

PHOTOCHEMIE SUBSTITUIERTER CYCLOHEPTATRIENE IV* FLUORESZENZVERHALTEN MONOARYLSUBSTITUIERTER CYCLOHEPTATRIENE

Von

W. ABRAHAM, CH. CSONGÁR und D. KREYSIG
Humboldt—Universität, Sektion Chemie, WB Organische
Chemie, Berlin (DDR)

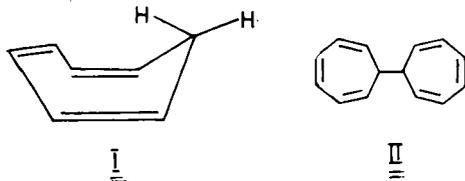
(Eingegangen am 2. Juni 1978)

Es werden die Fluoreszenzspektren von dreizehn 7-arylsubstituierten Cycloheptatrienen diskutiert. Im Unterschied zum angeregten Franck—Condon—Zustand tritt im relaxiertem S_1 — Zustand eine starke elektronische Wechselwirkung zwischen den Teilfluorophoren auf, infolgedessen die isomeren Cycloheptatriene Fluoreszenzmaxima mit ähnlichen Energien haben. Die verhältnismässig kleinen Fluoreszenzquantenausbeuten sind eine Funktion der Anregungsenergie.

Über das photochemische Verhalten substituiertes 1,3,5-Cycloheptatriene wurden bereits zahlreiche qualitative Untersuchungen publiziert [2], detaillierte Vorstellungen über den Mechanismus der an dieser Stoffklasse besonders interessanten sigmatropen Wasserstoffverschiebung wurden jedoch nur selten mitgeteilt, über das Desaktivierungsverhalten der angeregten Zustände, insbesondere das Emissionsverhalten monosubstituierter Cycloheptatriene, finden sich in der verfügbaren Literatur überhaupt keine Angaben.

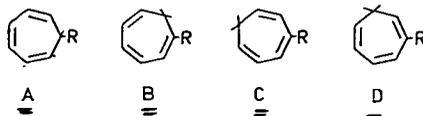
Im Zusammenhang mit unseren Arbeiten über reversible Photoreaktionen an Arylcycloheptatrienen [1,3] wurde das Emissionsverhalten dieser Verbindungen studiert, um Aufschlüsse über die Struktur und gewisse Eigenschaften der reaktiven Zustände zu erhalten.

Die schon von anderen Autoren beobachtete Fluoreszenzunfähigkeit des Cycloheptatriens (I) [4] wurde von uns nach eingehenden Untersuchungen bestätigt und auch für das Bis-2,4,6-cycloheptatrien-yl-1, 1' („Ditropyl“, II) nachgewiesen. Offensichtlich desaktiviert der jeweilige S_1 -Zustand von I bzw. II thermisch, wobei die thermische Isomerisierung der Boot-Struktur (deren Aktivierungsenergie im Falle I 25,2 KJ mol⁻¹ beträgt [5]), als eine der Ursachen anzunehmen ist.



* III. Mitteilung [1].

Arylsubstituierte Cycloheptatriene existieren in vier auf die Lage der Doppel-



bindungen im Siebenring bezogenen isomeren Formen **A**, **B**, **C** und **D**. Arylsubstituierte Cycloheptatriene liegen in Form ihrer Isomeren **A** als bichromophore Systeme vor, bestehend aus den Teilchromophoren Cycloheptatrienyl- und Arylrest, die über ein sp^3 -C-Atom verknüpft sind. Erwartungsgemäß ergeben sich die UV-VIS-Spektren dieser Isomeren als Superpositionen der Spektren ihrer jeweiligen Teilchromophore (exemplarisch dargestellt in Abb. 1 und Abb. 2). Damit wird bestä-

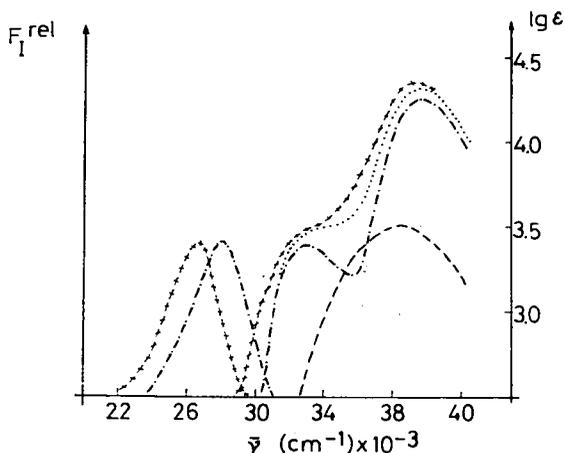


Abb. 1. UV- und Fluoreszenzspektren des 7-(4-Dimethylaminophenyl)-cycloheptatriens **11** und seiner Teilchromophore in Äthanol ——— Cycloheptatrien, - - - - p-Dimethyltoluidin, ... Addition der beiden Komponenten, ××× Cycloheptatrien **11**

tigt, daß die elektronische Wechselwirkung zwischen dem Cycloheptatrien- und Arylchromophor im Gleichgewichtsgrund- bzw. Franck-Condon-Anregungszustand vernachlässigbar klein und UV-VIS-spektroskopisch nicht nachweisbar ist [6].

In den isomeren Formen **B**, **C** und **D** hingegen befinden sich infolge Konjugationserweiterung die Teilchromophoren in elektronischer Wechselwirkung, was sich in entsprechenden habituellen Änderungen ihrer UV- VIS- Spektren niederschlägt [1].

Analoge Unterschiede sollten auch das Emissionsverhalten der Isomeren charakterisieren: Während die jeweiligen Isomeren **A** im wesentlichen die Lumineszenzeigenschaften des teilfluorophoren Arylrestes aufweisen sollten, müßten an den Isomeren **B**, **C** und **D** Fluoreszenzspektren der konjugationserweiterten Systeme registriert werden.

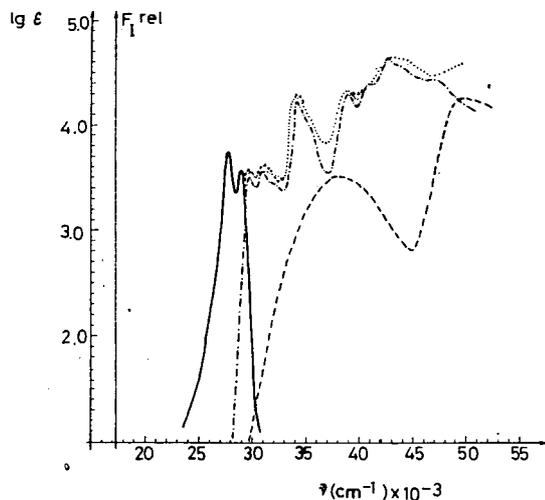


Abb. 2. UV- und Fluoreszenzspektren des 7-(Carbazol-9-yl)-cycloheptatriens **4** ——— Cycloheptatrien, - - - Carbazol, + + + / ... **4** bzw. Addition der Komponenten, — · — Fluoreszenz von Carbazol bzw. **4**

Tabelle I

Fluoreszenzmaxima der monosubstituierten Cycloheptatriene in (cm^{-1}) sowie die Differenzen zu den Fluoreszenzmaxima der entsprechenden Teilfluorophore in (cm^{-1})
Lösungsmittel: Äthanol

Nr.	Verbindung R	Isom.	$\bar{\nu}_f^{\max}$	$\Delta \bar{\nu}_f^{\max}$
1	Phenyl-	A	31850	3361 ⁺
2	β -Naphthyl-	A	27150, 28450	2800
3	9-Phenanthryl-	A	26050, 27400, 28750	0
4	9-Carbazolyl-	A	27850, 29050	0
5	4-Cl-Phenyl-	A	28700	5430 ⁺
6	4-(Cycloheptatrienyl-7)-phenyl-	A	28400	3450
7	4-Me-phenyl-	A	30550	4290 ⁺
8	4-MeO-phenyl-	A	28850	4150 ⁺
9	4-MeO-phenyl-	B	29850	
10	4-MeO-phenyl-	C	30050	
11	4-Me ₂ N-phenyl-	A	26450	1640 ⁺
12	4-Me ₂ N-phenyl-	B	26400	
13	4-Me ₂ N-phenyl-	C	26850	
14	4-Me ₂ N-phenyl-	D	26600	
15	4-(CH ₂) ₄ N-phenyl-	A	26500	2318
16	4-O(CH ₂) ₄ N-phenyl-	A	26750	2110
17	4-H ₂ N-phenyl-	A	27150	2480
18	4-Me ₂ N-phenyl-/HSO ₄ [⊖]	A	26950	

* in den Haftstellen methylsubstituierte Teilfluorophore

Wie aus Tab. I und der exemplarischen Darstellung der Abb. 1 ersichtlich, fluoreszieren die Isomeren A (mit Ausnahme der Verbindungen 3 und 4, s.u.) jedoch nicht aus dem angeregten Zustand des fluorophoren Arylrestes. Im Unterschied zum angeregten Franck-Condon-Zustand tritt folglich im relaxierten fluoreszenzfähigen S_1 -Zustand eine starke elektronische Wechselwirkung zwischen den über ein sp^3 -C-Atom verknüpften Teilfluorophoren auf. Die jeweils registrierten Fluoreszenzmaxima der Arylcycloheptatriene A sind um den Betrag $\Delta\bar{\nu}_f$ bathochrom gegenüber denen der entsprechenden Aryl-Teilfluorophore verschoben.

Die Verbindungen 3A und 4A zeigen die ungestörte, im Falle des Phenanthryl-derivates etwas geringer strukturierte Fluoreszenz des Arylsubstituenten. Als Ursache hierfür kann die wechselseitige sterische Hinderung der Teilfluorophore angesehen werden, die auch im relaxierten Fluoreszenz-Zustand die elektronische Wechselwirkung zwischen den Teilsystemen behindert. Gestützt wird diese Interpretation auch durch NMR-Daten, denen zufolge in 3A und 4A die Arylsubstituenten abweichend von allen anderen in Tab. I aufgeführten Verbindungen bereits im Grundzustand eine quasiaxiale Position einnehmen.

Infolge einer beträchtlichen Stokes'schen Verschiebung in den Spektren der Isomeren A (ca. 5800 cm^{-1} für 11; 7600 cm^{-1} für 8) ähneln sich die Emissionsspektren der Isomeren A, B, C und D hinsichtlich der energetischen Lage ihrer Fluoreszenzmaxima bzw. werden sogar identisch (8, 9, 10, 11, 12, 13, 14). Die ausgeprägten Unterschiede in den Absorptionsspektren werden somit für die Isomeren A bis D nicht im Fluoreszenzverhalten wiedergespiegelt. Auch in der Abhängigkeit ihrer Fluoreszenzmaxima vom Lösungsmittel (in Abb. 3 dargestellt für 11 und 12) zeigen sie identisches Verhalten.

Die für die Dimethylaminophenylcycloheptatriene 11 bis 14 verstärkte Abhängigkeit der Fluoreszenzenergie vom Lösungsmittel gegenüber der schwachen Sol-

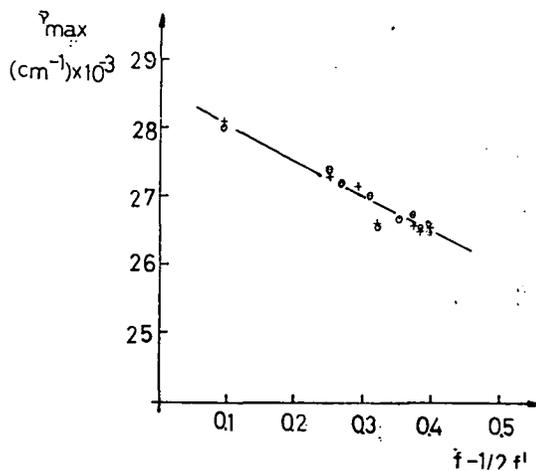


Abb. 3. Abhängigkeit der Fluoreszenzmaxima der Verbindungen 11 und 12 vom Lösungsmittelparameter $f-1/2f' = \frac{\epsilon-1}{2\epsilon+1} - 1/2 \frac{n^2-1}{2n+1}$, + = 11, ⊙ = 12

vatochromie der Absorptionsmaxima weist auf eine beträchtlich gestiegene Polarität des relaxierten Anregungszustandes gegenüber dem Franck—Condon—Zustand hin. Die negative Solvatochromie von **12** (Abb. 4) bestätigt, daß der S_0 -Zustand eine höhere Polarität besitzen muß als S_1 -Zustand.

Die Fluoreszenzquantenausbeuten sind relativ klein und exemplarisch in Tabelle II angegeben. Der starke Einfluß des Sauerstoffs auf die Fluoreszenzquantenausbeute im Vergleich zur Lebensdauer der Fluoreszenz der Dimethylaminoderivate [7,] Tab. 2, überschreitet das Ausmaß eines diffusionskontrollierten Prozesses. Dieses Phänomen kann auf die bekannte Fähigkeit des Sauerstoffs, mit Dimethylanilin Stoßkomplexe zu bilden [8], zurückgeführt werden.

Die Fluoreszenzquantenausbeuten der Mehrzahl der in der vorliegenden Arbeit diskutierten Cycloheptatrienderivate sind eine Funktion der Anregungsenergie. So werden beispielsweise im Ergebnis der Anregung energiereicherer Singulettzustände nur jeweils stark verringerte Fluoreszenzintensitäten registriert. In Abb. 5 ist dieser Sachverhalt für das 1-(4-Dimethylamino-phenyl)-cycloheptatrien **12** dargestellt.

Für diese Erscheinung erarbeitete Modellvorstellungen werden zur Zeit experimentell verifiziert und überprüft; die Ergebnisse dieser Arbeiten werden zu einem späteren Zeitpunkt mitgeteilt.

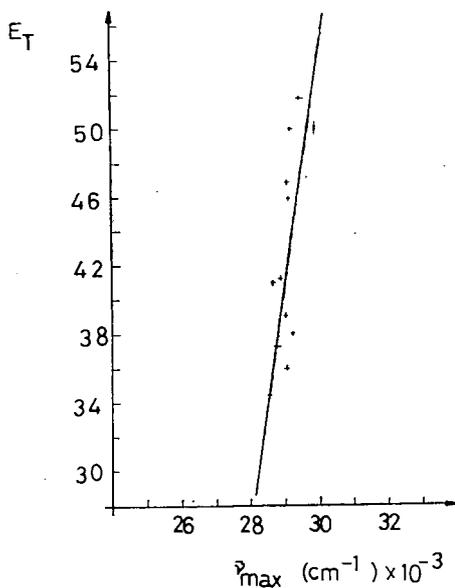


Abb. 4. Abhängigkeit des Absorptionsmaximums des Cycloheptatriens **12** vom Lösungsmittel

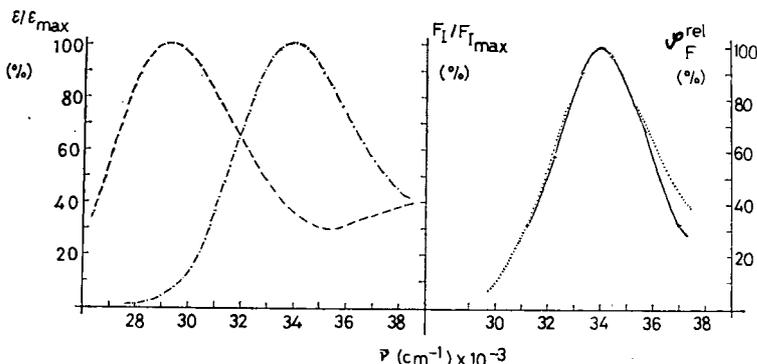


Abb. 5. Absorptions- und Fluoreszenzspektrum des 1-(4-Dimethylamino-phenyl)-cycloheptatriens **12** und Abhängigkeit der Fluoreszenzquantenausbeute von der Anregungsenergie.

— — — Absorption, —.—.— Fluoreszenzanregungsspektrum, ... $\phi = f(\lambda_{exc.})$
 + + + gegen Fluoreszenzstandards gemessene Fluoreszenzquantenausbeuten.

Tabelle II

Fluoreszenzquantenausbeuten ausgewählter Verbindungen bei der Anregungswellenlänge $\lambda_{exc.} = 310 \text{ nm}$ sowie die Abklingzeiten der Fluoreszenz [6]

Verb.	φ_f		$\varphi_f^{an} / \varphi_f^{ae*}$	τ_f^{ae} (nsec)*
	Äthanol	n-Hexan		
11	$6 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	3.3	≈ 1
12	$2 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-3}$	2.4	≈ 3
13	$8 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	2.0	≈ 4

* Lösungsmittel: *n*-Heptan.

Experimenteller Teil

Die Fluoreszenz- und Fluoreszenzanregungsspektren wurden mit Fluorimetern der Firma HITACHI—PERKIN—ELMER (MPF—2A bzw. MPF—44A) bzw. dem Fluorimeter FICA 55 MK II aufgenommen. Die Korrektur der mit dem MPF—2A registrierten Spektren wurde mit Werten, die nach einem modifizierten „in-line“ Verfahren gewonnen wurden [9], vorgenommen.

Die direkte Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeuten wurde gegen Diphenylanthracen und Chininsulfat als Standard vorgenommen. Alle Anregungsspektren wurden an Lösungen gemessen, deren maximale Extinktion $\leq 0,1$ war. Mit Hilfe der freeze-pump-Technik sind die angegebenen Untersuchungslösungen von Sauerstoff befreit worden.

Darstellung der Verbindungen

Der größte Teil der arylsubstituierten Cycloheptatriene stand aus früheren Untersuchungen zur Verfügung [1] (Verbindung 1 sowie 7 bis 18).

7-(β -Naphthyl)-cycloheptatrien (2)

Synthese analog [10]. Zur Reinigung wird aus *n*-Hexan umkristallisiert, gelbliche Kristalle, $F_p = 363 \text{ K}$.

NMR (δ): 2,8 (T) 1H, C₇; 5,45 (M) 2H, C₁ und C₆; UV $\lambda_{max} = 317 \text{ nm}$ (*n*-Hexan).

7-(Phenanthryl-9)-cycloheptatrien (3)

Zu einer Grignardlösung aus 19,5 g 9-Bromphenanthren und 2,25 g Mg in 200 ml Diäthyläther und 200 ml Benzol werden bei Raumtemperatur 10 g 7-Methoxycycloheptatrien in 10 ml Diäthyläther getropft. Nach Zerlegen des Grignardproduktes mit 2n NH₄Cl-Lösung und Aufnahme in Diäthyläther erhält man nach Einengen der ätherischen Phase einen Feststoff, der durch Chromatographie an Al₂O₃ mit Benzol als Laufmittel gereinigt wird. Ausbeute: 5 g (23%), $F_p = 405 \text{ K}$ (Äthanol).

NMR (δ): 3,4 (T) 1H, C₇; 5,6 (M) 2H, C₁ und C₆; UV $\lambda_{max} = 297 \text{ nm}$ (Äthanol).

7-(Carbazolyl-9)-cycloheptatrien (4)

Zu 1,3 g Carbazol in 6 ml Eisessig werden 1 g 7-Methoxycycloheptatrien getropft. Dabei färbt sich die Lösung rosa. Nach zweistündigem Rühren bei Raumtemperatur wird eine Stunde auf 60 °C erwärmt. Die Fällung wird anschließend durch Eingießen in Wasser vervollständigt. Ausbeute: 1,9 g (89%), $F_p = 406$ K (Methanol).

NMR (δ): 4,69 (T) 1H, C₇; 5,75 (M) 2H, C₁ und C₆; kein NH-Signal; UV $\lambda_{\max} = 340$ nm (Äthanol).

1,4-Bis-(Cycloheptatrienyl-7)-benzol (5)

Eine Grignardlösung aus 5,1 g 4-Bromphenylcycloheptatrien und 0,5 g Magnesium in 20 ml Tetrahydrofuran wird mit 2,5 g 7-Methoxycycloheptatrien in 15 ml Tetrahydrofuran versetzt. Nach Aufarbeitung wie bei 3 beschrieben erhält man 3 g (35%) 5. Die analytischen Werte stimmen mit den Literaturwerten [11] überein.

Literatur

- [1] Abraham, W., Ch. Csongár, D. Kreysig: J. prakt. Chem., 1979, im Druck
- [2] Kessler, H.: in Methoden der organischen Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1972, und dort zitierte Literatur.
- [3] Abraham, W., K. Buck, D. Kreysig: Tetrahedron Letters, 1978, 4109
- [4] Srinivasan, R.: J. Amer. Chem. Soc. **84**, 3452 (1962).
- [5] Anet, F. A.: J. Amer. Chem. Soc. **86**, 458 (1964).
- [6] Lamola, A. A.: Technique of Organic Chemistry, Volume XIV, Interscience, New York, 1969.
- [7] Wir danken an dieser Stelle Frau Klimakov, die diese Werte am Lehrstuhl für Kinetik der MGU Moskau für uns bestimmte.
- [8] Tsubomura, H., R. S. Mulliken: J. Amer. Chem. Soc. **82**, 5966 (1960).
- [9] Bendig, J., Ch. Csongár, D. Kreysig: Z. phys. Chemie (Leipzig), im Druck.
- [10] Jutz, Ch., F. Voithenleitner: Chem. Ber. **97**, 29 (1964).
- [11] Murray, R. W., M. L. Kaplan: J. Amer. Chem. Soc. **88**, 3527 (1966).

ФОТОХИМИЯ ЗАМЕЩЕННЫХ ЦИКЛОГЕПТАТРИЕНОВ IV.
 ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА МОНОАУРИЛЗАМЕЩЕННОГО
 ЦИКЛОГЕПТАТРИЕНА

В. Абрагам, К. Чонгар и Д. Крейсиг

Обсуждены спектры флуоресценции тринадцати 7-арилзамещённых циклогептатриенов. В релаксационной S_1 — состоянии наблюдается, в отличие от возбуждённого состояния Франка-Кондона, усиленное электронное взаимодействие между флуорофорными группами, которое ведёт к тому, что изомерные циклогептатриены обладают максимумами флуоресценции, которые имеют сходные энергии. Относительно маленькие квантовые выходы являются функцией энергии возбуждения.