

Phototrope Violene

Phototropic Violenes

U. KUHNES und H. GÜSTEN

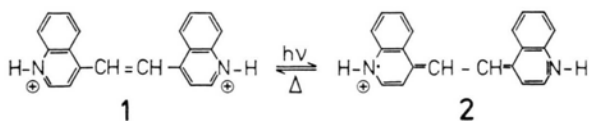
Institut für Strahlenchemie,
Kernforschungszentrum Karlsruhe(Z. Naturforsch. **29 b**, 137 [1974]; eingegangen am 9. August 1973)

Phototropic violenes, ESR, flash photolysis, Arrhenius Eqn.

Schon nach wenigen Minuten am diffusen Tageslicht färben sich die gelben Kristalle des *trans*-1,2-Bis-[chinolyl-(4)]-äthylen-dioxalats¹ (**1**) (Schmp. 256 °C; λ_{\max} 333 m μ , $\epsilon = 1,40 \cdot 10^4$ in Äthanol) tief grün, um im Dunkeln bei Raumtemperatur nach 24 Stdn. wieder in den gelben Ausgangszustand zurückzukehren. Die grünen Kristalle zeigen in Schmelzpunkt und Analysendaten keinen Unterschied zur Ausgangsverbindung. Dieser phototrope Vorgang läßt sich beliebig oft wiederholen. Im Gegensatz zur diamagnetischen Ausgangsverbindung zeigen die grünen Kristalle ein intensives ESR-Signal ohne Feinstruktur mit einer Linienbreite von 3,9 G und einen g -Faktor von 2,00217, wie er für organische Radikale zu erwarten ist. (Die ESR-Spektren wurden mit einem AEG 12X-Elektronenspinresonanzspektrometer gemessen. Die erste Ableitung des ESR-Spektrums läßt sich durch eine Lorentz-Funktion beschreiben). Das in Remission gemessene Absorptionsspektrum der grünen Kristalle zeigt Absorptionsmaxima bei 675 und 540 nm. In Lösung gelingt die Registrierung des Radikals wegen seiner kurzen Lebensdauer nur mittels der Photoblitstechnik. In entgastem absoluten Äthanol bei 20 °C beträgt die in den Absorptionsmaxima bei 690, 610 und 430 nm gemessene Halbwertszeit des Verschwindens des Radikals nur 25 sec. Die verdünnten Lösungen von **1** ($c \sim 10^{-4}$ Mol/l) zeigen erst nach langer intensiver Belichtung (Xenonhochdrucklampe XBO 75 W/l mit Corning 7-54-Filter zum Schutze des photolytisch entstehenden Radikals über 400 nm) eine irreversible Extinktionsabnahme. Belichtung des gelben *trans*-1,2-Bis-[chinolyl-(4)]-äthylen-dioxalats (**1**) in glasig erstarrtem Äthanol bei 77 °K erzeugt eine violette Farbe mit Absorptionsmaxima bei 688,5, 619, 555 und 514 nm, die ein schwaches, nicht auswertbares ESR-Signal mit fünf Linien gibt. Wegen der außerordentlich geringen Löslichkeit von **1** und der kurzen Lebensdauer von **2** ist es uns nicht gelungen, selbst bei -40 °C das Radikal durch ESR-Spektroskopie in Lösung anzunehmen.

In Übereinstimmung mit den Elektronenabsorptionsspektren und den quantenmechanischen Berechnungen des 1,2-Bis-[1-methylchinolinium-(4)]-

äthylen- und 1,2-Bis-[methylchinolinium-(2)]-äthylen-violens² ordnen wir die „grüne“ Farbe des Kristalls bzw. die violette Farbe in Lösung dem Radikalkation des Violens (**2**) vom Weitz-Typ³ zu.



Die Delokalisierung des aufgenommenen Elektrons im Radikalkation (**2**) ist verantwortlich für seine langwellige Lichtabsorption und relative Stabilität. Damit in Einklang steht ferner die kurzwelligere Lichtabsorption des bei der Blitzlichtphotolyse des 1,2-Bis-[chinolyl-(2)]-äthylen-dioxalats in absolutem Äthanol entstehenden Violens mit Absorptionsmaxima bei 545 und 420 nm aufgrund seines kürzeren chromophoren Systems². Die Halbwertszeit der Lebensdauer beträgt hier nur noch 0,15 sec bei 20 °C. Der Ersatz der N-CH₃-Gruppe in den Violenen vom Typ **2** durch eine NH-Gruppe verkürzt demnach seine Lebensdauer beträchtlich.

Aus der Temperaturabhängigkeit der nach der blitzspektroskopischen Anregung gemessenen Rückreaktion zu **1** in Äthanol errechnet sich die Geschwindigkeitskonstante k_1 in der Arrhenius-Darstellung zu $k_1 = 10^{11} \exp(-14300 \text{ cal Mol}^{-1}/RT)$ [sec⁻¹]. Aus der Temperaturabhängigkeit der zwischen **24** und 83 °C mittels ESR-Spektroskopie gemessenen Rückreaktion zu **1** im Kristall errechnet sich eine Aktivierungsenergie von 13,5 Kcal/Mol. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion **2** → **1** in der festen Phase ist abhängig von der Korngröße der Kristalle. Je feiner sie ist, um so schneller verläuft die Reaktion. Jede einzelne mittels ESR-Spektroskopie gemessene Reaktionsgeschwindigkeit weist unabhängig von der Temperatur zwei Phasen auf, eine schnelle Anfangsphase und eine langsame Endphase. Aus der Temperaturabhängigkeit beider Phasen wird die gleiche Aktivierungsenergie errechnet. Der Frequenzfaktor in der Endphase nimmt dabei um eine Zehnerpotenz ab. Die Rückreaktion des phototropen Violens (**2**) zum 1,2-Bis-[chinolyl-(4)]-äthylen-dioxalats (**1**) erfolgt demnach in beiden Aggregatzuständen mit der gleichen Aktivierungsenergie.

Die herbizide Wirkung der diquartären Dipyridyliumsalze beruht auf ihrer Eigenschaft, bei Lichteinwirkung als gute Elektronenfänger in die Photosynthese einzugreifen⁴.

¹ W. MATHES u. W. SAUERMILCH, Chem. Ber. **87**, 1179 [1954].

² S. HÜNIG, D. SCHEUTZOW, P. ČARSKÝ u. R. ZAHRAĐNIK, J. phys. Chem. **75**, 335 [1971].

³ S. HÜNIG, H. BALLI, H. CONRAD, H. FRIEDRICH, J. GROSS, G. KIESSLICH, G. RUIDER, G. SAUER u. D. SCHEUTZOW, Pure appl. Chem. **15**, 109 [1967].

⁴ R. WEGLER u. L. EUE, Chemie der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel, Bd. **2**, S. 328, Springer-Verlag Berlin-Heidelberg-New York 1970.

Sonderdruckanforderungen an Dr. H. GÜSTEN, Kernforschungszentrum Karlsruhe, Institut für Radiochemie, D-7500 Karlsruhe, Postfach 3640.