

**Ein molekularer Kreisprozeß aus einer Kombination
photochemischer, protolytischer und thermischer Teilreaktionen
mit einem Merocyanin**

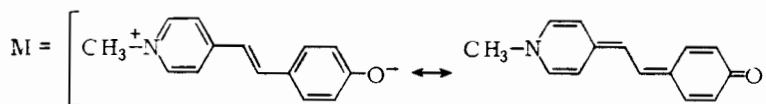
U. STEINER, M. H. ABDEL-KADER und H. E. A. KRAMER

Institut für Physikalische Chemie, Universität Stuttgart

und P. FISCHER

Institut für Organische Chemie, Universität Stuttgart

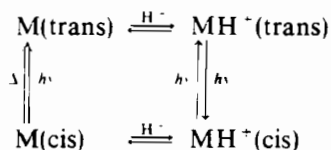
Bei stilbenanalogen Merocyaninen wurden bisher keine Photoisomerisierungen gefunden. In Übereinstimmung damit verhält sich das in der trans-Form vorliegende Merocyanin M photostabil.



An der O-protonierten Form MH^+ dieses Farbstoffs konnten wir dagegen eine vollkommen reversible photochemische trans \rightleftharpoons cis-Isomerisierung beobachten (Strukturbeweis durch NMR). Eine thermische Isomerisierung trans \rightarrow cis bzw. cis \rightarrow trans findet in der Form MH^+ nicht statt [1].

Die Konfiguration der protonierten cis- bzw. trans-Form bleibt erhalten, wenn man in wäßriger Lösung durch Basenzusatz deprotoniert. $\text{M}(\text{cis})$ läßt sich photochemisch mit guter Quantenausbeute wieder in die trans-Form umwandeln. Im Unterschied zu MH^+ verläuft die cis \rightarrow trans-Isomerisierung bei M auch thermisch. Sie ist stark lösungsmittelabhängig.

Mit den angegebenen Reaktionen ist man in der Lage, einen vollständigen Kreisprozeß durchzuführen. Wegen der Nichtumkehrbarkeit der Reaktion $\text{M}(\text{cis}) \rightarrow \text{M}(\text{trans})$ kann der Kreisprozeß nur in einer Richtung durchlaufen werden:



Die Quantenausbeuten der photochemischen Isomerisierungen sowie die Fluoreszenzquantenausbeuten und Lebensdauern der angeregten trans-Singletts von M und MH^+ wurden gemessen und ergeben ein Bild des photochemischen Isomerisierungsmechanismus. Die Aktivierungsparameter der thermischen cis-trans-Isomerisierung von M in wäßriger Lösung wurden ebenfalls bestimmt.

[1] Vgl. die Untersuchungen von Schulte-Frohlinde und Guesten an einer analogen Verbindung. Liebigs Ann. Chem. 749, 49 (1971).