

Diss. Nr. 5390

EINE UNTERSUCHUNG UEBER DIE
INTRAMOLEKULARE ENERGIEUEBERTRAGUNG
IN KONFORMATIV STARREN STEREOISOMEREN

A B H A N D L U N G

zur Erlangung

des Titels eines Doktors der technischen Wissenschaften

der

E I D G E N O E S S I S C H E N T E C H N I S C H E N

H O C H S C H U L E Z U E R I C H

vorgelegt von

W A L T E R A M R E I N

dipl. Chem. ETH

geboren am 17. September 1945

von Luzern

Angenommen auf Antrag von

Prof. Dr. O. Jeger, Referent

Prof. Dr. K. Schaffner, Koreferent

1974

4. ZUSAMMENFASSUNG

(S. Formelschema 1)

Die Verbindungspaare (19,20), (51,52) und (67,68) wurden zur Untersuchung des intramolekularen Energietransfers in konformativ starren Modellsystemen mit stereoisomerer Anordnung von Donor und Akzeptor synthetisiert. Die Zuordnung der exo- bzw. endo-Geometrie wurde auf Grund von NMR-Messungen vorgenommen und für die Verbindung (68) durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt. Zur gesonderten Untersuchung der Akzeptor- und Donorsysteme, sowie als Basis für Vergleiche mit den Modellketonen dienten einerseits die Kohlenwasserstoffe (21,22), (23), (50), (55,56), (73,74) und (78) und andererseits die Indanone (24), (91,92), (97) und (106), wobei letztere neuartige Einblicke in die Selektivität der Intersystem-Crossing-Prozesse ermöglichten. Die Modellketone (19,20,51,52,67,68) emittieren sowohl bei Anregung in der 1L_b -Bande des Naphthalin-chromophors (~ 315 nm), als auch im isolierten $n \rightarrow \pi^*$ -Bereich des Indanonchromophors (≥ 340 nm) weder Fluoreszenz aus der Naphthalinkomponente, noch Phosphoreszenz aus der Indanonkomponente, sondern ausschliesslich Phosphoreszenz aus dem Naphthalinteil (EPA, 77 °K). Dynamische Quenchversuche an den Ketonen (51,52,67,68) mit Piperin bei Raumtemperatur zeigten überdies, dass ausschliesslich die Naphthalinkomponente als Sensibilisator der Z/E-Isomerisierung agiert. Im weiteren wurden durch statische Quenchversuche an den Verbindungen (19-24) mit 2,5-Dimethyl-2,4-hexadien (EPA, 77 °K) eine kompetitiv inter-/intramolekulare Energieübertragung festgestellt, die aber keine mechanistischen Schlüsse zulässt. Die Quantenaus-

beuten der Naphthalinphosphoreszenz der Modellketone (51,52,67,68) sind gegenüber den bei direkter Anregung der abgeleiteten Kohlenwasserstoffe (55,56,73,74) erhaltenen Werten deutlich erhöht und zwar jeweils stärker in der exo-Anordnung, als in der endo-Anordnung. Als Erklärung für das 'energy-waisting' in der endo-Geometrie wird ein auf einer 'through-space'-Wechselwirkung beruhender und über einen schwachen Donor-Akzeptor-Exiplex führender Energietransfermechanismus vorgeschlagen, welcher gegenüber dem in der exo- wie in der endo-Geometrie gleichermaßen wirksamen 'through- σ -bond'-Exchange-Mechanismus zu einer endo-spezifischen Erhöhung der strahlungslosen T \rightarrow S-Desaktivierung führen könnte.