

## DEAKTIVIERUNGSVERHALTEN VON ARENEN UND HETEROARENEN—XXX

### DIE PHOTODIMERISIERUNG UND PHOTOCHEMISCHE DIMERENSPALTUNG VON BENZO[g]CHINOLIN UND N-METHYLBENZO[g]CHINOLINIUM IN LÖSUNG†

J. BENDIG, J. FISCHER und D. KREYSIG\*

Sektion Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin, WB Organische Chemie, DDR-104 Berlin, Hessische Str. 1-2, DDR

(Received in Germany 4 August 1980)

**Zusammenfassung**—Bei hohen Konzentrationen ( $c > 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ ) wird für Benzo[g]chinolin und N-Methylbenzo[g]chinolinium eine Selbstlöschung der Fluoreszenz und die Bildung von Photodimeren beobachtet. Diese Reaktion ist reversibel, bei kurzweiliger Anregung (275 nm) werden die Photodimere in die Monomere gespalten. Die Quantenausbeuten beider Reaktionen sind mit denen der reversiblen Photodimerisierung des Anthracens vergleichbar. Auf Grund der ausgeprägten Lösungsmittelabhängigkeit der  $S_1$ -Lebensdauer von Benzo[g]chinolin sind die Abstufungen der Bruttodimerisierungsquantenausbeute bei Lösungsmittelvariation in diesem Falle nicht allein durch die Viskosität, sondern durch das Produkt  $k_{diff}\tau_1^m$  bestimmt.

**Abstract**—At high concentrations ( $c > 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ ) of benzo[g]quinoline and N-methylbenzo[g]quinolinium a fluorescence self quenching and the formation of photodimers is observed. This photoreaction is reversible, at short range excitation (275 nm) the photodimers are broken. The quantum yields of both reactions are comparable with those of the reversible photodimerization of anthracene. The variation in the gross dimerization quantum yields at different solvents in the case of benzo[g]quinoline is not explicable by the solvent viscosity, because the  $S_1$ -life time depends on the solvent too. In this case the gross dimerization quantum yield is determined by the product  $k_{diff}\tau_1^m$ .

Die photochemisch induzierte (4+4)-Cycloaddition des Anthracens ist ein typisches Beispiel für eine bimolekulare Reaktion, die über die Zwischenstufe eines Excimeren abläuft.<sup>2</sup> In Kombination mit mechanistischen Untersuchungen zur photochemischen Dimerenspaltung konnte gezeigt werden, dass in diesem Falle nur ein pericyclischer Übergangszustand, welcher identisch mit dem bei der Photodimerisierung aus dem Excimeren gebildeten ist, durchlaufen wird.<sup>3,4</sup> Aus dem Energiezustandskorrelationsdiagramm<sup>3</sup> leitet sich das Schema in Abb. 1 ab.

An einer grossen Zahl exocyclisch substituierter Anthracenderivate wurde der sterische und elektronische Einfluss der Substituenten sowohl auf die Brutto- als auch auf die partiellen Quantenausbeuten diskutiert.<sup>5-8</sup> Im Gegensatz dazu existieren wenige Untersuchungen bezüglich einer möglichen Photodimerisierung endocyclisch substituierter Derivate. Es ist bekannt, dass Acridin keine Photodimere bildet.<sup>4</sup> Beschrieben und anhand ihrer photokinetischen Parameter charakterisiert ist die (4+4)-Cycloaddition des Acridiziniums.<sup>4,9</sup> Etienne *et al.*<sup>10</sup> weisen in Zusammenhang mit Untersuchungen zur Photoperoxidierung von Anthracenderivaten darauf hin, dass ein bei der Umsetzung von Benzo[g]chinolin bzw. Benzo[f]isochinolin entstandenes Nebenprodukt möglicherweise ein Photodimeres ist. Weitergehende Untersuchungen wurden jedoch nicht durchgeführt. Auch die von Kaneko *et al.*<sup>11</sup> gegebene Beschreibung der bei der Bestrahlung von 2,4-Dimethylbenzo[g]chinolin-N-oxid erhaltenen Produkte lässt die Bildung von Photodimeren dieses Heterocyclus vermuten. Für die entsprechenden Kationen (Benzo[g]chinolinium und Benzo[f]isochinolinium) sind keine photochemischen Untersuchungen bekannt.

Ziel der Arbeit ist es, am Beispiel von Benzo[g]chinolin (I) und N-Methylbenzo[g]chinolinium (II) die Frage zu beantworten, ob Azaanthracene und neben dem Acridizinium weitere Azinumanthracene in der Lage sind, Photodimere zu bilden (Abb. 2).

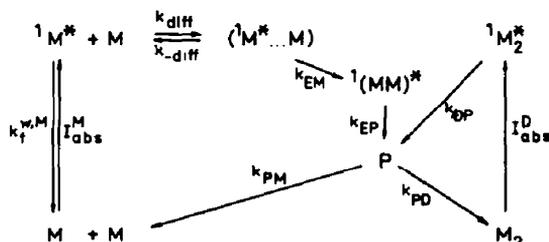


Abb. 1. Schema der reversiblen Photodimerisierung des Anthracens.

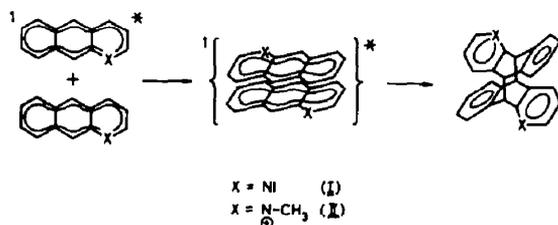


Abb. 2. Photodimerisierung des Benzo[g]chinolins (I) und N-Methylbenzo[g]chinoliniums (II).

†XXIX. Mitteilung.<sup>1</sup>

## ERGEBNISSE

Bei hohen Konzentrationen nehmen die Fluoreszenzquantenausbeuten ( $\varphi_f$ ) und -lebensdauern ( $\tau_f^w$ ) von I und II entsprechend (1) ab.

$$\frac{\varphi_{f,0}}{\varphi_f} = \frac{\tau_{f,0}^w}{\tau_f^w} = 1 + k_q^{MM} \tau_{f,0}^w [M] \quad (1)$$

$k_q^{MM}$ —Geschwindigkeitskonstante der Fluoreszenzselbstlöschung.

Aus der entsprechenden grafischen Darstellung (Abb. 3) erfolgte für den Bereich der Totalabsorption des Anregungslichtes<sup>12</sup> die Bestimmung der  $k_q^{MM}$ -Werte ( $\tau_{f,0}^w$  vgl. Tabelle 2). Sowohl  $k_q^{MM}$ (I) =  $8,9 \cdot 10^9 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  ( $k_{diff}$  (Ethanol) =  $9,2 \cdot 10^9 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) als auch  $k_q^{MM}$ (II) =  $14,8 \cdot 10^9 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  ( $k_{diff}$  (Methanol) =  $18 \cdot 10^9 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) zeigen, dass die Fluoreszenzlöschung in beiden Fällen nahezu diffusionskontrolliert (2)<sup>13</sup> verläuft.

$$k_{diff} = \frac{4RT}{\eta} \quad (2)$$

$\eta$ —Lösungsmittelviskosität

Bei hohen Konzentrationen und Raumtemperatur ist keine Excimerfluoreszenz nachweisbar.

Die Bestrahlung einer  $1 \cdot 10^{-3}$  molaren Lösung von I in Ethanol ist in Abb. 4 dargestellt. Die angegebenen Spektren werden dabei durch Verdünnen der Reaktionslösungen (1:100) erhalten. Die Bestrahlungsspektren von II zeigen einen analogen Verlauf. Bei kurzweiliger Bestrahlung (275 nm) dieser Lösungen wird eine Rückbildung von I bzw. II (Abb. 5) beobachtet. Die Quantenausbeuten beider Reaktionen ( $\varphi_{MD}$ ) und  $\varphi_{DM}$ ) sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Die Bruttoquantenausbeute der Photodimerisierung zeigt für gleiche Konzentrationen an M eine deutliche Lösungsmittelabhängigkeit (Tabelle 2). Ein Vergleich mit der Lösungsmittelviskosität zeigt jedoch, dass für I kein systematischer Zusammenhang zwischen  $\varphi_{MD}$  und  $\eta$  beobachtet wird. Im Unterschied dazu nehmen die Bruttodimerisierungsquantenausbeuten für II mit steigender Lösungsmittelviskosität ab (Tabelle 2).

## DISKUSSION

Die präparativ dargestellten Photoprodukte konnten massenspektroskopisch als (4+4)-Cycloadditions-

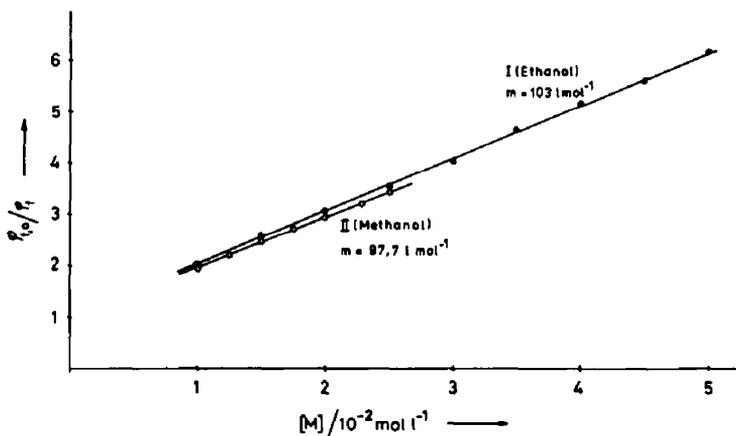


Abb. 3. Fluoreszenzlöschung bei Konzentrationserhöhung.

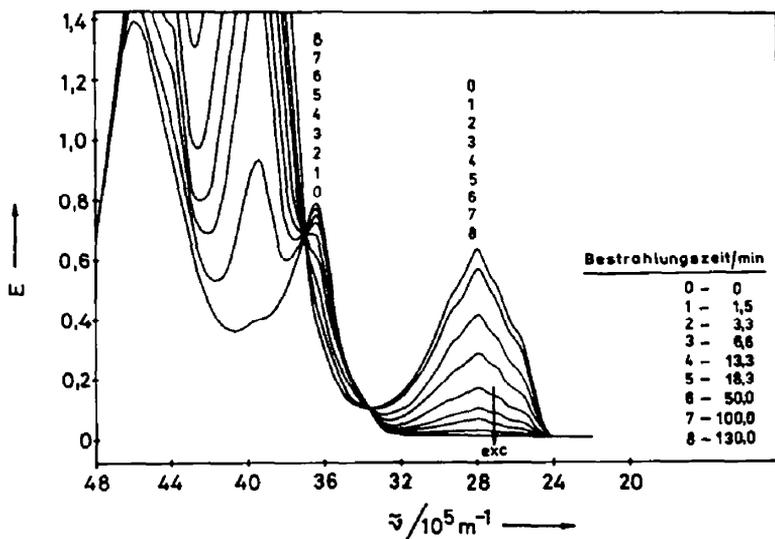


Abb. 4. Bestrahlungsspektren einer  $1 \cdot 10^{-2}$  molaren Lösung von Benzo[g]chinolin in Ethanol (1:100 verdünnt).

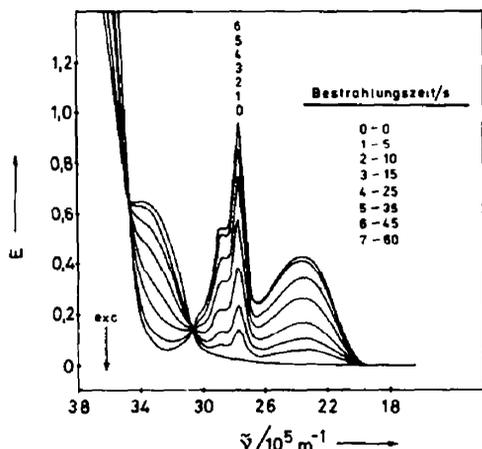


Abb. 5. Bestrahlungsspektren einer  $1.5 \cdot 10^{-4}$  molaren Lösung von Di(N-methylbenzo[g]chinolinium) in Methanol.

Tabelle 1. Bruttoquantenausbeuten der Photodimerisierung und photochemischen Dimerenspaltung in Abhängigkeit von der Konzentration

[M] mol l <sup>-1</sup>	$\phi_{2D}$		$\phi_{D:}$	
	I <sup>a)</sup>	II <sup>b)</sup>	I <sup>a)</sup>	II <sup>b)</sup>
$1 \cdot 10^{-3}$	0,03	0,02	0,65	0,69
$2 \cdot 10^{-3}$	0,06	0,05		
$5 \cdot 10^{-3}$	0,11	0,09		
$1 \cdot 10^{-2}$	0,17	0,14		
$2 \cdot 10^{-2}$	0,22	0,19		
$3 \cdot 10^{-2}$	0,25	c)		
$5 \cdot 10^{-2}$	0,28	c)		
$\phi_{MD}([M] \rightarrow \infty)$	0,33	0,28		

<sup>a)</sup>in Ethanol; <sup>b)</sup>in Methanol; <sup>c)</sup>zu geringe Löslichkeit.

†Bei tiefen Temperaturen ( $T < 100$  K) wird auch für Chinolin eine Excimerenfluoreszenz, jedoch keine Dimerenbildung beobachtet.<sup>19</sup>

Tabelle 2. Bruttoquantenausbeuten der Photodimerisierung in ausgewählten Lösungsmitteln bei 298 K ([M] =  $1 \cdot 10^{-2}$  mol l<sup>-1</sup>)

Lösungsmittel	$\tau^{14}$ $10^{-9}$ ns	I		II	
		$\phi_{MD}$	$\tau_f^{w15}$ ns	$\phi_{MD}$	$\tau_f^{w16}$ ns
Acetonitril	0,325	0,19	4,7	0,17	6,7
Tetrahydrofuran	0,460	0,14	3,4		
Methanol	0,545			0,14	6,6
Benzol	0,603	0,13	3,9		
Cyclohexan	0,898	0,06	2,1		
Ethanol	1,078	0,17	11,6	0,09	6,4
Propanol-(2)	1,488	0,14	11,5	0,07	6,6

produkte charakterisiert werden. Der spektrale Verlauf der Photoreaktion (Abb. 4 und 5) ist analog dem der reversiblen Photodimerisierung des Anthracens. Die Absorptionsspektren der Photodimeren unterscheiden sich nur geringfügig von dem des Di(anthracen).<sup>17</sup> Die reversible Photodimerisierung von I und II ist damit nachgewiesen. Für die Interpretation der photokinetischen Daten ist es sinnvoll, die Bruttodimerisierungsquantenausbeuten mit Hilfe der den Teilprozessen (Abb. 1) entsprechenden partiellen Quantenausbeuten zu beschreiben.

$$\phi_{MD} = \phi_{ME} \phi_{EP} \phi_{PD} \quad (3)$$

Die Quantenausbeute der Excimerenbildung  $\phi_{ME}$  (4) leitet sich aus (1) ab.

$$\phi_{ME} = 1 - \frac{1}{1 + k_q^{MM} \tau_f^w [M]} \quad (4)$$

Die erhaltenen Ergebnisse für  $k_q^{MM}$  zeigen, dass in den hier untersuchten Fällen die Excimerenbildung nahezu diffusionskontrolliert erfolgt. Auf Grund fehlender Informationen über den Gleitreibungskoeffizienten (in (1) wurde dieser null gesetzt) ist eine detaillierte Diskussion der  $k_q^{MM}$ -Werte nicht möglich.<sup>13</sup>

Die Quantenausbeute für die Bildung des pericyclischen Zustandes P aus dem Excimeren ist durch Gl. (5) definiert.

$$\phi_{EP} = \frac{k_{EP}}{k_{EP} + k_f^{n,E} + k_d^E} \quad (5)$$

$k_f^{n,E}$ ,  $k_d^E$ —Geschwindigkeitskonstanten der strahlenden und strahlungslosen (physikalischen) Desaktivierung des Excimeren.

Sowohl das Ausbleiben einer Excimerenfluoreszenz als auch die Tatsache, dass die Summe der Quantenausbeuten für Hin- und Rückreaktion bei  $[M] \rightarrow \infty$  nahezu eins beträgt (Tabelle 1), resultiert (6) und damit  $\phi_{EP} \approx 1$ .

$$k_{EP} \gg k_f^{n,E} + k_d^E \quad (6)$$

Für die angular kondensierten Benzochinoline ist bekannt, dass diese keine Photodimere bilden ( $k_{EP} \approx 0$ ).<sup>18</sup> In diesen Fällen desaktivieren die Excimere auf physikalischem Wege, und es wird eine Excimerenfluoreszenz beobachtet.†

Mit (4)–(6) resultiert aus (3) als Ausdruck für die Bruttodimerisierungsquantenausbeute (7).

$$\varphi_{MD} = \varphi_{PD} \left( 1 - \frac{1}{1 + K_q^{MM} \tau_r^w[M]} \right) \quad (7)$$

$$\text{mit } \varphi_{MD}([M] \rightarrow \infty) = \varphi_{PD}. \quad (8)$$

Die Extrapolation der konzentrationsspezifischen  $\varphi_{MD}$ -Werte entsprechend (7) liefert für  $[M] \rightarrow \infty$  die partielle Quantenausbeute  $\varphi_{PD}$  (vgl. Tabelle 1). Es ist zu erkennen, dass sowohl für I als auch II die Rückbildung der Monomere aus dem pericyclischen Zustand gegenüber der Dimerenbildung dominiert. Im Vergleich zum Anthracen ( $\varphi_{PD} = 0,35^1$ ) sind die Dimerisierungsquantenausbeuten  $\varphi_{MD}([M] \rightarrow \infty)$  geringfügig kleiner, was durch einen möglichen destabilisierenden Einfluss der Azinium- bzw. Azagruppe durch Coulombwechselwirkung verursacht wird.

Aus Gl. (7) wird deutlich, dass auf Grund der ausgeprägten Lösungsmittelabhängigkeit von  $\tau_r^w(I)^{15}$  im Gegensatz zum Anthracen kein einfacher Zusammenhang zwischen  $\varphi_{MD}$  und  $\eta$  bei Lösungsmittelvariation zu erwarten ist. Unter der Voraussetzung einer Lösungsmittelunabhängigkeit von  $\varphi_{PD}$  sollte eine lineare Korrelation zwischen  $\varphi_{MD}$  und  $(1 + (4RT/\eta)\tau_r^w[M])^{-1}$  existieren, was in Abb. 6 auch bestätigt wird. Die beobachtete Linearität beweist nicht nur die oben getroffenen Annahme  $\varphi_{PD} = \text{const.}$ , sie zeigt auch, dass die in Ethanol (I) nachgewiesene diffusionskontrollierte Excimerenbildung auf die in Abb. 6 dargestellten Lösungsmittel ebenfalls zutrifft.

II besitzt in den hier diskutierten Lösungsmitteln eine innerhalb der Messgenauigkeit konstante Fluoreszenzlebensdauer. Aus diesem Grunde korreliert  $\varphi_{MD}$  direkt mit der Lösungsmittelviskosität (vgl. Tabelle 2). Die für I getroffenen Aussagen bezüglich der Konstanz von  $\varphi_{PD}$  und einer lösungsmittelunabhängigen diffusionskontrollierten Excimerenbildung gelten auch hier.

#### EXPERIMENTELLER TEIL

I wurde nach<sup>20</sup> synthetisiert, zur Reinigung aus Ethanol umkristallisiert und zweimal im Wasserstrahlvakuum sublimiert. Zur Darstellung von II wurde I (0,01 Mol) mit Methyljodid (0,02 Mol) in 50 ml p-Xylen 15 Min. zum Sieden erhitzt. Die nach Abkühlen erhal-

tenen roten Kristalle (N-Methylbenzo[g]chinoliniumiodid) wurden dreimal mit p-Xylen gewaschen und aus Ethanol umkristallisiert. Das Iodid wurde in Wasser gelöst und mit einer gesättigten Natriumtetrafluorborat-Lösung bis zur vollständigen Fällung versetzt. Der Niederschlag (N-Methylbenzo[g]chinoliniumtetrafluorborat) wurde mit wenig kaltem Ethanol und mit Ether gewaschen. Die Reinigung erfolgte durch dreimaliges Umkristallisieren aus Ethanol. Die Reinigung der Lösungsmittel erfolgte nach Standardverfahren.<sup>14</sup> Die Lösungsmittelparameter wurden ebenfalls dort<sup>14</sup> entnommen.

Für die Aufnahme der Absorptionsspektren stand ein Spektralphotometer 556 (Perkin-Elmer) zur Verfügung. Die Bestrahlungen erfolgten mit einer HBO 500 (VEB Narva Berlin) unter Verwendung von Interferenzfiltern (VEB Carl Zeiss Jena). Die Lösungen wurden im Falle der Dimerisierungen vor dem Vermessen verdünnt. Weitere Details s.<sup>21</sup>

Die Quantenausbeuten der photochemischen Reaktionen wurden aktinometrisch unter Berücksichtigung der Bandbreite des Anregungslichtes bestimmt. Weitere Details:  $\varphi_{MD}$ ,<sup>22</sup>  $\varphi_{DM}$ .<sup>1,21</sup>

Die Fluoreszenzuntersuchungen erfolgten an einem Spektralfluorimeter MPF-2A (Hitachi-Perkin-Elmer). Zwecks Verringerung von Reabsorptionseffekten auf Grund der hohen Konzentrationen<sup>23</sup> wurden bei den Lösungsuntersuchungen die Proben frontal angeregt.<sup>12</sup>

#### LITERATUR

- <sup>1</sup>J. Bendig, U. Bauer und D. Kreysig, *Z. Phys. Chem. (Leipzig)* im Druck.
- <sup>2</sup>B. Stevens, *Adv. Photochem.* 8, 161 (1971).
- <sup>3</sup>J. Bendig und D. Kreysig, *J. Prakt. Chem.* im Druck.
- <sup>4</sup>J. Bendig, W. Buchwitz, J. Fischer und D. Kreysig, *Ibid.*, im Druck.
- <sup>5</sup>A. Cherkasov und R. Vember, *Optics Spectr.* 6, 319 (1959).
- <sup>6</sup>J. B. Birks und L. G. Christophorou, *Nature (London)* 197, 1064 (1963).
- <sup>7</sup>A. Castellan, R. Lapouyade und H. Bouas-Laurent, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 201 (1976).
- <sup>8</sup>N. C. Yang, D. M. Shold und B. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 6587 (1976).
- <sup>9</sup>J. Bendig, B. Geppert und D. Kreysig, *J. Prakt. Chem.* 320, 739 (1978).
- <sup>10</sup>A. Etienne und J. Robert, *Compt. Rend.* 223, 331 (1946).
- <sup>11</sup>C. Kaneko, S. Hayashi und M. Ishikawa, *Rep. Inst. Med. Dent. Eng.* 4, 149 (1970).

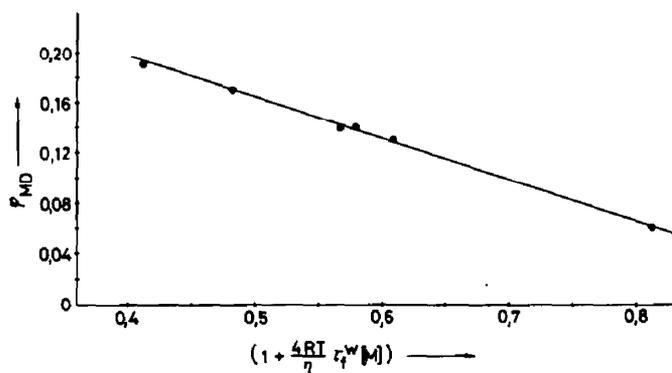


Abb. 6. Abhängigkeit der Bruttoquantenausbeute für die Photodimerisierung von Benzo[g]chinolin vom Lösungsmittel ( $[M] = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ ).

- <sup>12</sup>J. Bendig, B. Henkel und D. Kreysig, *Acta Phys. Chem.* **25**, 57 (1979).
- <sup>13</sup>A. D. Osborne und G. Porter, *Proc. Roy. Soc., Ser. A* **284**, 9 (1965).
- <sup>14</sup>J. A. Riddick und W. A. Bunger, *Techniques of Chemistry* (Ed. A. Weissberger), Vol. 2, Organic Solvents, 3. Auflage. Wiley-Interscience, New York (1970).
- <sup>15</sup>J. Bendig, B. Henkel und D. Kreysig, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, in Vorbereitung.
- <sup>16</sup>J. Bendig und D. Kreysig, *Z. Chem.* **20**, 378 (1980).
- <sup>17</sup>J. Ferguson, A. W.-H. Mau und J. M. Morris, *Aust. J. Chem.* **26**, 103 (1973).
- <sup>18</sup>A. Kawski, I. Gryczynski und I. Janic, *Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Math. Astr. Phys.* **23**, 733 (1975).
- <sup>19</sup>R. P. Blaustein und K. S. Gant, *Photochem. Photobiol.* **18**, 347 (1973).
- <sup>20</sup>A. Albert, D. J. Brown und M. Duewell, *J. Chem. Soc.* 1284 (1948).
- <sup>21</sup>R. Schöneich, J. Bendig und D. Kreysig, *Z. Naturforsch.* **34a**, 1344 (1979).
- <sup>22</sup>J. Bendig und D. Kreysig, *Z. Phys. Chem. (Leipzig)* **260**, 663 (1979).
- <sup>23</sup>J. Bendig und D. Kreysig, *Ibid.* **260**, 149 (1979).