

Photokinetische Untersuchungen an den photochromen Systemen der Dihydroindolizine

R. Bär und G. Gauglitz*

Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Tübingen

R. Benz und J. Polster

Grünland und Futterbau bzw. Allgemeine Chemie und Biochemie der TU München,
Freising-Weihenstephan

P. Spang und H. Dürr

FB 14, Organische Chemie, Universität des Saarlandes, Saarbrücken

Z. Naturforsch. **39a**, 662–667 (1984); eingegangen am 16. April 1984

Herrn Prof. Dr. H. Mauser zum 65. Geburtstag gewidmet

Photokinetic examinations of photochromic systems as dihydroindolizines

The dependence of partial photochemical quantum yields on temperature and light intensity was examined with two dihydroindolizines. Some nonlinear optimization procedures and least squares methods are used to solve the system of differential equations. The distinct influence of the competitive thermal reaction can be demonstrated for both photochromic systems by determination of thermodynamic and kinetic parameters.

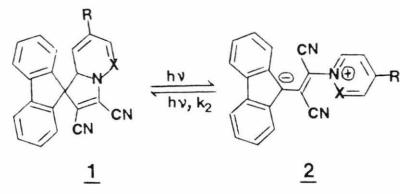
Einleitung

Photochrome Systeme haben in den letzten Jahren bei der Verwendung als optische Speicher in Datenverarbeitungsanlagen und als Dosimeter große Bedeutung erlangt. Dabei gehen bei kurzwelliger bzw. langwelliger Bestrahlung zwei Formen reversibel ineinander über. Wesentlich für ihre Einsatzfähigkeit sind Reversibilität, die Abwesenheit von Photozersetzungprodukten, hohe Zyklenzahlen und die Kenntnis der thermischen Reaktionsfähigkeit. Je nach Einsatzgebiet kann die thermische Rückreaktion erwünscht sein (Dosimeter) oder stören (langfristige Informationsspeicherung). Das bedeutet, daß bei photochromen Systemen sowohl das photochemische als auch das thermische Reaktionsverhalten genau bekannt sein müssen.

Dihydroindolizine **1** können photochemisch reversibel zu Betainen **2** reagieren, d.h. sie sind potentielle photochrome Systeme [1–3]. Ihre photochemischen Quantenausbeuten wurden bestimmt [4], jedoch muß für die vollständige Beschreibung des Reaktionsablaufes der relative Einfluß von thermischen bzw. photochemischen Reaktionsschritten auf

die photochromen Eigenschaften durch eine aufwendige kinetische Analyse ermittelt werden. Daher wurden die zwei Indolizinderivate **1a,b** kinetisch sowohl nach der Methode der formalen Integration als auch mit nichtlinearen Optimierungsverfahren untersucht [5]. Das photochrome Verhalten der Dihydroindolizine (DHI) beruht auf der photochemischen Ringöffnung der gelben Spiroverbindungen **1** zu den tieffarbigen Betainen **2** und der photochemischen und thermischen Rückreaktion (Schema 1).

Schema 1:



1a X = N, R = H

1b X = CH, R = CO₂CH₃

Theoretische Grundlagen

Da es nicht zu erwarten ist, daß sich Enantiomere und Diastereomere UV/VIS-spektrometrisch unterscheiden, geht man bei der kombinierten photoche-

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. G. Gauglitz, Institut für Physikal. und Theoret. Chemie der Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle 8, 7400 Tübingen.

0340-4811 / 84 / 0700-0662 \$ 01.30/0. – Please order a reprint rather than making your own copy.



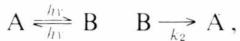
Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht:
Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

mischen und thermischen Reaktion der Dihydroindolizine von folgendem Mechanismus aus:



In diesem Fall muß die reine photochemische Differentialgleichung zu

$$\dot{a} = I F_t (-Q a(t) + R_2 a_0) - k_2 (a(t) - a_0) \quad (1)$$

erweitert werden [6]. In dieser Gleichung sind

$a(t)$ die Konzentration des Dihydroindolizinderivates in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit (= absolute Reaktionszeit) mit a_0 der Konzentration zu Reaktionsbeginn,

\dot{a} = da/dt die zeitliche Änderung dieser Konzentration,

I = $I_0 \cdot 1000$ (Einstein cm $l^{-1} s^{-1}$) die Intensität der monochromatischen Bestrahlung,

Q = $\epsilon'_A \varphi_1^A + \epsilon'_B \varphi_2^B = R_1 + R_2$ die „Pseudoquantenausbeute“,

F_t = $(1 - 10^{-E'})/E'$ der reziproke photokinetische Faktor,

ϵ'_A bzw. ϵ'_B der Extinktionskoeffizient des Edukts bzw. Produkts bei der Bestrahlungswellenlänge λ' ,

E' die Gesamtextinktion der Lösung bei dieser Wellenlänge,

φ_1^A bzw. φ_2^B die partiellen photochemischen Quantenausbeuten für den ersten und zweiten photochemischen Teilschritt und

k_2 die thermische Reaktionsgeschwindigkeitskonstante.

Da die Konzentrationen über das Lambert-Beersche Gesetz gemessen werden, kann (1) mit ($d = 1 \text{ cm}$)

$$E_\lambda = (\epsilon_{\lambda A} - \epsilon_{\lambda B}) a(t) + \epsilon_{\lambda B} a_0 \quad \text{und} \\ \dot{E}_\lambda = (\epsilon_{\lambda A} - \epsilon_{\lambda B}) \dot{a} \quad (2)$$

zu

$$\dot{E}_\lambda = -Q I E_\lambda(t) F_t + E_{\lambda 0} I R F_t - k_2 E_\lambda(t) + k_2 E_{\lambda 0} \quad (3)$$

umgeformt werden, wobei R durch

$$R = R_1 \epsilon_{\lambda B} / \epsilon_{\lambda A} + R_2 \quad (4)$$

gegeben ist. Die Differentialgleichung hat für überlagerte photochemische und thermische Reaktionen die Form

$$\dot{E}_\lambda = z_1 E_\lambda F_t + z_2 F_t - k_2 E_\lambda + k_2 E_{\lambda 0} \quad (3a)$$

mit

$$z_1 = -1000 I_0 (\epsilon'_A \varphi_1^A + \epsilon'_B \varphi_2^B) = -Q I, \quad (3b)$$

$$z_2 = 1000 I_0 E_{\lambda 0} ((\epsilon_{\lambda B} / \epsilon_{\lambda A}) \epsilon'_A \varphi_1^A + \epsilon'_B \varphi_2^B) = I E_{\lambda 0} R. \quad (3c)$$

Für die reine Photoisomerisierung gilt dagegen

$$\dot{E}_\lambda = z_1 E_\lambda F_t - z_3 F_t \quad (5a)$$

mit

$$z_3 = z_1 E_{\lambda 0} \quad (5b)$$

($t = \infty$ für den photostationären Zustand).

Die Lösung der Differentialgleichung (3a) liefert vier Konstanten, nämlich z_1 , z_2 , k_2 und $k_2 E_{\lambda 0}$. Die Auswertung zeigt jedoch, daß diese vier Konstanten wegen der begrenzten Genauigkeit der Messung nicht eindeutig erhalten werden können. Daher wurde (3a) folgendermaßen umgeformt:

(1) Da aus der Untersuchung der thermischen Reaktion allein die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_2 relativ genau ermittelt werden kann, wird sie in (3a) eingesetzt. $E_{\lambda 0}$ ist ebenfalls bekannt. Daher können die beiden unbekannten Größen z_1 und z_2 über nichtlineare Optimierungsverfahren bestimmt werden. Als besonders geeignet erwies sich das Quasi-Newton-Verfahren, mit dem (3a) in dieser modifizierten Form iterativ gelöst werden kann [7, 8].

(2) Da sich bei den untersuchten Substanzen die Extinktion bei der Bestrahlungswellenlänge E' nur sehr geringfügig ändert, kann der reziproke photokinetische Faktor F_t dann als zeitlich konstant \bar{F} angenähert werden, falls nicht bis zum Erreichen des photostationären Zustandes ausgewertet wird. In diesem Falle gilt

$$\dot{E}_\lambda = -(Q I \bar{F} + k_2) E_\lambda + (I R \bar{F} + k_2) E_{\lambda 0}. \quad (6)$$

Nach dem Verfahren der formalen Integration [6] kann (6) als überbestimmtes Gleichungssystem numerisch gelöst werden. Da k_2 und \bar{F} bekannt sind, können z_1 und z_2 berechnet werden [4].

Aus z_1 und z_2 können die partiellen photochemischen Quantenausbeuten nach

$$\varphi_1^A = \frac{Q - R}{\epsilon'_A - \epsilon'_B} \quad (7a)$$

$$\text{und } \varphi_2^B = (R / \epsilon'_B) - \varphi_1^A \quad (7b)$$

berechnet werden, wenn die Bestrahlungs- und Meßwellenlänge identisch sind ($\lambda = \lambda'$).

Experimentelles

1. Substanzen

Die beiden DHI **1a** und **1b** wurden nach der in [2] beschriebenen Syntheseroute dargestellt. Dabei wurden die als Zwischenstufen anfallenden Betainformen **2a** und **2b** säulenchromatographisch abgetrennt und als Reinsubstanzen auskristallisiert. Ebenso wurden die zyklisierten Spiroformen **1a** und **1b** säulenchromatographisch (SiO_2 , CH_2Cl_2) gereinigt und zur Kristallisation gebracht. Die Reinheit wurde anhand der Dünnschichtchromatographie und der spektroskopischen Daten aus $^1\text{H-NMR}$ -, IR- und Massenspektroskopie überprüft. Die Struktur wurde eindeutig durch Röntgen-Strukturanalyse verwandter Derivate [9] zugeordnet.

2. Meßanordnung

Da sich die Reaktionszeit notwendigerweise sowohl auf die photochemischen Bestrahlungszeiten als auch auf die thermische Reaktionszeit bezieht, muß meßtechnisch eine Unterbrechung der Photoreaktion vermieden werden. Es muß aber auch ausgeschlossen werden, daß Streustrahlung von der Bestrahlungslampe in den Meßstrahlengang fällt bzw. die Extinktionsmessung beeinflußt. Dieses Problem konnte meßtechnisch durch die in Abb. 1 dargestellte Anordnung mit zwei Monochromatoren gelöst werden. Die bestrahlte Probe steht zwischen den beiden Monochromatoren [10].

Problematisch ist bei dieser Anordnung die geringe Lichtintensität des Meßstrahls nach dem Durchlaufen von zwei Monochromatoren. Um Feh-

ler auszuschließen, wurde die Anordnung mit Standardlösungen (Holmium- bzw. Nickelnitrat) kalibriert [4].

3. Auswerteverfahren

3.1. Nichtlineare Optimierung

Bei der nichtlinearen Identifikation wird iterativ eine Fehlerfunktion (Summe der Residuenquadrate) minimiert. Die Residuen ergeben sich aus den Differenzen zwischen den beobachteten und den nach Gl. (3a) mit Hilfe des Gear-Verfahrens [7] berechneten Extinktionen.

Dem Verfahren sind zunächst Startwerte sowie Plausibilitätsintervalle für die unbekannten und zu schätzenden Parameter und Anfangswerte der Differentialgleichung vorzugeben. Der jeweils gewählte Minimierungsalgorithmus verändert dann schrittweise die Parameter und den Anfangswert solange, bis keine Verbesserung der Fehlerfunktion mehr erreicht werden kann. Zur Minimierung stehen vier unterschiedliche Verfahren zur Verfügung [7, 8]:

1. Gittertechnik,
2. Random-Search-Verfahren,
3. Quasi-Newton-Verfahren,
4. Rosenbrock-Strategie.

Abschließend wird eine Residuenanalyse durchgeführt. Die Residuen sollen keinen Trend aufweisen, unabhängig sein sowie keine signifikante Abweichung von der Normalverteilung aufweisen.

3.2. Formale Integration

Die Gleichung (3a) wurde nach Variante 1) numerisch integriert (Trapezregel). Aus dem überbestimmten Gleichungssystem (ca. 50 Reaktionszeitpunkte) konnten die Konstanten z_1 und z_2 mit der Standardabweichung für alle Meßwellenlängen berechnet werden [4]. Dabei ist z_1 unabhängig von der Auswertungswellenlänge. Setzt man die erhaltenen Werte wieder in das Gleichungssystem für die verschiedenen Wellenlängen ein (von z_1 den Mittelwert), so können die Extinktions-Zeit-Kurven „zurücksimuliert“ werden [11]. In Abb. 2 sind solche Kurven für die Photoreaktion des Indolizinderivates **1a** dargestellt. Einige der gemessenen Extinktionen sind als Symbole eingetragen (\times , \circ , $+$), während die simulierten Extinktionswerte als durchgezogene Kurven zu erkennen sind. Für jede Meßwellenlänge

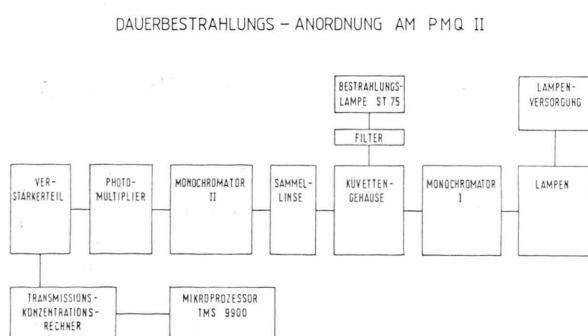


Abb. 1. Meßanordnung für Dauerbestrahlung, bestehend aus zwei Monochromatoren, zwischen denen das Küvettengehäuse mit der Bestrahlungseinrichtung angeordnet ist.

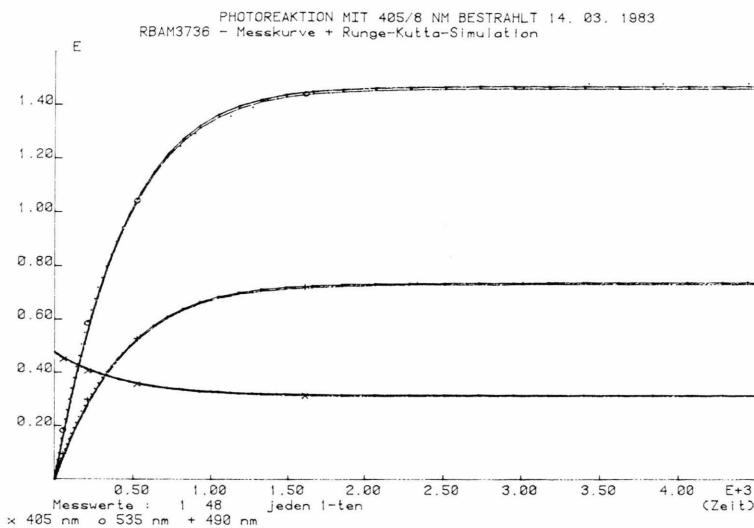


Abb. 2. Rücksimulation der Meßwerte für das **1a**.

erhält man drei Kurven, da nicht nur mit den erhaltenen z_1 (Mittelwert) und z_2 zurücksimuliert wird, sondern auch mit den Konstanten mit extrem aufgeprägter Standardabweichung (\pm).

4. Aktinometrie

Die Bestimmung der Intensität der Lichtquelle wurde über die Parkersche Lösung [12] und das Azobenzol-Aktinometer [13] durchgeführt.

5. Ergebnisse

Ziel der Untersuchungen war es, die Datensätze sowohl nach (5a) als auch nach (3a) bzw. (6) auszuwerten, um erstens den Einfluß der thermischen Reaktion auf die Werte der partiellen photochemischen Quantenausbeuten zu erhalten, zweitens die systematische Abweichung der nach der Gleichung für reine Photoreaktionen erhaltenen Quantenausbeuten zu erkennen und drittens die verschiedenen Auswerteverfahren miteinander zu vergleichen. Zunächst wurden die Größen für die thermische Reaktion ermittelt. Die Werte sind für die beiden Indolizinderivate **1a, b** in Tab. 1 zusammengefaßt und in Abb. 3 ist das Reaktionspektrum von **1a** gezeichnet.

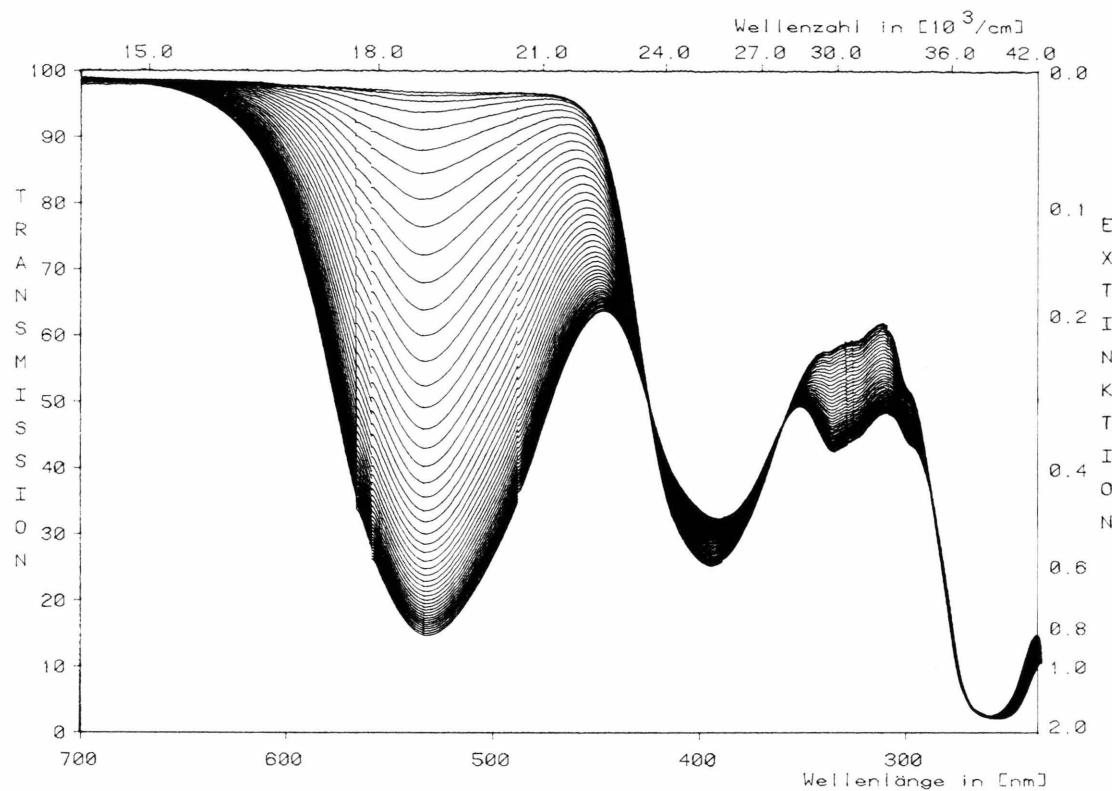
Bei den photokinetischen Untersuchungen zeigte sich, daß sich beträchtliche Differenzen ergeben, je nachdem bei welcher Temperatur und Lampenintensität gearbeitet wird. In Tab. 2 sind die Ergebnisse für verschiedene Reaktionsbedingungen zu-

sammengefaßt. Dabei zeigt sich, daß zwar die Ergebnisse innerhalb der Fehlergrenzen nicht vom Auswerteverfahren abhängen (Werte nach 3.1 sind mit * bezeichnet), aber bei geringen Lichtintensitäten und hohen Temperaturen die Unterschiede zwischen der Auswertung nach der reinen Photoreaktion und der korrekten Gleichung besonders groß werden. Dieses Ergebnis bestätigt die Annahme,

Tab. 1.
Ermittelte thermodynamische Daten von **1a** und **1b**.

	1a	1b
Thermische Geschwindigkeitskonstanten $k_2 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ für T : 291,4 299,0 304,0	16,8 37,8 65,1	2,4 5,3 8,4
Aktivierungsenergie E_a in kJ/Mol (über ΔT gemittelt)	$78,90 \pm 1,62$	$74,48 \pm 5,53$
Frequenzfaktor $A \cdot 10^9$ in K^{-1} (über ΔT gemittelt)	$23,11 \pm 6,06$	$0,5399 \pm 0,3421$
Aktivierungsenthalpie ΔH^\ddagger in kJ/Mol (über ΔT gemittelt)	$76,46 \pm 1,61$	$72,01 \pm 5,53$
Aktivierungsentropie ΔS^\ddagger in J/Mol (über ΔT gemittelt)	$-54,70 \pm 5,73$	$86,03 \pm 19,05$
Freie Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger in kJ/Mol (über ΔT gemittelt)	$92,51 \pm 0,06$	$97,59 \pm 0,12$

HD 137 PHOTOREAKTION 405/8 NM 1. ZYKLUS N2-GESAETZTIGT

Abb. 3. Reaktionsspektrum des **1a**.Tab. 2. Q -Werte in Abhängigkeit von I_0 und Temperatur für **1a** bei der Bestrahlungswellenlänge 405 nm.

$I_0 \cdot 10^{11}$ [Einstein/ $s \text{ cm}^2]$	T [K]	$K_2 \cdot 10^4$ [s^{-1}]	Auswertung nach $A \rightleftharpoons B$	
			$Q' \cdot 10^{-3}$ [cm^2/mol]	$Q' \cdot 10^{-3}$ [cm^2/mol] incl. k_2
3,6	299	3,8	14,7	7,0 7,2*
4,5	299	3,8	12,1	7,1
9,2	299	3,8	9,4	7,0
8,0	293,4	2,07	8,8	7,0
8,6	293,4	2,07	8,0	7,3 7,4*
2,9	291,5	1,7	10,4	7,2 7,2*
4,5	291,5	1,7	8,8	6,9 7,0*
80	293,4	2,07	7,08	7,05

dass der Einfluß der thermischen Reaktion die ermittelten partiellen photochemischen Quantenausbeuten total verfälschen kann, bzw. zu unsinnigen Ergebnissen führt, wie Tab. 3 für **1a** zeigt. Nach Tab. 3 sind die Fehlergrenzen für φ_2^B wesentlich größer als die Werte selbst. D.h. es könnten bei der Berechnung nach (7b) im Rahmen dieser Fehlergrenzen sogar physikalisch sinnlose negative Werte für φ_2^B erhalten werden. Die Gaußsche Fehlerfortpflanzung führt deshalb bei den Quantenausbeuten zu relativ großen Fehlern, da die Quantenausbeuten Funktionen von Q , I_0 , a_∞ , k_2 , a_0 , ε_A' , ε_B' und E' sind, und sich die Fehler aufsummieren [4]. Deshalb sollte bei den Auswertungen von kombinierten photochemischen und thermischen Reaktionen immer eine Fehlerbetrachtung durchgeführt werden. Der Einfluß der thermischen Reaktion ($k_2 = 5,1 \cdot 10^{-5}$ bei der Temperatur von 293,4 K) für das

Tab. 3. Partielle Quantenausbeuten berechnet mit Q -Werten aus Tabelle 2.

I_0	k_2	$A \rightleftharpoons B$		incl. k_2	
		φ_1^A	φ_2^B	φ_1^A	φ_2^B
$3,6 \cdot 10^{-11}$	$3,8 \cdot 10^{-4}$	1,32	0,94	$0,84 \pm 0,11$	$0,05 \pm 0,12$
$4,5 \cdot 10^{-11}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	1,11	0,02	$0,81 \pm 0,09$	$0,015 \pm 0,11$
$8,0 \cdot 10^{-10}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$	0,86	0,002	$0,87 \pm 0,09$	$0,002 \pm 0,10$
$8,0 \cdot 10^{-10}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$	0,85	0,003	$0,86 \pm 0,13$	$0,004 \pm 0,16$

DHI **1b** ist geringer, das bei $I_0 = 2,5 \cdot 10^{-10}$ Einstein $\text{cm}^{-1} \text{s}^{-1}$ ($\lambda' = 405 \text{ nm}$) eine größere partielle Quantenausbeute bei der temperaturkorrigierten Auswertung für die Rückreaktion ergibt ($\varphi_1^A = 0,65 \pm 0,05$ und $\varphi_2^B = 0,13 \pm 0,04$).

Die Untersuchungen zeigen einen starken Einfluß der thermischen Reaktion, so daß keineswegs auf eine Berücksichtigung in den photokinetischen Zeitgesetzen verzichtet werden kann. Diese thermische Reaktion macht sich insbesondere bei niedrigen Intensitäten der Lichtquelle und bei höheren Temperaturen bemerkbar. Die partiellen Quantenausbeuten der Photoreaktion sind klein. Ihre Werte sind innerhalb der Fehlergrenzen (die für φ_2^B beson-

ders groß sind) unabhängig von den Reaktionsbedingungen. Die deutliche thermische Reaktion bei den DHI hat den Vorteil, durch Variation der Temperatur den Einfluß der Geschwindigkeitskonstanten auf die Gln. (3a) und (5a) testen zu können. Außerdem kann diese thermische Rückreaktion auch bei der Anwendung photochromer Substanzen in der Dosimetrie von Nutzen sein.

Dank

Wir danken dem Fond der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

- [1] H. Dürr und G. Hauck, Angew. Chem. **91**, 1010 (1979).
- [2] H. Dürr und H. Groß, Angew. Chem. **94**, 204 (1982).
- [3] H. Dürr und P. Spang, Angew. Chem. **96**, 227 (1984).
- [4] R. Bär, Diplomarbeit Tübingen 1983.
- [5] J. Benz, Dissertation, München, geplant 1984.
- [6] H. Mauser, Formale Kinetik, Bertelsmann Universitätsverlag 1974.
- [7] H. P. Schwefel, Numerische Optimierung von Computer-Modellen mittels Evolutionsstrategie, Birkhäuser Verlag, Basel 1977.
- [8] G. Lekkas, D. Rufer und W. Schaufelberger, Scientia Electrica **24**, 65, 101 (1978).

- [9] C. Dorweiler, P. Spang, H. Dürr, K. Peters und W. V. Schnerrig, Isr. J. Chem., im Druck.
- [10] H. Mauser, G. Gauglitz und H.-J. Niemann, Z. Phys. Chem. N. F. **82**, 309 (1972).
- [11] R. Zurmühl, Praktische Mathematik f. Ingenieure u. Physiker, Springer-Verlag, Berlin 1953, p. 339 ff.
- [12] C. A. Parker, Proc. Roy. Soc. London **A235**, 518 (1956).
- [13] G. Gauglitz und S. Hubig, J. Photochem. **15**, 255 (1981).