

Zum thermischen und photochemischen Reaktionsverhalten der Triplettarylnitrene

L. Dähne, J. Bendig und R. Stösser

Berlin, Institut für Organische Chemie und Institut für Analytische Chemie der Humboldt-Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 4. Juli bzw. 28. August 1991

Thermal and Photochemical Behaviour of Triplet Arylnitrenes

Abstract. The photolysis of phenyl azide, p-nitrophenyl azide and p-methoxyphenyl azide (77 K) yielding the corresponding nitrenes and further paramagnetic intermediates was investigated using u.v. and e.p.r. spectroscopy. After warming up to room temperature the photolyzed solutions were analyzed by h.p.l.c.

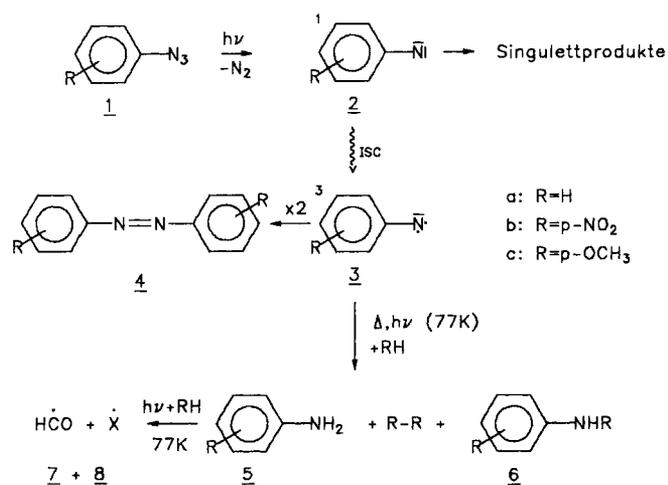
The formation of triplet nitrene is proved by the re-

spective e.p.r. signals. Depending on the excitation wavelength at 77 K it is possible to excite the thermally stable triplet nitrenes. The electronically excited triplet nitrenes react with the solvent or with the matrix forming the corresponding primary aniline.

The radicals (e.g. formyl) observed at longer irradiation times are the result of the photolysis of the formed aniline.

Einleitung

Bei der Laserphotolyse von Phenylaziden (**1**) wird eine Abhängigkeit der relativen Produktanteile von der Bestrahlungsintensität beobachtet [1, 2]. So steigt bei der Photolyse des p-Nitrophenylazides (**1b**) in polymerer Matrix bei Erhöhung der Laserleistung auf über 5 MW/cm⁻² die Ausbeute des einen Folgeproduktes des Triplettnitrens p-Nitranilin (**5b**) sprunghaft an



[2]. Hinweise auf eine Photoreaktivität der bei 77 K in Matrix präparierten Triplettarylnitrene (**3**) sind bereits bei Reiser [3] zu finden. Detaillierte Untersuchungen mittels der EPR-Spektroskopie von Leyva [4] zeigen, daß die bei Tieftemperaturphotolyse (77 K) von Aziden erzielte Nitrenkonzentration ein Maximum durchläuft. Als Produkte der photochemischen Nitrenfolge-reaktion werden Radikale genannt, da entsprechende Signale im EPR-Spektrum gefunden wurden. Ziel der Untersuchungen war es, das photochemische Reaktionsverhalten der Triplettnitrene (**3**) eingehender zu untersuchen und mit dem bei thermischer Reaktion zu vergleichen. Als Precursoren der Nitrene wurden Phenylazid (**1a**), p-Nitrophenylazid (**1b**) und p-Methoxyphenylazid (**1c**) ausgewählt.

Beschreibung der Versuche

Die untersuchten Azide (**1**) wurden nach der Vorschrift [5] synthetisiert und mittels der UV/Vis-, IR- und ¹H-NMR-Spektroskopie charakterisiert. Die Produkte wurden chromatographisch auf Reinheit geprüft.

Für die Photolysen kamen eine 500 W Quecksilberhochdrucklampe (NARVA) mit entsprechenden Metallinterferenzfiltern sowie ein Stickstoffimpulslaser NIL 1000 (ZWG der AdW, Berlin) zum Einsatz. Die Photolysen wurden in getrockneten, spektroskopisch reinen Lösungsmitteln

durchgeführt. Der Sauerstoff wurde durch Spülen der Lösungen mit Reinststickstoff entfernt. Für die Untersuchungen in polymerer Matrix wurde Novolak (o-/m-Kresol-Formaldehydharz) verwendet, dem 3 % Biphenyl als innerer Standard für die nachfolgenden chromatographischen Untersuchungen zugesetzt wurden.

Die Produktuntersuchungen wurden mittels der HPLC (ZWG der AdW, Berlin) durchgeführt. Als stationäre Phase kam RP 18 (Merck), als mobile Phasen Gemische von Methanol/Wasser zum Einsatz. Flußrate, Detektionswellenlänge und Zusammensetzung der mobilen Phase (60–90 % Methanol) wurden dem konkreten Trennproblem angepaßt. Die Messung der UV-Spektren erfolgte an einem Specord (Carl-Zeiss Jena). Dabei kam ein Tieftemperaturkryostat T 201 (ZWG der AdW, Berlin) zur Anwendung. Die stationären EPR-Messungen bei 77 K erfolgten in flüssigem Stickstoff an einem VARIAN-E4-Spektrometer.

Ergebnisse

10^{-3} molare Lösungen von p-Nitro-, p-Methoxy-, und Phenylazid (**1a–c**) wurden in Ethanol/Diethylether bei Temperaturen zwischen 80 und 300 K bestrahlt, die Photolysen nach gleichen Zeiten abgebrochen und die Produkte nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur mit der HPLC analysiert. Dabei wurden 4 Reaktionsprodukte gefunden, von denen zwei als das jeweilige p-substituierte Anilin (**5**) bzw. als das entsprechend p,p'-disubstituierte trans-Azobenzen (**4**) identifiziert wurden. Abb. 1 zeigt die Produktausbeuten in Abhängigkeit von der Temperatur am Beispiel der Photolyse des p-Nitrophenylazids. Für die anderen untersuchten Azide werden vergleichbare Kurvenverläufe erhalten.

10^{-3} molare Lösungen von **1a–c** in Methanol wurden bei 77 K photolysiert. Das entstehende Triplettnitren ist bis 95 K innerhalb der Photolysezeiten ther-

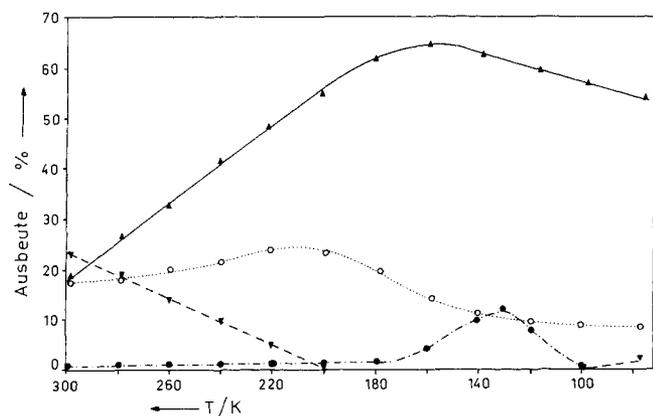


Abb. 1 Relative Konzentration der Photolyseprodukte von **1b** in Abhängigkeit von der Temperatur
 – ▲ – : **4b**; – ▼ – : **5b**; – ○ – und – ● – : unbekannt

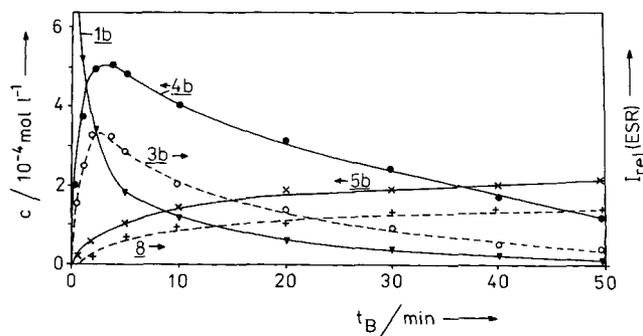


Abb. 2 Relative Konzentration der bei der Photolyse von **1b** bei 77 K gebildeten paramagnetischen Intermediate (---) sowie deren Produkte nach dem Erwärmen der Probe (—) in Abhängigkeit von der Photolysezeit t_B

misch stabil. Nach verschiedenen Expositionszeiten wurden die ESR-Spektren aufgenommen, anschließend die Proben auf Raumtemperatur erwärmt und die Produkte mittels HPLC analysiert. Abb. 2 zeigt die Konzentration der bei der Photolyse bei 77 K von **1b** entstandenen paramagnetischen Produkte (**3** und **8**) sowie die Ausbeuten der nach dem Erwärmen auf 298 K analysierten Produkte (**4** und **5**) in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit. Nach kurzer Photolysezeit erreicht die Nitrenkonzentration ein Maximum. Bei weiterer Bestrahlung wird das Triplettnitren wieder photochemisch abgebaut. Entgegen Berichten aus der Literatur [4] gelang eine Stabilisierung des Nitrens gegenüber dem aktinischen Licht durch Verwendung perhalogenierter bzw. perdeuterierter Lösungsmittel, wie Methanol- d_4 , Freon 113 bzw. Tetrachlormethan nicht (Abb. 3). Bei fortschreitender Photolyse wird, abhängig vom Lösungsmittel und der Bestrahlungsdo-

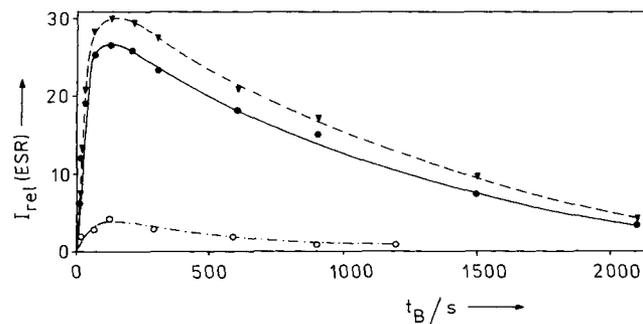


Abb. 3 Relative Nitrenkonzentration bei der Photolyse von **1b** in ausgewählten Lösungsmitteln in Abhängigkeit von der Photolysezeit t_B (77 K)
 – ▼ – : CH_3OH ; – ● – : in CD_3OD ; – ○ – : in CCl_4

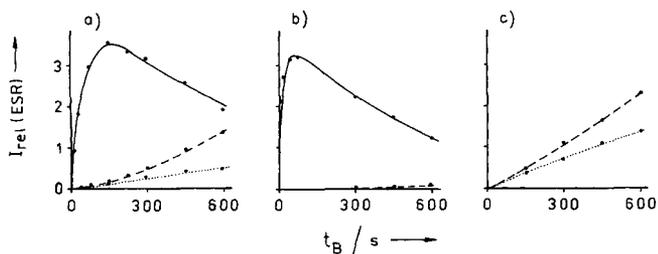


Abb. 4 Relative Konzentration der paramagnetischen Zwischenprodukte (—: **3c**; - - - - -: **7**; ······: **8**) während der Photolyse in Methanol ($c = 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$) bei 77 K

a: Photolyse von **1c** mit $\lambda_{\text{exc}} = 254 \text{ nm}$

b: Photolyse von **1c** mit $\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$

c: Photolyse von **5c** mit $\lambda_{\text{exc}} = 254 \text{ nm}$

sis, die Bildung von Radikalen beobachtet. Im Falle des Lösungsmittels Methanol wurden Signale von 2 radikalischen Spezies gefunden. Durch Vergleich mit Literaturdaten [6] kann dem stark aufgespaltenen Signal bei $g = 2,0014$ mit einer Kopplungskonstante von $a_{\text{H}} = 13,1 \text{ mT}$ das Formylradikal (**7**) zugeordnet werden. Ein zweites Signal X bei $g = 2,003$ (**8**) wurde nicht identifiziert. CH_2OH -Radikale [7] konnten nicht nachgewiesen werden. Die Konzentration der Radikale wird ebenfalls vom Substituenten R beeinflusst. Besonders hohe Radikalkonzentrationen werden bei der Photolyse von **1c** gefunden.

Um die Herkunft der Radikale zu klären, wurden die Phenylazide bei 77 K mit Licht verschiedener Wellenlängen photolysiert. Das Ausmaß der Radikalbildung wird signifikant von der Anregungsenergie beeinflusst, was im Falle von **1c** besonders ausgeprägt ist (Abb. 4). So werden für $\lambda_{\text{exc}} = 254 \text{ nm}$ bei gleichzeitigem Nitrenabbau die bereits genannten Radikale gebildet (Abb. 4 a), wogegen für $\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$ trotz des schnellen Abbaus des Triplettnitrens keine Radikalsignale registriert werden (Abb. 4 b), d. h. die Reaktion des angeregten Nitrens führt nicht zu unter diesen Bedingungen beobachtbaren Radikalen. Die bei $\lambda_{\text{exc}} = 254 \text{ nm}$ erzeugten Radikalsignale werden bei Bestrahlung mit $\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$ praktisch nicht verändert, so daß auch eine sofortige photochemische Zersetzung von aus dem Nitren gebildeten Radikalen ausgeschlossen werden kann. Photolyseversuche an potentiellen Folgeprodukten des Triplettnitrens zeigen, daß bei der Photolyse des p-Anisidins (**5c**) mit $\lambda_{\text{exc}} = 254 \text{ nm}$ ebenfalls die diskutierten Radikale mit hohen Quantenausbeuten gebildet werden (Abb. 4c).

Diskussion

Die Photolysetemperatur hat einen entscheidenden Einfluß auf die Produktbildung (Abb. 1), da sich die Ak-

tivierungsenergien der einzelnen Folgereaktionen des intermediär gebildeten Triplettnitrens unterscheiden. So wird die Aktivierungsbarriere für die Wasserstoffabstraktion bei Temperaturen unter 200 K nicht mehr überwunden, die Ausbeute an substituierten Anilinen (**5**) sinkt auf 0 ab. Die Aktivierungsenergie des Kombinationsprozesses zu den Azobenzolen (**4**) ist klein, erst unterhalb von 130 K geht die Ausbeute aufgrund der starken Zunahme der Lösungsmittelviskosität in diesem Temperaturbereich merklich zurück. Die Lebensdauer der Triplettnitrene erhöht sich, womit ihre stationäre Konzentration steigt, so daß sie trotz der niedrigen Lichtintensität zunehmend elektronisch angeregt werden. Damit wird die Aktivierungsenergie für die Abstraktion von Wasserstoff photochemisch aufgebracht, und die Anilinausbeute steigt unterhalb von 100 K mit zunehmender Photolysezeit an.

Eine Zweiphotonenreaktion tritt ebenso bei Laserbestrahlung von **1b** bei Raumtemperatur auf [2]. Bei hohen Laserintensitäten wird durch die dann stattfindende Anregung der temporär in hoher Konzentration vorliegenden Triplettnitrene ebenfalls verstärkt das primäre Amin gebildet. Voraussetzung für diesen Prozeß ist die Fixierung der Nitrenmoleküle in polymeren bzw. festen Matrizen, da in niedrig viskosen Lösungsmitteln der bimolekulare Prozeß der Azobenzolbildung durch die kurzzeitig hohe Triplettnitrenkonzentration vorrangig abläuft.

Die bei 77 K nach definierten Bestrahlungszeiten gebildete Konzentration an Triplettnitren korreliert mit der bei Raumtemperatur gefundenen Azobenzolkonzentration (Abb. 2). Beim langsamen Erwärmen der Matrix können die Triplettnitrene zunehmend leichter diffundieren und damit thermisch zu Azobenzolen kombinieren. Die Konkurrenzreaktion zum Anilin setzt erst oberhalb 200 K ein. Ehe im Verlauf des Auftauprozesses diese Temperatur erreicht wird, ist bereits die Dimerisierung der Triplettnitrene erfolgt. Bei einer Photolysetemperatur von 77 K und geringem Azidumsatz ist somit die Ausbeute an Anilin nahezu 0. Mit zunehmender Bestrahlungsdosis und damit steigender Konzentration an Triplettnitren wird dessen elektronische Anregung wahrscheinlicher. Infolgedessen abstrahiert das nun aktivierte Triplettnitren auch bei 77 K von den umgebenden Molekülen Wasserstoff. Im Ergebnis sinken die Triplettnitrenkonzentration und die Azobenzol- ausbeute zugunsten der Ausbeute an Anilin ab.

Die Konzentration der bei hohen Umsätzen gefundenen Radikale X (**8**) ist nahezu proportional der Konzentration des bei Raumtemperatur gefundenen Anilins. In der Literatur wird die Bildung der Radikale als Folge einer einfachen Wasserstoffabstraktion durch das Triplettnitren unter Bildung eines Imino- und eines Lösungsmittelradikals erklärt [4]. Für den hier untersuchten Fall der Photolyse von **1c** ist dieser Mechanismus auszuschließen. Der photochemische Abbau

des Nitrens bei Bestrahlung mit $\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$ unter Bildung von p-Anisidin (**5c**) ohne Bildung nachweisbarer langlebiger Radikale (Abb. 4 b) beweist dies. Die beobachteten Radikale entstehen infolge der Photolyse der gebildeten Aniline, was in Kontrollexperimenten gezeigt wurde (Abb. 4 c). Die bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen differierenden Radikalkonzentrationen lassen sich anhand der Absorptionsspektren der entsprechenden Aniline erklären.

Literatur

- [1] A.K. Schrock, G.B. Schuster, J. Am. Chem. Soc. **106** (1984) 5228; T.Y. Liang, G.B. Schuster, J. Am. Chem. Soc. **109** (1987) 7308
- [2] J. Bendig, R. Mitzner, L. Dähne, Makromol. Chem., Macromol. Symp. **18** (1988) 145; J. Bendig, J. Inf. Rec. Mater. **15** (1987) 385
- [3] A. Reiser, G. Bowes, J. Horn, Trans. Faraday Soc. **62** (1966) 3162
- [4] E. Leyva, M.J.T. Young, M.S. Platz, J. Am. Chem. Soc. **108** (1986) 8307; E. Leyva, M.S. Platz, G. Persy, J. Wirz, J. Am. Chem. Soc. **108** (1986) 3783
- [5] E. Noelting, O. Michel, Chem. Ber. **26** (1893) 86
- [6] F. Adrian, E. Cochran, J. Chem. Phys. **36** (1962) 1661
- [7] I.K.S. Wan, Adv. Photochem. **9** (1974) 67

Korrespondenzanschrift:

Doz. Dr. J. Bendig
Institut für Organische Chemie, Humboldt-Universität zu
Berlin
Hessische Straße 1 – 2
O-1040 Berlin, Bundesrepublik Deutschland