt stark absorbiert. Allerdings stellt sich der Ausgangszustand nicht vollständig wieder her, sondern es entsteht ebenfalls ein PSZ; vergleiche Abb. 1(b).

Im Falle der Aroylhydrazone 2 wird das Vorliegen einer *E/Z*-Isomerisierung noch dadurch gestützt, dass analoge Spektraländerungen auch bei einer rein thermischen Reaktion beobachtet werden [4]. Diese Thermochromiereaktion verläuft langsam, so dass sie die Auswertung der Photoreaktion nicht behindert.

Wie für das Produkt 5 aus Abb. 2 ersichtlich, finden bei der Bestrahlung der *E*-Hydrazone 4 und 5 Spektraländerungen statt, die ebenfalls mit einer *EZ*-Isomerisierung erklärt werden können. Dieser Schluss folgt aus dem analogen Spektralverhalten, wie es bei den *EZ*-Isomerisierungen der Benzoinhydrazone 1 - 3 beobachtet wird. Allerdings wird kein PSZ erreicht, da Folgereaktionen nach längeren Bestrahlungszeiten auftreten. Ob diese Folgereaktionen auf einer photochemischen Bindungsspaltung beruhen, wurde nicht untersucht. Weiterhin wurde für *E*-5 zusätzlich eine thermische Zersetzungsreaktion gefunden, die quantitative Auswertungen der Photoreaktion bei längeren Bestrahlungszeiten erschwert.

Aus den vorliegenden Ergebnissen wird deutlich, dass die Hydrazone von Benzoinen bei Bestrahlung photochrome *E/Z*-Isomerisierungen eingehen. Sie verhalten sich damit analog anderen Hydrazonen [1, 2, 7 - 9]. Die geometrischen Isomeren der Benzoin-Reihe sind in Lösung teilweise bemerkenswert stabil, was mit hohen Aktivierungsbarrieren ihrer gegenseitigen Umwandlung erklärt werden kann.



2.2. Ermittlung absorptionspektroskopischer Daten der nicht isolierbaren geometrischen Isomeren

Um die *E/Z*-Isomerisierung der Hydrazone **1** - **3** quantitativ zu untersuchen, ist die Kenntnis der absorptionspektroskopischen Daten beider Isomeren notwendig. Für die Berechnung der dazu notwendigen Größen der nichtisolierbaren *E-2* und *E-3* wurden zwei unterschiedliche Verfahren verwendet.

2.2.1. Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC)

Die in der Photolyse lösung enthaltenen *E*- und *Z*-Isomeren konnten durch die HPLC getrennt und UV-spektroskopisch detektiert werden. Bei monochromatischer UV-Detektion gilt für die Detektionswellenlänge λ' folgender Zusammenhang zwischen den Quotienten der Signalfäche (F) und Extinktion (E) der beiden Isomeren:

$$\left(\frac{F^E}{F^Z}\right)_{\lambda'} = \left(\frac{E^E}{E^Z}\right)_{\lambda'} = \left(\frac{c^E}{c^Z}\right) \left(\frac{\epsilon_{\lambda'}^E}{\epsilon_{\lambda'}^Z}\right) \quad (3)$$

Der unbekannte Wert von c^E/c^Z ist ebenfalls aus HPLC-Messungen zugänglich. Ermittelt man $(F^E/F^Z)_{\lambda'}$ bei der Wellenlänge des isosbestischen Punktes (ISP) der Photochromiereaktion (2), folgt aus dem Signalflächenverhältnis direkt das Konzentrationsverhältnis, da im ISP gilt: $\epsilon_{\text{ISP}}^E = \epsilon_{\text{ISP}}^Z$

$$\left(\frac{F^E}{F^Z}\right)_{\text{ISP}} = \left(\frac{c^E}{c^Z}\right) \quad (4)$$

Da ϵ^Z für die Hydrazone **2** und **3** für jede Wellenlänge bekannt ist, kann $\epsilon_{\lambda'}^E$ durch Bestimmung von $(F^E/F^Z)_{\lambda'}$ nach Gleichung (5) berechnet werden

$$\epsilon_{\lambda'}^E = \left(\frac{F^Z}{F^E}\right)_{\text{ISP}} \epsilon_{\lambda'}^Z \left(\frac{F^E}{F^Z}\right)_{\lambda'} \quad (5)$$

Benötigt man den Extinktionskoeffizienten ϵ^E bei jeder beliebigen Wellenlänge λ' , muss man also das Isomeregemisch durch HPLC auftrennen und die Flächenverhältnisse bei der Wellenlänge λ' sowie bei der Wellenlänge des ISP der Photochromiereaktion (2) bestimmen. Die Gültigkeit von Gleichung (5) wurde experimentell am Beispiel von *Z-1* und *E-1* überprüft, die beide getrennt synthetisierbar sind. Die mittels der HPLC-Methode für diese Verbindungen ermittelten Spektren stimmen innerhalb der Fehlergrenze mit den gemessenen überein.

2.2.2. Fischer-Methode [10]

In einem nichtabsorbierenden Lösungsmittel gilt für den PSZ

$$\left(\frac{c^Z}{c^E}\right)_{\text{PSZ}} = \frac{\varphi_{\lambda'}^{EZ} \epsilon_{\lambda'}^Z}{\varphi_{\lambda'}^{ZE} \epsilon_{\lambda'}^E} \quad (6)$$

Mit Hilfe des aus experimentell zugänglichen Daten des Photochromie-systems der Reaktion (2) bestimmbaren Umsatzkoeffizienten α und des bekannten Extinktionskoeffizienten $\epsilon_{\lambda'}^Z$ kann $\epsilon_{\lambda'}^E$ ausgehend von Gleichung

(6) berechnet werden. Der dazu notwendige Formalismus und die Berechnungsgleichungen sind im Appendix A aufgeführt.

Die auf diese Weise berechneten λ_{\max}^E und $\lg \epsilon_{\max}^E$ sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Die Absorptionseigenschaften beider Isomeren werden wesentlich durch den Aromat-C=N-Chromophor geprägt. Es ist aus Tabelle 2 ersichtlich, dass die *Z*-Isomeren in allen Fällen längerwellig absorbieren als die *E*-Isomeren. Das wird durch die unterschiedlichen sterischen Verhältnisse verursacht. Wie aus dem Dreidingmodell folgt, kann in einer *syn*-Phenyl-Konfiguration (*E*-Isomer) der Phenylring nicht mit der C=N-Gruppe in einer Ebene liegen. Dadurch wird eine Konjugation beider π -Systeme erschwert und der π , π^* -Übergang gegenüber der *anti*-Phenyl-Konfiguration (*Z*-Isomer) hypsochrom verschoben.

Aus den UV-Daten kann unter der Annahme, dass das *Z*-Isomer in einer planaren Anordnung vorliegt, der Verdrillungswinkel γ nach Gleichung (7) abgeschätzt werden [11]

$$\cos^2 \gamma = \frac{\epsilon^E}{\epsilon_{\max}^Z} \quad (7)$$

Die so ermittelten Werte sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Nach diesen Abschätzungen ist die Verdrillung des Phenylringes um etwa 60° durch die sterische Behinderung der N^2 -Substituenten im *E*-Isomer für dessen Hypsochromie verantwortlich.

2.3. Quantenausbeuten der unsensibilisierten *E/Z*-Isomerisierung

Um die Quantenausbeuten φ_{λ}^{ZE} beziehungsweise φ_{λ}^{EZ} der Photochromiereaktion (2) bestimmen zu können, muss man die zugrundeliegende Differentialgleichung (8) lösen. Von den angegebenen Lösungsvarianten [12 - 14] wurde die Methode der Anfangsgeschwindigkeit ausgewählt

$$\frac{dc^Z}{dt} = -\frac{dc^E}{dt} = (\varphi_{\lambda}^{ZE} I_{\text{abs}}^Z + \varphi_{\lambda}^{EZ} I_{\text{abs}}^E) \frac{1}{V} \quad (8)$$

(V = Reaktionsvolumen). Unter diesen Bedingungen ist

$$\frac{dc}{dt} = \frac{\Delta c}{\Delta t} \quad (9)$$

woraus sich für eine spektroskopische Verfolgung der Reaktion folgende Lösungen für die Quantenausbeuten beider Isomerisierungsrichtungen ergeben

$$\varphi_{\lambda}^{ZE} = \frac{-\Delta E_{\lambda} V}{\Delta t d(\epsilon_{\lambda}^Z - \epsilon_{\lambda}^E) I_{\text{abs}}^Z} \quad (10)$$

$$\varphi_{\lambda}^{EZ} = \frac{-\Delta E_{\lambda} V}{\Delta t d(\epsilon_{\lambda}^E - \epsilon_{\lambda}^Z) I_{\text{abs}}^E} \quad (11)$$

(ΔE_{λ} = Extinktionsänderungen bei der Wellenlänge λ ; d = Schichtdicke der Photolyselösung). Die Grössen dieser Gleichungen können gemessen beziehungsweise nach Gleichung (A.4) berechnet werden. Die mit dieser

TABELLE 3

Differentielle Quantenausbeuten für die unsensibilisierte *E/Z*-Isomerisierung von Benzoinhydrazonen

Nummer	φ_{λ}^{ZE}			φ_{λ}^{EZ}
	$\lambda = 313 \text{ nm}$	$\lambda = 275 \text{ nm}$	$\lambda = 254 \text{ nm}$	
1	0,060 ^a			0,094 ^c
2a	0,30	0,17		
2b	0,36 ^b	0,14	0,15	0,15
2c	0,40	0,17	0,16	0,15
2d	0,21			
2e	0,27			
3		0,16	0,26	0,24
5				0,15

Ausgangskonzentration, $5 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$; in CH_3OH ; $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$; O_2 -Anwesenheit.

^aWert bei 333 nm: 0,039.

^b0,36 in O_2 -freiem CH_3OH , 0,33 in CH_3CN , 0,44 in CH_2Cl_2 .

^cWert bei 313 nm.

Methode erhaltenen differentiellen Quantenausbeuten sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Die photochemische Effektivität der *E/Z*-Isomerisierung der Benzoinhydrazone 1 - 5 liegt in der Größenordnung anderer Hydrazone [7 - 9, 15, 16]. Die Messwerte belegen, dass die der Gleichung (A.8) zugrundeliegende Annahme tatsächlich erfüllt ist. Da die Bedingung der Gleichung (A.1) in unserem Fall ebenfalls gilt (vergleiche Appendix A), kann angenommen werden, dass stets $\varphi_{\lambda}^{EZ} = \varphi_{\lambda}^{ZE}$ ist. Im Gegensatz zum Lösungsmittel, das am untersuchten Beispiel von 2b einen geringen Einfluss auf die Effektivität der Photoreaktion besitzt, verändert die Einstrahlungswellenlänge die φ -Werte stark. Mit der Anregung verschiedener Übergänge ist dieser Einfluss nicht erklärbar, da bei den benutzten Wellenlängen (vergleiche Tabelle 3) stets in dasselbe langwellige Absorptionsmaximum eingestrahlt wurde. Die gefundene Wellenlängeabhängigkeit legt vielmehr nahe, dass schwingungsangeregte oder tordierte Zustände beim Isomerisierungsvorgang beteiligt sind; vergleiche die Lit. 15.

Welcher Anregungszustand (Singulett- oder Triplettzustand) für die Isomerisierung verantwortlich ist, konnte aus den vorhandenen Daten nicht ermittelt werden. Für eine Isomerisierung aus den Singulettzustand spricht jedoch die gefundene Sauerstoffunabhängigkeit der Reaktion. Weitere Argumente für einen Singulettmechanismus werden im Paragraph 2.4 vorgestellt.

2.4. Sensibilisierte *E/Z*-Isomerisierung

Gelingt eine T-T-Energieübertragung auf die Hydrazone 1 - 5 und läuft aus deren T_1 -Zustand ebenfalls eine *E/Z*-Isomerisierung ab, könnten

wichtige Aussagen zur Multiplizität des Anregungszustandes bei der unsensibilisierten Isomerisierung gewonnen werden.

Versuche, die für Sensibilisierungen wichtige Triplettenergie E_T von 1 - 5 mittels "chemischer Spektroskopie" zu bestimmen, scheiterten, da es nicht gelang, c^E und c^Z mit nichtspektroskopischen Methoden zu bestimmen. Aus den Litn. 6 - 8, 17, 18 ist aber bekannt, dass für viele Verbindungen mit einem C=N-Chromophor $E_T < 250 \text{ kJ mol}^{-1}$ ist. Es wurde deshalb geprüft, ob die Phosphoreszenz des Benzils ($E_T = 227,3 \text{ kJ mol}^{-1}$) durch die Hydrazone 1 und 2b gelöscht wird. Auf diese Weise wurde ermittelt, dass E-1 und Z-1 E_T -Werte weniger als $227,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ besitzen und für 2b $E_T > 227,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ ist.

Die Geschwindigkeitskonstanten k_q der Energieübertragungsreaktionen (12) und (13) wurden wie üblich nach der Stern-Volmer-Methode bestimmt



Beide Werte sind identisch ($k_q = 2,9 \times 10^9 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) und von gleicher Größenordnung wie die vergleichbarer Energieübertragungen auf andere Hydrazone [7, 8].

Bei den Systemen E-1/ beziehungsweise Z-1/*m*-Methoxyacetophenon ($E_T = 303 \text{ kJ mol}^{-1}$) konnten bei Einstrahlung in die langwelligste Bande des Sensibilisators spektrale Veränderungen beobachtet werden, wie sie bei der direkten Isomerisierung gefunden wurden. Wir nehmen deshalb an, dass sie auf sensibilisierte Isomerisierungen zurückzuführen sind. Nach einiger Bestrahlungszeit stellt sich ein PSZ ein, dessen Zusammensetzung durch die Kenntnis der ϵ_λ^E - und ϵ_λ^Z -Werte berechenbar ist. Mit $(c^E/c^Z)_{\text{PSZ}}^{\text{sens}} = 1,54$ für *m*-Methoxyacetophenon liegt die Zusammensetzung des PSZ im Bereich einer Hochenergiesensibilisierung. Deshalb gilt folgender Zusammenhang [19]

$$\left(\frac{c^E}{c^Z}\right)_{\text{PSZ}}^{\text{unsens}} \left(\frac{\epsilon_\lambda^E}{\epsilon_\lambda^Z}\right) = \left(\frac{c^E}{c^Z}\right)_{\text{PSZ}}^{\text{sens}} \quad (14)$$

Aus Gleichung (14) sind aus den Isomerenverhältnissen Aussagen zur Multiplizität der unsensibilisierten Reaktion möglich. Wie aus Tabelle 4 ersichtlich, wird Gleichung (14) im vorliegenden Fall nicht erfüllt. Da der T-Mechanismus für die sensibilisierte Isomerisierung als gesichert angenommen werden kann, folgt für die unsensibilisierte Reaktion ein S-Mechanismus; vergleiche den Paragraph 2.3.

Durch die Untersuchung der Quantenausbeuten der sensibilisierten Isomerisierung φ_{sens} in Abhängigkeit von den Ausgangskonzentrationen der Hydrazone c^E beziehungsweise c^Z lassen sich Aussagen über den Isomerisierungsmechanismus machen. Wie für andere reversible Isomerisierungen sollte für die Isomerisierung der Hydrazone 1 das in Schema 2 zusammenge-

TABELLE 4

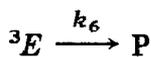
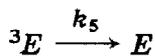
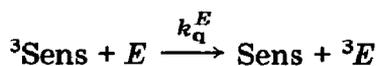
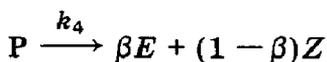
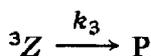
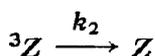
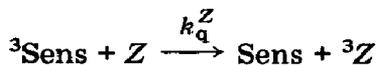
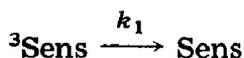
Werte der durch *m*-Methoxyacetophenon sensibilisierten Isomerisierung von Benzoinphenylhydrazon 1

Num- mer	k_q ($\times 10^{-9} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	$\Phi_{\text{sens}}^{E/Z}$	$\frac{\Phi_{\text{sens}}^{ZE}}{\Phi_{\text{sens}}^{EZ}}$	$\left(\frac{c^E}{c^Z}\right)_{\text{PSZ}}^{\text{sens}}$	$\left(\frac{c^E}{c^Z}\right)_{\text{PSZ}}^{\text{unsens}}$	$\left(\frac{\epsilon_{\lambda}^E}{\epsilon_{\lambda}^Z}\right)$
Z-1	1,6 ^a 2,9 ^b	0,42				
E-1	1,7 ^a 2,9 ^b	0,30	1,42	1,54	0,76	

In Methanol; O₂-freie Lösung; $\lambda = 313 \text{ nm}$; $c^{\text{sens}} = 2,1 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$.

^aBerechnet aus Gleichungen (15) beziehungsweise (16), mit $k_1 = 3,3 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [7].

^bAus Phosphoreszenzlöschung des Benzils.



Schema 2

stellte Modell gelten. Die kinetische Modellierung dieses Mechanismus liefert für den reziproken Wert der scheinbaren differentiellen Sensibilisierungsquantenausbeute $1/\varphi_{\text{sens}}^{ZE}$ und $1/\varphi_{\text{sens}}^{EZ}$ einen linearen Zusammenhang mit der Hydrazonkonzentration; vergleiche Gleichungen (15) und (16). Nach der Methode der Anfangsgeschwindigkeit lassen sich so die φ_{sens} -Werte ermitteln

$$\frac{1}{\varphi_{\text{sens}}^{ZE}} = \frac{k_1}{k_q^Z c^Z} \frac{k_2 + k_3}{k_3 \beta \varphi_{\text{isc}}} + \frac{k_2 + k_3}{k_3 \beta \varphi_{\text{isc}}} \quad (15)$$

$$\frac{1}{\varphi_{\text{sens}}^{E/Z}} = \frac{k_1}{k_q^E c^E} \frac{k_5 + k_6}{k_6(1 - \beta)\varphi_{\text{isc}}} + \frac{k_5 + k_6}{k_6(1 - \beta)\varphi_{\text{isc}}} \quad (16)$$

Am Beispiel der Systeme *E*-1/ und *Z*-1/*m*-Methoxyacetophenon wurde die Gültigkeit von Gleichungen (15) und (16) überprüft. Da bei der Einstrahlungswellenlänge $\lambda = 313$ nm sowohl der Sensibilisator als auch das Hydrazon absorbiert, also $I^{\text{sens}} < I^G$ ist, müssen die gemessenen $\varphi_{\text{exp}}^{E/Z}$ korrigiert werden. Die $\varphi_{\text{sens}}^{E/Z}$ sind mit Hilfe von Gleichung (17) berechenbar

$$\varphi_{\text{exp}}^{E/Z} = a\varphi_{\text{unsens}}^{E/Z} + (1 - a)\varphi_{\text{sens}}^{E/Z} \quad (17)$$

($a = E^{\text{Hydrazon}}/E^G$). Die Auftragung $1/\varphi_{\text{sens}}^{E/Z}$ beziehungsweise $1/\varphi_{\text{sens}}^{ZE}$ gegen $1/c^E$ beziehungsweise $1/c^Z$ ist tatsächlich linear (vergleiche Abb. 3), was für das angenommene Modell spricht.

Der Ordinatenabschnitt ergibt bei dieser Auftragung den Kehrwert der scheinbaren integralen Quantenausbeute $\Phi_{\text{sens}}^{E/Z}$ (0,30) beziehungsweise Φ_{sens}^{ZE} (0,42). Aus dem Anstieg und dem Ordinatenabschnitt ist k_1/k_q^Z beziehungsweise k_1/k_q^E erhältlich. Da k_1 aus Kurzzeitmessungen bekannt ist (in Methanol, 20 °C, $k_1 = 3,3 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ [7]), kann k_q^Z beziehungsweise k_q^E mit $1,6 \times 10^9 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ beziehungsweise $1,7 \times 10^9 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bestimmt werden. Wie aus Tabelle 4 ersichtlich, unterscheiden sich die aus der kinetischen Analyse erhaltenen Daten von denen, die aus der Löschung der Benzilphosphoreszenz bestimmt wurden, um etwa den Faktor zwei. Ähnliche Unterschiede wurden auch bei analogen Untersuchungen an Hydrazonen gefunden [8].

Um den im Schema 2 dargestellten Mechanismus weiter zu stützen, benötigt man φ_{isc} des Sensibilisators *m*-Methoxyacetophenon und die wahren

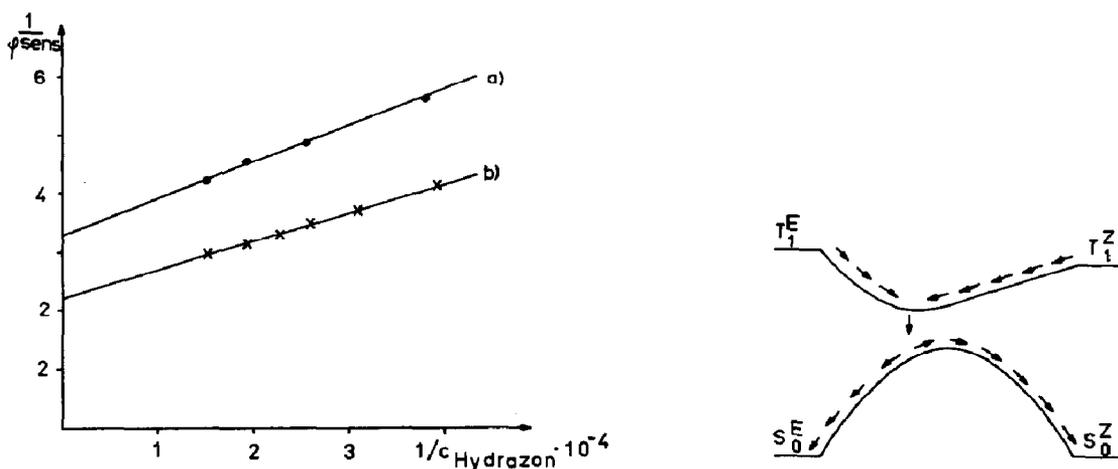


Abb. 3. Abhängigkeit der scheinbaren differentiellen Quantenausbeute $\varphi_{\text{sens}}^{E/Z}$ der sensibilisierten *E/Z*-Isomerisierung des Benzoinphenylhydrazons 1 mit *m*-Methoxyacetophenon als Sensibilisator (in Methanol; $\lambda = 313$ nm; $c^{\text{sens}} = 2,1 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$): Kurve a, *E*-1; Kurve b, *Z*-1.

Abb. 4. Schema der sensibilisierten Isomerisierung des Benzoinphenylhydrazons 1.

integralen Quantenausbeuten der sensibilisierten Isomerisierung ${}^w\Phi_{\text{sens}}^{E/Z}$. Diese Grössen sind auf folgendem Wege zugänglich. Die Anwendung des Bodenstein-Prinzips auf alle kurzlebigen Zwischenprodukte gibt den Ausdruck

$$\left(\frac{c^E}{c^Z}\right)^{\text{sens}} = \frac{k_5 + k_6}{k_6 k_q^E} \frac{\beta}{(1 - \beta)} \frac{k_3 k_q^Z}{(k_2 + k_3)} \quad (18)$$

Da im vorliegenden Fall $k_q^Z = k_q^E$ ist, erhält man aus Gleichung (18) für das Verhältnis der scheinbaren integralen Quantenausbeuten

$$\frac{\Phi_{\text{sens}}^{ZE}}{\Phi_{\text{sens}}^{EZ}} = \left(\frac{c^E}{c^Z}\right)^{\text{sens}} \quad (19)$$

Die Gültigkeit von Gleichung (19) konnte experimentell durch Konzentrationsmessungen bestätigt werden. Auch das spricht für das vorgeschlagene Modell in Schema 2. Demzufolge muss gelten

$$\Phi_{\text{sens}}^{ZE} + \Phi_{\text{sens}}^{EZ} = \varphi_{\text{isc}} \quad (20)$$

Mit den ermittelten scheinbaren integralen Quantenausbeuten ergibt sich φ_{isc} für *m*-Methoxyacetophenon zu 0,72.

Berücksichtigt man diesen Wert, so betragen nach Gleichung (21)

$${}^w\Phi_{\text{sens}}^{E/Z} = \frac{\Phi_{\text{sens}}^{E/Z}}{\varphi_{\text{isc}}} \quad (21)$$

die wahren integralen Quantenausbeuten der sensibilisierten Isomerisierung für Benzoinphenylhydrazon 1 ${}^w\Phi_{\text{sens}}^{ZE} = 0,58$ und ${}^w\Phi_{\text{sens}}^{EZ} = 0,42$. Da die Summe der Quantenausbeuten eins ist, kann man schlussfolgern, dass die sensibilisierte Isomerisierung über ein gemeinsames Zwischenprodukt P verläuft; vergleiche Abb. 4. Ausserdem sind damit $k_2 \ll k_3$ und $k_5 \ll k_6$ und das Verhältnis $(c^E/c^Z)^{\text{sens}}$ hängt nach Gleichung (18) nur noch von β ab. Für β wurde ein Wert von 0,6 berechnet.

Die aus der kinetischen Analyse gewonnenen Daten gestatten es ebenfalls, die Triplettenenergien für die Isomeren *E*-1 und *Z*-1 abzuschätzen. Mit Naphthalen ($E_T = 255 \text{ kJ mol}^{-1}$) als Sensibilisator, erhält man für die sensibilisierte Isomerisierung im PSZ für $(c^E/c^Z)^{\text{sens}}$ einen Wert von 3,4. Da sich die Geschwindigkeitskonstanten k_2 , k_3 und k_5 , k_6 sowie β nicht ändern sollten, müssen die Energietransferkonstanten k_q unterschiedlich sein. Aus obigen Wert und Gleichung (18) folgt $k_q^Z > k_q^E$. Das ist jedoch nur möglich, wenn gilt $E_T^E > E_T^Z$; vergleiche auch die Lit. 20. Für Benzoinphenylhydrazon 1 sollte der E_T^E -Wert zwischen 303 kJ mol^{-1} (E_T von *m*-Methoxyacetophenon) und 255 kJ mol^{-1} liegen und der E_T^Z -Wert etwa 250 kJ mol^{-1} betragen. Diese Werte stehen jedoch mit denen im Widerspruch, die aus der Benzilphosphoreszenzlöschung folgen (E_T^E beziehungsweise $E_T^Z < 227,3 \text{ kJ mol}^{-1}$).

3. Durchführung der Experimente

Für die Messungen wurde spektroskopisch reines Methanol und Benzen eingesetzt. Die Herstellung und Reinigung der Hydrazonderivate 1 - 5 wurde von uns bereits beschrieben [4].

Die quantitative Verfolgung der Photoreaktion und die Bestimmung der Quantenausbeuten erfolgte in einer bereits beschriebenen Anordnung [21]. Für die Isolierung der Quecksilberlinien dienten folgende Filterkombinationen: 275 nm, UG 11+UVKIF 275; 313 nm, UG 11+UVKIF 313; 333 nm, UG 11+UVIF 333 (alle Filter vom VEB Carl Zeiss, Jena). Die Lichtintensitätsbestimmung erfolgte mit Hilfe eines Thermoelements (VTh 10, ZWS Akademie der Wissenschaften der D.D.R.). Zur Bestimmung der Quantenausbeuten bei 254 nm wurde eine einfache Bestrahlungsapparatur verwendet, wie sie in der Lit. 22 beschrieben ist. Als Lichtquelle diente eine HNU 6 (VEB NARVA, Berlin) in Verbindung mit einem Filter UV KSIF 254 (VEB Carl Zeiss, Jena). Die Lichtintensität der Lampe wurde mit einem $K_3[Fe(ox)_3]$ -Aktinometer geeicht [19]. Auch in diesem Fall wurde die Konzentrationsänderung mittels der Extinktionsänderung nach definierten Bestrahlungszeiten ermittelt. Für die Extinktionsmessungen diente das UV-VIS-Spektrometer 556 der Fa. Perkin-Elmer.

Zur Ermittlung des Konzentrations-Zeit-Verlaufes wurde die Methode der Anfangsgeschwindigkeit [12] benutzt, wobei die Absorption des entstehenden Isomeren berücksichtigt wurde. Die Bestimmung der unbekanntenen ϵ_{λ}^E -Werte geschah nach Gleichung (A.9). Im Falle des Benzoinphenylhydrazons 5 konnte ϵ_{λ}^Z nicht nach den Gleichungen (A.4) oder (A.9) bestimmt werden. Deshalb wurde näherungsweise angenommen, dass 5 einen gleichen ϵ_{λ}^Z -Wert wie 2b besitzt. Diese Näherung ist erlaubt, da die PhCO-Gruppe kaum einen Einfluss auf das Spektralverhalten von 5 haben sollte.

Die Ausgangslösungen zur φ^{ZE} -Bestimmung enthielten reines Z-Isomer. Da für die 2 und 3 kein reines E-Isomer erhältlich war, wurde zur φ^{EZ} -Bestimmung eine Lösung des photostationären Zustandes benutzt (313 nm bei 2a - e; 275 nm bei 3). Die Absorptionsverhältnisse wurden berücksichtigt.

Die Quantenausbeuten der sensibilisierten E/Z-Isomerisierungen wurden ebenfalls nach der Methode der Anfangsgeschwindigkeit (Umsatz, weniger als 20%) unter O_2 -Ausschluss in Abhängigkeit von der Hydrazonkonzentration bestimmt; vergleiche Abb. 3. Da für *m*-Methoxyacetophenon bei 313 nm $I_{abs}^{sens} \neq I_{abs}^G$ ist, wurde der unsensibilisierte Anteil an der Reaktion entsprechend den Absorptionsverhältnissen berücksichtigt; vergleiche Gleichung (17).

Die Methode und der Aufbau der Apparatur für die Benzilphosphoreszenzlöschungen ist in den Litn. 7 und 19 beschrieben. Zur Registrierung der Lumineszenzintensität wurde von je 3 ml einer gespülten (Reinst- N_2 , 20 min) Lösung (bestehend aus 5 ml Stammlösung, (5 - x) ml Hydrazon-Stammlösung und x ml Benzen) ein Spektrum aufgenommen. Als Küvette diente eine Fluoreszenzküvette (1 cm × 1 cm) mit Hahnaufsatz. Da die Gesamtlumineszenz registriert wurde (vergleiche auch die Lit. 23), wurde die

Fluoreszenzintensität substrahiert (Bestrahlung einer ungespülten Benzilösung). Zur Stern-Volmer-Auswertung wurde $\lambda = 560$ nm verwendet.

Zur Bestimmung des UV-VIS-Spektrums aus Daten der Hochdruckflüssigkeitschromatographie diente eine in der Lit. 24 beschriebene Apparatur. Als Eluationsmittel wurde ein Gemisch von $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O} = 1:1$ (V/V) und als Trennsäule RP 8 benutzt. Die Gesamtkonzentration der Isomeren betrug etwa $5 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$. Es wurde bis zu einem Umsatz von etwa 30% photolysiert und die Peakfläche im isosbestischen Punkt bestimmt. Daraus lässt sich mit Kenntnis von ϵ_{λ}^Z nach Gleichung (5) das Spektrum der nicht-isolierbaren *E*-Isomeren berechnen.

Literatur

- 1 R. Paetzold, M. Reichenbächer und K. Appenroth, *Z. Chem.*, 21 (1981) 421.
- 2 A. Padwa, *Chem. Rev.*, 77 (1977) 37.
- 3 W. Schnabel, *Photogr. Sci. Eng.*, 23 (1979) 154.
- 4 H.-J. Timpe, U. Müller und R. Schütz, *J. Prakt. Chem.*, 328 (1986) 181.
- 5 H. Mauser, *Formale Kinetik*, Bertelsmann-Universitätsverlag, Düsseldorf, 1974.
- 6 K. Appenroth, M. Reichenbächer und R. Paetzold, *J. Photochem.*, 14 (1980) 39.
- 7 U. Müller, H.-J. Timpe und K. Gustav, *J. Prakt. Chem.*, 326 (1984) 876.
- 8 L. L. Constanzo, U. Chiacchio, S. Giuffrida und G. Condorelli, *J. Photochem.*, 13 (1980) 83; 14 (1980) 125.
- 9 E. Fanghänel, H.-J. Timpe und W. Ortmann, in A. V. El'sov (Hg.), *Organiceskije Fotochromii*, Verlag Chimia, Leningrad, 1982.
- 10 E. Fischer, *J. Phys. Chem.*, 71 (1967) 3704.
- 11 E. A. Braudd und F. Sondheimer, *J. Chem. Soc. (London)*, 75 (1953) 1856.
- 12 G. Zimmermann, L.-Y. Chow und U.-J. Paik, *J. Am. Chem. Soc.*, 80 (1953) 3528.
- 13 D. Fassler, R. Gade und W. Günther, *Z. Chem.*, 20 (1980) 229.
- 14 K. Behrmann, E. Fanghänel und J. Kuziol, *Z. Chem.*, 24 (1984) 20.
- 15 G. Condorelli, L. L. Constanzo, S. Giuffrida und S. Pistara, *Z. Phys. Chem., N.F.*, 96 (1975) 97.
- 16 D. Schulte-Frohlinde, *Liebigs Ann. Chem.*, 622 (1959) 47.
- 17 P. Baas und H. Cerfontain, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, (1979) 151, 156, 1025, 1653.
- 18 A. Padwa und F. Albrecht, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 1000.
- 19 H. G. O. Becker (Hg.), *Einführung in die Photochemie*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 2. Auflage, Berlin, 1983.
- 20 Y. Osamura, S. Yamabe und K. Nishimoto, *Int. J. Quantum Chem.*, 18 (1980) 457.
- 21 H. Baumann, K. Behrmann, H. Jahnke, W. Ortmann und G. Waldmann, *J. Signalaufzeichnungsmaterialien*, 11 (1983) 395.
- 22 H.-J. Timpe, R. Dietrich, J. Böckelmann, J. Friedel, H. Bögel und G. Hauke, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 46 (1981) 219.
- 23 C. Huggenberger, J. Lipscher und H. Fischer, *J. Phys. Chem.*, 84 (1980) 3467.
- 24 H. Baumann, W. Lindenlaub und H.-J. Timpe, *J. Prakt. Chem.*, 320 (1978) 825.

Appendix A

Zur Berechnung von ϵ_{λ}^E muss Gleichung (6) in folgender Weise abgewandelt werden. Mit der Annahme

$$\begin{pmatrix} \varphi_{\lambda}^{EZ} \\ \varphi_{\lambda}^{ZE} \end{pmatrix}_1 = \begin{pmatrix} \varphi_{\lambda}^{EZ} \\ \varphi_{\lambda}^{ZE} \end{pmatrix}_2 \quad (\text{A.1})$$

sowie

$$c^Z + c^E = c^G \quad c^Z = (1 - \alpha)c^G \quad c^E = \alpha c^G \quad (\text{A.2})$$

folgt für das Verhältnis der photostationären Zustände bei λ_1 und λ_2

$$\frac{(1 - \alpha_1)\alpha_2}{(1 - \alpha_2)\alpha_1} = \left(\frac{\epsilon_{\lambda}^E}{\epsilon_{\lambda}^Z}\right)_1 \left(\frac{\epsilon_{\lambda}^Z}{\epsilon_{\lambda}^E}\right)_2 \quad (\text{A.3})$$

Weiterhin gilt

$$\epsilon_{\lambda}^{\text{PSZ}} = \frac{E^{\text{PSZ}}}{dc^G} = \epsilon_{\lambda}^Z(1 - \alpha) + \epsilon_{\lambda}^E\alpha \quad (\text{A.4})$$

sowie

$$\alpha_1 = n\alpha_2 \quad (\text{A.5})$$

so dass sich aus Gleichung (A.3) ergibt

$$\alpha_2 = \left(\frac{\Delta\epsilon}{\epsilon_{\lambda}^Z}\right)_1 - \left(\frac{\Delta\epsilon}{\epsilon_{\lambda}^Z}\right)_2 / 1 + \left(\frac{\Delta\epsilon}{\epsilon_{\lambda}^Z}\right)_1 - n \left(1 + \frac{\Delta\epsilon}{\epsilon_{\lambda}^Z}\right)_2 \quad (\text{A.6})$$

($\Delta\epsilon = \epsilon_{\lambda}^{\text{PSZ}} - \epsilon_{\lambda}^Z$). Die Grösse n kann nach Gleichung (A.7) ebenfalls aus experimentell zugänglichen Werten berechnet werden, so dass mit Gleichungen (A.2) und (A.6) der Umsatzkoeffizient α und damit das Verhältnis c^Z/c^E im PSZ erhältlich sind

$$n = \frac{(E_{\lambda}^{\text{PSZ}} - E_{\lambda}^Z)_1}{(E_{\lambda}^{\text{PSZ}} - E_{\lambda}^Z)_2} \quad (\text{A.7})$$

Der obige Formalismus kann vereinfacht werden, wenn die Voraussetzung

$$\varphi_{\lambda}^{EZ} = \varphi_{\lambda}^{ZE} \quad (\text{A.8})$$

erfüllt ist; vergleiche dazu auch den Paragraph 2.3. Damit ergibt sich

$$\left(\frac{c^Z}{c^E}\right)_{\text{PSZ}} = \left(\frac{1 - \alpha}{\alpha}\right)_{\lambda} = \frac{\epsilon_{\lambda}^E}{\epsilon_{\lambda}^Z} \quad (\text{A.9})$$

und

$$\alpha = \frac{1}{2} - \frac{\epsilon_{\lambda}^{\text{PSZ}} - \epsilon_{\lambda}^Z}{2\epsilon_{\lambda}^Z} \quad (\text{A.10})$$

A.1. Nomenklatur

- α Umsatzkoeffizient für die Einstrahlungswellenlänge
- $\epsilon_{\lambda}^E; \epsilon_{\lambda}^Z$ Extinktionskoeffizient des E- beziehungsweise Z-Isomeren bei der Einstrahlungswellenlänge λ
- $\epsilon_{\lambda}^{\text{PSZ}}$ "Extinktionskoeffizient" des PSZ bei der Einstrahlungswellenlänge λ

c^G	Gesamtkonzentration des E - beziehungsweise Z -Isomeren
$c^E; c^Z$	Konzentration des E - beziehungsweise Z -Isomeren im PSZ
n	Faktor $n = \alpha_1/\alpha_2$ (n wird bei einer Wellenlänge λ'' bestimmt, bei der $E^{PSZ} - E^Z$ einen maximalen Wert erreicht; dabei muss für beide Fälle dasselbe λ'' benutzt werden)
E^{PSZ}	Extinktion des PSZ
E^Z, E^E	Extinktion des Z - beziehungsweise E -Isomeren
$\lambda, \lambda_1, \lambda_2$	Einstrahlungswellenlängen
λ''	Wellenlänge zur Bestimmung von n

In Tabelle 2 sind die nach Gleichungen (A.6) und (A.10) kalkulierten Umsatzkoeffizienten für eine Einstrahlungswellenlänge gegenübergestellt. Beide Methoden führen etwa zum gleichen Ergebnis, so dass man annehmen kann, dass die Quantenausbeuten der EZ - und der ZE -Isomerisierung ähnliche Werte besitzen sollten; vergleiche den Paragraph 2.3.

Aus der Kenntnis von α und ϵ_λ^Z ist die Berechnung der UV-Spektren der E -Isomeren nach Gleichung (A.4) möglich.