

**Dr. Karl-Heinz Morgenroth**

---

**Isotopie- und Tunneleffekte  
bei der Keto-Enol-Tautomerie  
von 5,8-Dimethyl-1-tetralon  
in unpolaren Lösungsmitteln**



Cuvillier Verlag Göttingen





**Isotopie- und Tunneleffekte  
bei der Keto-Enol-Tautomerie  
von 5,8-Dimethyl-1-tetralon  
in unpolaren Lösungsmitteln**

Diplomarbeit  
vorgelegt von  
Karl-Heinz Morgenroth  
aus  
Koblenz

angefertigt  
am Max-Planck-Institut für Biophysikalische Chemie  
Göttingen  
1993

### **Bibliografische Information Der Deutschen Bibliothek**

Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.ddb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2006

Zugl.: Göttingen, Max-Planck-Institut, 1993

ISBN 10: 3-86727-989-6

ISBN 13: 978-3-86727-989-5

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2006

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

[www.cuvillier.de](http://www.cuvillier.de)

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2006

Gedruckt auf säurefreiem Papier

ISBN 10: 3-86727-989-6

ISBN 13: 978-3-86727-989-5

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Juli 1992 bis März 1993 am Max-Planck-Institut für Biophysikalische Chemie, Abteilung Spektroskopie, in Göttingen.

An dieser Stelle möchte ich mich bei Herrn Dr. K.-H. Grellmann ganz herzlich bedanken. Seine ausgezeichnete Betreuung sowie seine stete Hilfs- und Diskussionsbereitschaft trugen in entscheidendem Maße zum Gelingen dieser Arbeit bei.

Herrn Prof. Dr. J. Troe, dem Direktor der Abteilung Spektroskopie, danke ich für die Möglichkeit, die Arbeit in seiner Abteilung anzufertigen. Herrn Prof. Dr. J. Troe sei zudem für seine Bereitschaft gedankt, die Betreuung der Arbeit seitens der Universität Göttingen zu übernehmen.

Den Herren Dr. W. Al-Soufi, Dr. A.A. Ruth, Dipl. Phys. M. Wick und J. Stephan danke ich sehr herzlich für viele gewinnbringende Diskussionen und für die freundschaftliche Unterstützung auch über die Arbeit hinaus.

Mein ganz besonderer Dank gilt Herrn Dr. U. Kensy, der bei meiner Arbeit entscheidende Hilfestellungen leistete und mir auch über die Arbeit hinaus stets eine freundschaftliche Stütze war.

Herrn Dr. E. Tauer danke ich für die Bereitstellung der Substanzen und für die gute Zusammenarbeit.

Frau A. Heinrich und Herrn J. Plotzki danke ich für ihre herzliche und engagierte Unterstützung.

Den Leitern und den Mitarbeitern der Werkstätten sei für ihre schnelle und fachgerechte Unterstützung bei allen technischen Problemen gedankt, insbesondere Herrn A. Haase, Herrn H. Linne und Herrn M. Schmidt.

# Zusammenfassung

Die bisherigen Untersuchungen zur Kinetik der lichtinduzierten Keto-Enol-Umlagerung von 5,8-Dimethyl-1-tetralon (DMT) wurden vorwiegend in polaren Lösungsmitteln durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen, daß die Geschwindigkeitskoeffizienten der im Triplettzustand ablaufenden Photo-Enolisierung ab etwa 150 K nahezu temperaturunabhängig werden und einen drastischen Isotopieeffekt aufweisen, wenn das bei der Keto-Enol-Umlagerung wandernde Wasserstoffatom durch Deuterium ersetzt wird. Diese Transferreaktion ist eines der ersten Beispiele für eine von Tunnelprozessen dominierte Wasserstoffübertragung in einem elektronisch angeregten Zustand. Die Reketonisierung, d.h. die Rückübertragung des H-Atoms verläuft dabei im Singulett-Grundzustand. Auch hier wird die Kinetik der Reaktion maßgeblich durch Tunneleffekte bestimmt. Allerdings ist deren Untersuchung in protischen Lösungsmitteln schwierig, weil die Enol-Lebensdauern bei tiefen Temperaturen auf  $10^4$  s (H-Wanderung) bis  $10^6$  s ( $\approx 11.6$  Tage) (D-Wanderung) ansteigen.

Erste orientierende Messungen hatten gezeigt, daß die Reketonisierung in unpolaren Medien um Größenordnungen schneller verläuft als in polaren und deshalb bei tiefen Temperaturen in einem unpolaren Lösungsmittel leichter meßbar sein sollte. Ziel dieser Arbeit war, die nach Laseranregung von 5,8-Dimethyl-1-tetralon in unpolaren Lösungsmitteln auftretenden Transienten zuzuordnen und die Geschwindigkeitskonstanten der einzelnen Zerfälle zu bestimmen. Insbesondere sollte überprüft werden, ob die in polaren Medien gemessenen Tunneleffekte auch in unpolaren Lösungsmitteln auftreten und inwieweit sich die Tunnelgeschwindigkeiten in Abhängigkeit von der Polarität verändern.

Durch systematischen Vergleich der Bildungs- und Abklingkurven in Abhängigkeit von der Meßwellenlänge und der Temperatur war es möglich, die beobachteten transienten Absorptionssignale bestimmten Zwischenzuständen zuzuordnen und ein konsistentes Reaktionsschema aufzustellen, das mit den bisherigen Messungen an diesem System in Einklang steht. Die Messungen belegen, daß sowohl Enolisierung als auch Reketonisierung bei tiefen Temperaturen temperaturunabhängig

werden und einen ausgeprägten Isotopieeffekt zeigen. Damit ist eindeutig gezeigt, daß auch in unpolaren Medien bei tiefen Temperaturen die Photoenolisierung im angeregten Zustand des 5,8-Dimethyl-1-tetralons und die Rückübertragung des Wasserstoffs im Grundzustand von Tunnelprozessen dominiert werden. Die Reaktionsgeschwindigkeiten der einzelnen Prozesse sind dabei wesentlich größer als in polaren Medien.

Beim deuterierten Derivat (DMTD) trat bei tiefen Temperaturen eine viskositäts- und konzentrationsabhängige Konkurrenzreaktion auf, die in einem, je nach Lösungsmittelviskosität unterschiedlichen Temperaturbereich, die ungestörte Reketonisierung überlagerte. Der Grund dafür ist die Bildung eines Wasserstoffbrücken-Komplexes zwischen je einem DMTD-Molekül in der Enol- und in der Ketoform. Dadurch wird die Reketonisierungsreaktion erheblich verzögert, weil zur Rückübertragung des Wasserstoffatoms zunächst die Wasserstoffbrückenbindung des Komplexes gebrochen werden muß.

Vermutlich ähnliche Wasserstoffbrücken-Komplexe sind auch für die langsame Reketonisierung in Ether und EPA als Lösungsmittel verantwortlich: Experimente in 2,3-Dimethylpentan und 3-Methylpentan unter Zusatz von  $10^{-4}$  bis  $10^{-2}$  mol/l Diethylether zeigen, daß bereits bei diesen kleinen Etherkonzentrationen die Reketonisierung in der gleichen Weise verlangsamt wird wie in reinen Ether- oder EPA-Lösungen. Daraus folgt, daß bei der Erniedrigung der Reaktionsgeschwindigkeit der Reketonisierung die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels nur eine untergeordnete Rolle spielen kann.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung und Problemstellung</b>	<b>2</b>
<b>2</b>	<b>Meßergebnisse und Diskussion</b>	<b>6</b>
2.1	Kinetik der Keto-Enol-Umlagerung . . . . .	6
2.2	Absorptionsspektren . . . . .	10
2.2.1	Grundzustand . . . . .	10
2.2.2	Die Zuordnung der Transienten . . . . .	11
2.2.3	Transientenspektren . . . . .	15
2.3	Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten . . . . .	18
2.3.1	Protoniertes 5,8-Dimethyl-1-tetralon (DMT) . . . . .	18
2.3.2	Deuteriertes 5,8-Dimethyl-1-tetralon (DMTD) . . . . .	19
2.3.3	Messungen in IB/CP/MCP . . . . .	24
2.4	Einfluß des Mediums auf die Reketonisierung . . . . .	26
2.4.1	Bildung intermolekularer Wasserstoffbrücken . . . . .	26
2.4.2	Abhängigkeit der Reketonisierung von der Einwaagekonzentration . . . . .	31
2.5	Vergleich der Meßergebnisse mit früher erzielten Ergebnissen . . . . .	37
<b>3</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>41</b>
3.1	Meßapparatur . . . . .	41
3.2	Lösungsmittel und Substanzen . . . . .	42
3.2.1	Lösungsmittel . . . . .	42
3.2.2	Substanzen . . . . .	43
	<b>Anhang</b>	<b>44</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>49</b>

# Kapitel 1

## Einleitung und Problemstellung

Seit den ersten Untersuchungen der photochemischen Enolisierung und Reketonisierung, die erstmals 1961 von Yang und Rivas [Yang61] am 2-Methylbenzophenon durchgeführt wurden, wurden eine Reihe weiterer Arbeiten, die die Enolisierung bzw. Reketonisierung methylsubstituierter aromatischer Ketone zum Gegenstand haben, durchgeführt (siehe z.B. [Scai80], [Scai82], [AlSo91a], [AlSo91b], [UjeI85], [Baro85], [Grel83], [Haag77], [Wagn76], [Wagn77], [Hart79]).

Methylsubstituierte aromatische Ketone, zu denen auch das im folgenden näher untersuchte 5,8-Dimethyl-1-tetralon (DMT) (siehe Abbildung 1.1|2) gehört, sind photochemisch sehr stabile Verbindungen, da sie nach Photoanregung ohne Nebenreaktionen einen geschlossenen Keto-Enol-Tautomeriezyklus durchlaufen und dadurch die im UV absorbierte Lichtenergie wieder vollständig als Wärme an das Lösungsmittel abgeben.

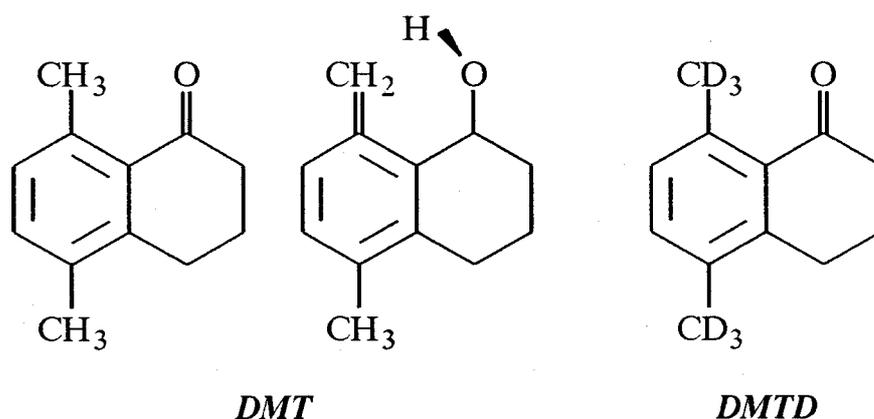


Abbildung 1.1: Strukturformeln von DMT in der Ketoform (links) und Enolform (mitte), und von DMTD in der Ketoform (rechts).

Das Reaktionsschema der Keto–Enol–Tautomerie von DMT wurde von Haag et al. [Haag77] aufgestellt und ist von Grellmann et al. ([Grel83], [Eych83], [AlSo88]) bestätigt worden. Es ist in Abbildung 1.2|3 dargestellt.

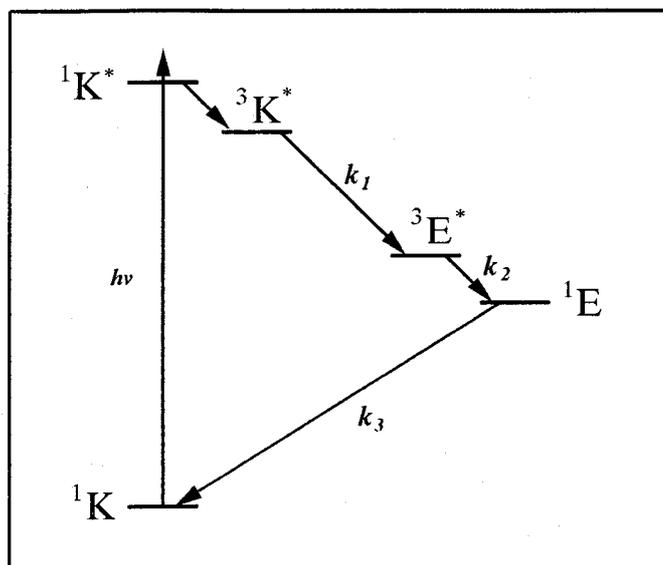


Abbildung 1.2: Reaktionsschema der Keto–Enol–Tautomerie von DMT.

Danach führt die Photoanregung des Keto–Grundzustandes,  ${}^1K$ , von DMT über den angeregten Keto–Singulettzustand,  ${}^1K^*$ , nach schneller Interkombination in den angeregten Keto–Tripletzustand,  ${}^3K^*$ . Da der Interkombinationsübergang  ${}^1K^* \rightarrow {}^3K^*$  direkt nach der Anregung innerhalb von Pikosekunden erfolgt [Naka84], ist  ${}^3K^*$  der erste mit der in dieser Arbeit verwendeten Blitzlichtapparatur beobachtbare Zustand. Von diesem Tripletzustand  ${}^3K^*$  aus wird adiabatisch ein Wasserstoffatom der 8–Methylgruppe auf die Carbonylgruppe übertragen und der angeregte Enol–Tripletzustand,  ${}^3E^*$ , gebildet (Enolisierung).  ${}^3E^*$  relaxiert durch einen Interkombinationsübergang in den Enol–Singulett–Grundzustand  ${}^1E$ . Von diesem aus wird das Wasserstoffatom unter Bildung des Keto–Grundzustandes  ${}^1K$  rückübertragen.

1986 wurde von Eychmüller [Eych86] die Photochemie des DMT und dessen an den Methylgruppen deuterierten Isotopomeren DMTD genauer untersucht. Dabei fanden sich erste Hinweise auf einen Isotopieeffekt  $\Gamma_1 = k_1^H/k_1^D > 1$  der Enolisierung  ${}^3K^* \rightarrow {}^3E^*$ , der von Al–Soufi im polaren Lösungsmittelgemisch EPA<sup>1</sup> näher untersucht wurde ([AlSo88], [AlSo91a]) und zu dem in Abbildung 1.3|4 dargestell-

<sup>1</sup>Das Lösungsmittelgemisch EPA ist eine 5:2:5 Volumen-Mischung aus Diethylether, Isopentan und Ethanol.

ten Arrheniusdiagramm führte.

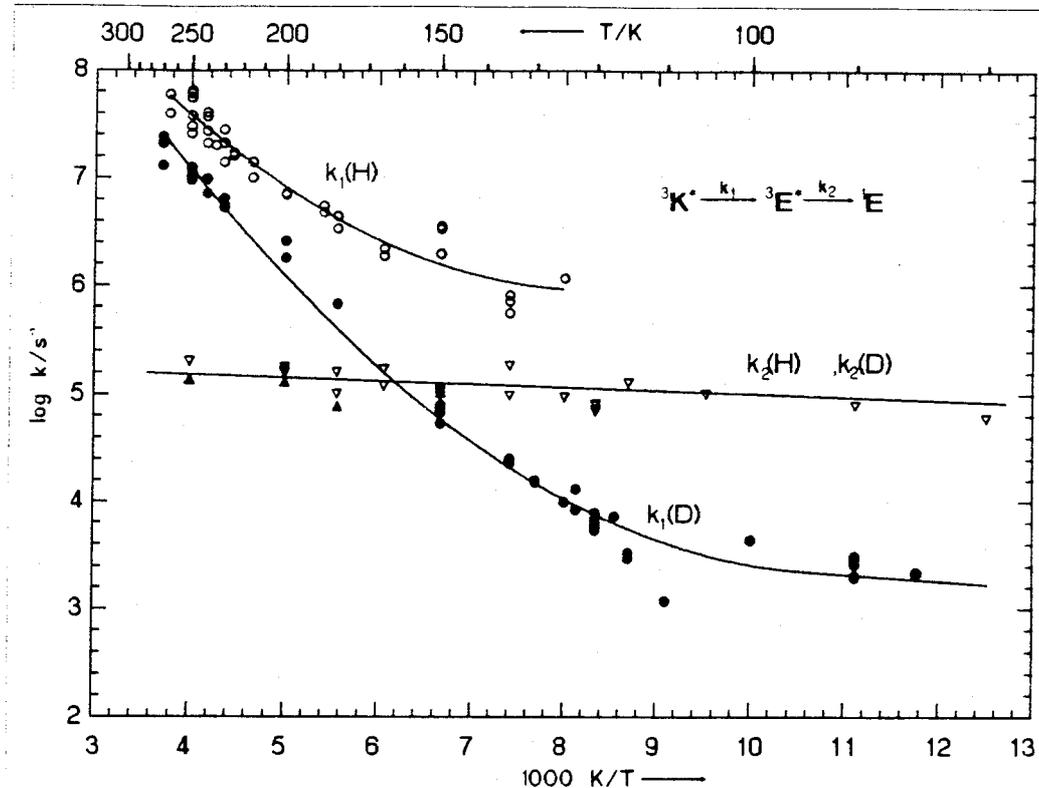


Abbildung 1.3: Arrheniusdiagramm von DMT und DMTD in EPA. Aufgetragen sind die Geschwindigkeitskonstanten (o)  $k_1^H$ ; (•)  $k_1^D$ ; ( $\nabla$ )  $k_2^H$  und ( $\Delta$ )  $k_2^D$ . Entnommen aus [AlSo91a].

In diesem Diagramm zeigt der Kurvenverlauf von  $k_1$ , daß die Enolisierung bei tiefen Temperaturen nahezu temperaturunabhängig wird und bei DMTD wesentlich langsamer verläuft ( $k_1^D$ ) als bei DMT ( $k_1^H$ ), was auf einen ausgeprägten Isotopieeffekt hinweist. Dieses Verhalten zeigt, daß quantenmechanische Tunnelprozesse die Reaktionsgeschwindigkeit der Wasserstoffübertragung maßgeblich bestimmen. Die Interkombination ( $k_2$ ) zeigt dabei, wie zu erwarten ist, weder einen Isotopieeffekt, noch ist die Interkombinationsrate temperaturabhängig.

Die nähere Untersuchung der Grundzustands-Reketonisierung von DMT und DMTD ( ${}^1E \rightarrow {}^1K$ ) in polaren protischen Lösungsmitteln durch Eychmüller [Eych86] ergab, daß auch hierbei Tunneleffekte die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmen. Allerdings wird diese Reaktion durch Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel bei tiefen Temperaturen so langsam, daß die Bestimmung der Geschwindig-

keitskonstanten sehr schwierig war. Erste Versuche von Eychmüller zeigten, daß die Reketonisierung  ${}^1\text{E} \rightarrow {}^1\text{K}$  in unpolaren Medien um einige Größenordnungen schneller abläuft als in polaren (siehe Abbildung 1.4|5).

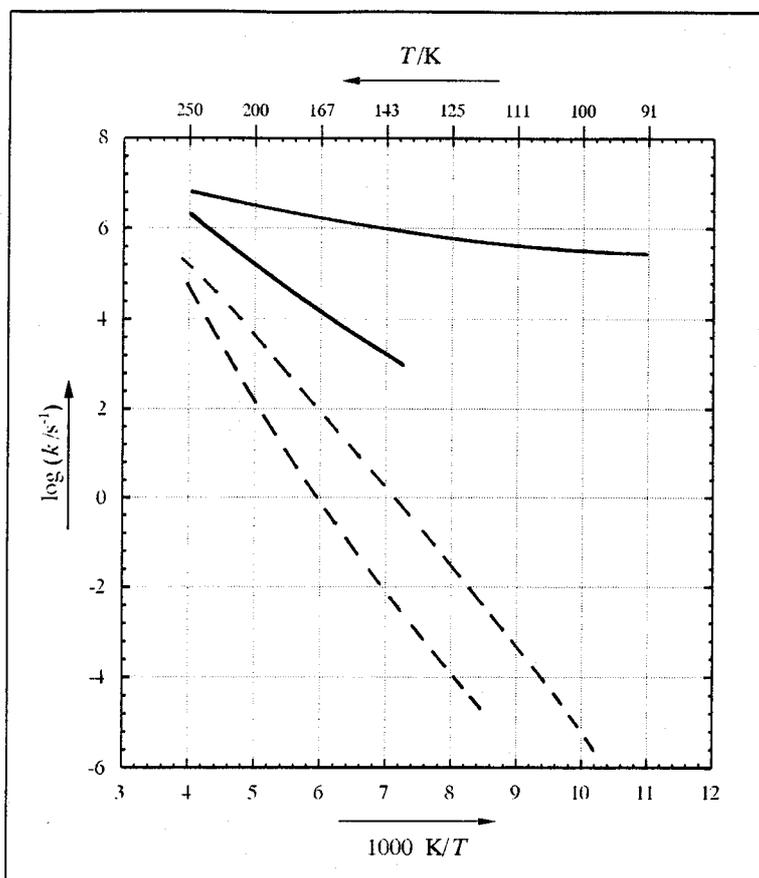


Abbildung 1.4: Arrheniusdiagramm zur Reketonisierung von DMT und DMTD in EPA (gestrichelte Linie) und zum Vergleich in dem unpolaren Lösungsmittelgemisch Isopentan/Cyclopentan (IP/CP) im Volumenverhältnis 4:1 (durchgezogene Linie). Die Kurvenverläufe wurden [Eych86] entnommen.

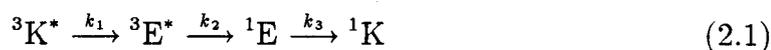
Als Fortsetzung der genannten Vorarbeiten ist eine genaue Untersuchung der Keto-Enol-Tautomerie von DMT und DMTD in unpolaren Medien Gegenstand der vorliegenden Arbeit. Es soll dabei geklärt werden, ob die in EPA nachgewiesenen Tunneleffekte bei der Keto-Enol-Tautomerisierung auch in unpolaren Lösungsmitteln auftreten und ob sich deren Geschwindigkeitskonstanten in den beiden Medien wesentlich unterscheiden, d.h., ob die beobachteten Tunneleffekte von der Lösungsmittelpolarität abhängen.

# Kapitel 2

## Meßergebnisse und Diskussion

### 2.1 Kinetik der Keto–Enol–Umlagerung

Die in dieser Arbeit verwendete Blitzlichtapparatur hat eine zeitliche Auflösung von  $\approx 30$  ns. Auf dieser Zeitskala verläuft die Bildung des Keto–Triplet–Zustandes instantan. Die beobachteten transienten Absorptionsänderungen werden deshalb unter Annahme der Folgereaktion



betrachtet. Dabei muß nach den Ergebnissen von Al–Soufi [AlSo91a] berücksichtigt werden, daß sich die Absorptionsspektren der drei Transienten  ${}^3\text{K}^*$ ,  ${}^3\text{E}^*$  und  ${}^1\text{E}$  (Abbildung 2.3|11) überlappen. Sowohl der Zerfall von  ${}^3\text{K}^*$ , als auch die Bildung und der Zerfall von  ${}^3\text{E}^*$  und  ${}^1\text{E}$  können folglich nicht unabhängig voneinander beobachtet werden.

Nach dem Lambert–Beerschen Gesetz ergibt sich für die Extinktion (optische Dichte)  $E_\lambda(t)$  eines Transienten in Lösung

$$E_\lambda(t) = \log \frac{I_0}{I_\lambda(t)} = \epsilon_\lambda \cdot c(t) \cdot d, \quad (2.2)$$

mit

$I_0$  : Meßlichtintensität vor Anregung der Probe in einer Absorptionsmessung,

$I_\lambda$  : Meßlichtintensität nach Anregung der Probe bei der Meßwellenlänge  $\lambda$ ,

$\epsilon_\lambda$  : Extinktionskoeffizient der Spezies bei der Wellenlänge  $\lambda$ ,

$c$  : Konzentration der Spezies in der Lösung,

$d$  : Schichtdicke der Lösung in Richtung des Meßlichtes.

Die Extinktionen von  $n$  Transienten  $i$  in derselben Lösung addieren sich zu einer Gesamtextinktion

$$E_\lambda = \sum_{i=1}^n E_\lambda^i. \quad (2.3)$$

Mit den Konzentrationen

$$a \equiv {}^3\text{K}^*, \quad b \equiv {}^3\text{E}^*, \quad c \equiv {}^1\text{E}, \quad d \equiv {}^1\text{K} \quad (2.4)$$

und den Randbedingungen

$$a(t=0) = a_0, \quad b(t=0) = 0, \quad c(t=0) = 0, \quad (2.5)$$

folgen aus Gleichung (2.1|6) für die Zeitabhängigkeit der Transienten die kinetischen Gleichungen:

Für  ${}^3\text{K}^*$ :

$$\frac{da}{dt} = -k_1 a \implies a(t) = a_0 \cdot e^{-k_1 t} \quad (2.6)$$

Für  ${}^3\text{E}^*$ :

$$\frac{db}{dt} = k_1 a - k_2 b \implies b(t) = \frac{a_0 \cdot k_1}{k_2 - k_1} \cdot (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad (2.7)$$

Für  ${}^1\text{E}$ :

$$\frac{dc}{dt} = k_2 b - k_3 c \implies c(t) = \frac{a_0 \cdot k_1 \cdot k_2}{k_2 - k_1} \cdot \left( \frac{e^{-k_3 t} - e^{-k_2 t}}{k_3 - k_2} - \frac{e^{-k_3 t} - e^{-k_1 t}}{k_3 - k_1} \right) \quad (2.8)$$

Die Gesamtextinktion ergibt sich damit zu:

$$\begin{aligned}
E(t) &= E_{\lambda}^a + E_{\lambda}^b + E_{\lambda}^c \\
&= [\epsilon_{\lambda}^a \cdot a(t) \cdot d] + [\epsilon_{\lambda}^b \cdot b(t) \cdot d] + [\epsilon_{\lambda}^c \cdot c(t) \cdot d] \\
&= \epsilon_{\lambda}^a \cdot a_0 \cdot d \cdot e^{-k_1 t} \\
&\quad + \epsilon_{\lambda}^b \cdot a_0 \cdot d \cdot \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \\
&\quad + \epsilon_{\lambda}^c \cdot a_0 \cdot d \cdot \frac{k_1 k_2}{k_2 - k_1} \left( \frac{e^{-k_3 t} - e^{-k_2 t}}{k_3 - k_2} - \frac{e^{-k_3 t} - e^{-k_1 t}}{k_3 - k_1} \right) \quad (2.9)
\end{aligned}$$

Die zeitlich konstanten Vorfaktoren  $\epsilon_{\lambda}^i \cdot a_0 \cdot d$  ( $i = a, b, c$ ) in Gleichung (2.9|8) können zu den dimensionslosen Parametern  $A_0^{\lambda} = \epsilon_{\lambda}^a \cdot a_0 \cdot d$ ,  $B_0^{\lambda} = \epsilon_{\lambda}^b \cdot a_0 \cdot d$  und  $C_0^{\lambda} = \epsilon_{\lambda}^c \cdot a_0 \cdot d$  zusammengefaßt werden. Sie werden in dieser Arbeit als Extinktionsfaktoren bezeichnet. Das Verhältnis  $A_0^{\lambda} : B_0^{\lambda} : C_0^{\lambda} = \epsilon_{\lambda}^a : \epsilon_{\lambda}^b : \epsilon_{\lambda}^c$  entspricht dem Verhältnis der Extinktionskoeffizienten. Da der Absolutwert der Startkonzentration  $a_0$  nicht bekannt ist, können auch die Absolutwerte der Extinktionskoeffizienten nicht bestimmt werden.

Die Kinetik der Folgereaktion (2.1|6) wird also durch eine Gleichung mit sechs Parametern beschrieben<sup>1</sup>:

$$E_{\lambda}(t) = E_{\lambda}(A_0^{\lambda}, B_0^{\lambda}, C_0^{\lambda}, k_1, k_2, k_3, t). \quad (2.10)$$

Als Beispiel für den zeitlichen Verlauf der Extinktionen diene eine Messung an DMTD, die in Abbildung 2.1|9 dargestellt ist. Sie wurde mit einer  $3 \cdot 10^{-5}$  molaren Lösung von DMTD in 3-Methylpentan bei 200 K und 330 nm als Meßlichtwellenlänge aufgenommen.

Aus den Meßdaten wurden mit dem Programm MEKKA [AlSo88], das eine nichtlineare Anpassung der Parameter einer beliebigen Modellfunktion an gemessene Daten mit Hilfe des Marquardt-Algorithmus ([Marq63], [Bevi69]) durchführt, die Parameter der Gleichung 2.9|8 so bestimmt, daß die mit ihnen berechnete Kurve den Verlauf der gemessenen Absorptionskurve möglichst gut wiedergibt.

<sup>1</sup>Zur Berücksichtigung einer eventuell auftretenden, irreversiblen Anhebung der Grundlinie ist es sinnvoll, eine weitere, additive Konstante  $E_g$  als Parameter einzuführen ( $E'_{\lambda} = E_{\lambda} + E_g$ ). Diese Konstante mußte bei einigen Messungen in dieser Arbeit mitberücksichtigt werden.

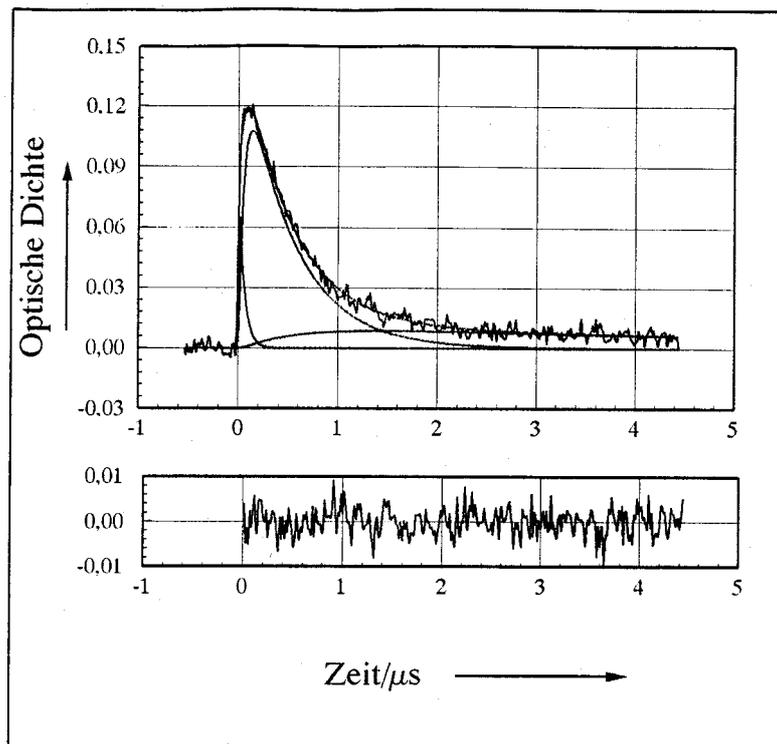


Abbildung 2.1: Anpassung der Extinktions-Zeit-Kurve einer  $3 \cdot 10^{-5}$  molaren Lösung von DMTD in 3-Methylpentan. Die Anpassung erfolgte nach der kinetischen Gleichung 2.9|8. Das Signal ist die verrauschte Kurve, die durchgezogenen Linien stellen mit MEKKA berechnete Kurven dar (siehe Text). Die absolute Differenz zwischen berechneter und gemessener Kurve ist im kleinen Bild darunter gezeigt. Die Parameter der Anpassung stehen im Anhang.

Diese berechnete Kurve ist in Abbildung 2.1|9 als durchgezogene Linie durch die Meßpunkte eingezeichnet. Unter dieser Kurve sind zusätzlich die Absorptionsbeiträge der einzelnen Transienten angegeben. Man erhält sie für einen Transienten, indem in Gleichung 2.9|8 die Extinktionsfaktoren  $E_{\lambda}^i$ , die zu den beiden anderen Transienten gehören, gleich Null gesetzt werden. Die Summe dieser Kurven ergibt die berechnete Gesamtextinktion.

## 2.2 Absorptionsspektren

### 2.2.1 Grundzustand

Abbildung 2.2|10 zeigt das Grundzustands-Absorptionsspektrum von DMT in 3-Methylpentan. Aus Eichmessungen in Cyclohexan ergibt sich ein molarer dekadischer Extinktionskoeffizient für DMT in Cyclohexan bei 308 nm von  $\epsilon_{308}^{DMT} = 1900$ .

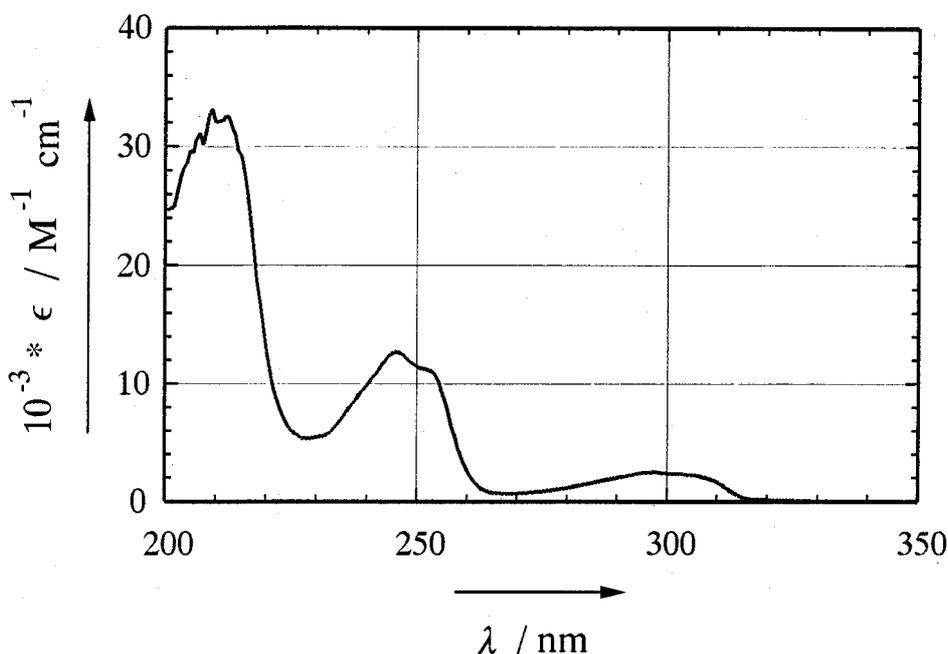


Abbildung 2.2: Grundzustands-Absorptionsspektrum von DMT in 3-Methylpentan bei Raumtemperatur.

Von DMT und DMTD wurden in sorgfältig getrocknetem 3-Methylpentan, 2,3-Dimethylpentan und dem Lösungsmittelgemisch IB/CP/MCP aus Isobutan, Cyclopentan und Methylcyclopentan im Volumenverhältnis 2:1:1<sup>2</sup> Abklingkurven in Absorption zwischen 320 nm und 490 nm aufgenommen. Dabei wurde bei allen Absorptionsmessungen mit der XeCl-Linie eines Excimerlasers (308 nm) ange-regt. Nach mehreren Meßreihen an der Laserapparatur wurde jeweils durch erneute Aufnahme eines Grundzustands-Absorptionsspektrums sichergestellt, daß die Laseranregung nicht zu irreversiblen Photoreaktionen führte.

<sup>2</sup>Diese drei Solventien haben die vorteilhafte Eigenschaft, daß sie bei tiefen Temperaturen nicht kristallisieren, sondern glasartig erstarren und daher auch im festen Zustand transparent sind.

### 2.2.2 Die Zuordnung der Transienten

Als wichtiger Anhaltspunkt für die Zuordnung der in unpolaren Medien beobachteten Transienten diene das in Abbildung 2.3|11 wiedergegebene, aus [AlSo91a] entnommene Transientenspektrum in EPA bei 150 K, das aus der kinetischen Analyse von Abklingkurven abgeleitet wurde.

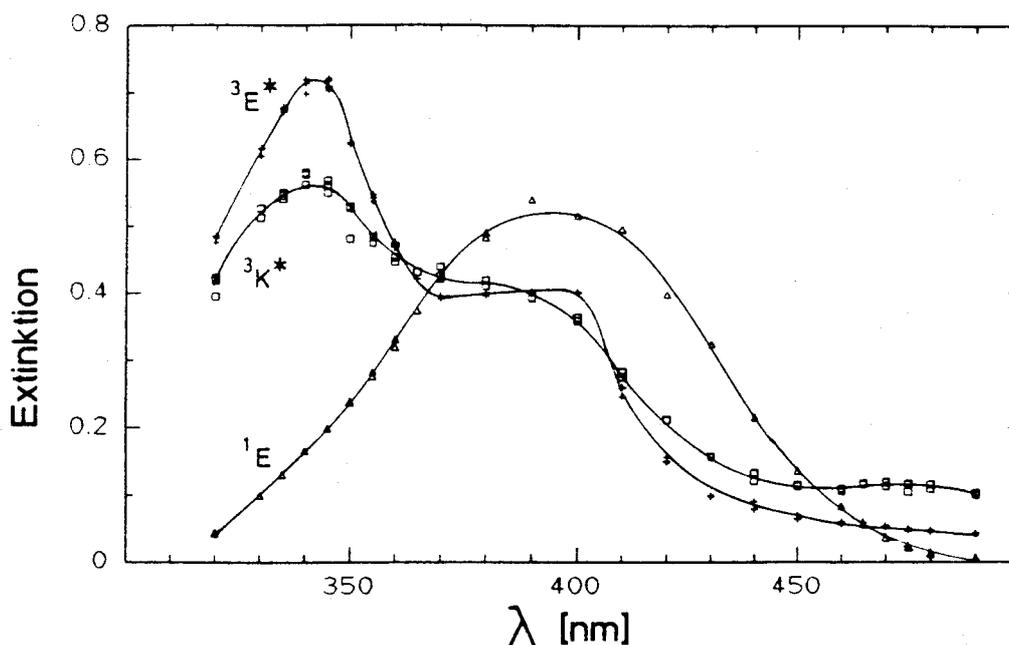


Abbildung 2.3: Transientenspektrum von DMT bei 150 K in EPA. ( $\square$ )  ${}^3K^*$ ; ( $+$ )  ${}^3E^*$ ; ( $\triangle$ )  ${}^1E$ . Entnommen aus [AlSo91a].

Unter der plausiblen Annahme, daß sich die Transientenspektren beim Übergang von polaren in unpolare Medien nicht wesentlich ändern, entnimmt man der Abbildung 2.3|11, daß die  ${}^3K^*$ - und  ${}^3E^*$ -Zustände zwischen 320 nm und 350 nm am stärksten absorbieren, der  ${}^1E$ -Zustand hingegen ein breites Absorptionsmaximum zwischen 370 nm und 430 nm aufweist. Man nimmt ferner aufgrund der Messungen in EPA an, daß in dem in Abbildung 1.2|3 gezeigten Photoenolisierungs-Reketonisationszyklus des DMT die Enolisierung ( $k_1$ ) und die Reketonisierung ( $k_3$ ) stark isotopen- und temperaturabhängig (oberhalb  $\approx 180$  K) sind, während die Interkombination ( $k_2$ ) nur schwach von beidem abhängig ist.

Für erste Voruntersuchungen wurden als Detektionswellenlängen 330 nm für den  ${}^3K^*$ - und  ${}^3E^*$ -Zustand und 430 nm für den  ${}^1E$ -Zustand gewählt. Bei diesen

Wellenlängen wurden in 2,3-Dimethylpentan als Lösungsmittel Meßreihen unter Variation der Temperatur und des Zeitbereiches aufgenommen, aus denen sich qualitativ das folgende Bild ergibt (siehe Abbildung 2.4|14):

Für DMT beobachtet man bei 282 K und 180 K bei der Detektionswellenlänge 330 nm den monoexponentiellen Zerfall eines Transienten im Mikrosekundenbereich. Seine Zerfallsgeschwindigkeit bleibt, von höheren Temperaturen zu tieferen hin messend, bis ca. 110 K temperaturunabhängig. Man ordnet diesem Zerfall den  ${}^3\text{E}^*$ -Zustand zu, der durch Interkombination ( ${}^3\text{E}^* \xrightarrow{k_2} {}^1\text{E}$ ) in den bei 330 nm nur schwach absorbierenden Enol-Grundzustand zerfällt. Im Einklang mit dieser Zuordnung ist die Beobachtung, daß der entsprechende Transient der deuterierten Verbindung DMTD (siehe Abbildung 2.4|14, 2.Reihe) nur ca. dreimal langsamer zerfällt, der Isotopieeffekt  $\Gamma_2 = k_2^H/k_2^D$  also klein ist.

Bei der protonierten Verbindung ist der Zerfall des bei 330 nm absorbierenden Transienten unterhalb ca. 110 K nicht mehr monoexponentiell. Beim DMTD tritt diese Änderung bereits bei  $\approx 180$  K ein. Man führt das darauf zurück, daß in diesen beiden Temperaturbereichen der H- bzw. D-Transfer  ${}^3\text{K}^* \rightarrow {}^3\text{E}^*$  (Geschwindigkeitskonstante  $k_1^H$  bzw.  $k_1^D$ ) aufgrund seiner stärkeren Temperaturabhängigkeit geschwindigkeitsbestimmend wird. Das hat zur Folge, daß in der Reaktionssequenz  ${}^3\text{K}^* \rightarrow {}^3\text{E}^* \rightarrow {}^1\text{E}$  unterhalb von 110 K  $k_1^H < k_2^H$  ist. Bei der deuterierten Verbindung ist bereits unterhalb von 180 K  $k_1^D < k_2^D$ . In Abbildung 2.4|14 ist in Reihe 1, Spalte 3 eine entsprechende Kurve für DMT, in Reihe 2, Spalte 2 eine solche für DMTD gezeigt. Bei Abkühlung der DMTD-Lösung auf 101 K (Abbildung 2.4|14, Reihe 2, Spalte 3) wird  $k_1^D \ll k_2^D$ . Infolgedessen kann sich keine meßbare  ${}^3\text{E}^*$ -Konzentration mehr aufbauen, und der Transientenzerfall wird wieder monoexponentiell. Im Einklang mit dieser Interpretation zeigt bereits der qualitative Vergleich der beiden Meßkurven in Spalte 3 der Reihen 1 und 2 von Abbildung 2.4|14, daß im Tieftemperaturbereich ein großer Isotopieeffekt zu beobachten ist.

Bei der Beobachtungswellenlänge 430 nm erhält man mit DMTD bei 281 K ebenfalls ein monoexponentiell abklingendes Signal. Die Zerfallsrate ist dabei gleich der Geschwindigkeitskonstante für den Interkombinationsübergang. Offenbar ist bei dieser Temperatur die Interkombination der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ( $k_2^D < k_3^D$ ), so daß sich bei der Folgereaktion  ${}^3\text{E}^* \rightarrow {}^1\text{E} \rightarrow {}^1\text{K}$  keine meßbare  ${}^1\text{E}$ -Konzentration aufbauen kann. Erst bei tieferen Temperaturen, z.B. bei 261 K, wird  $k_2^D > k_3^D$ . Man beobachtet dann (siehe Abbildung 2.4|14, 3.Reihe, 2.Spalte) zunächst innerhalb von  $\approx 0.4 \mu\text{s}$  ein Anwachsen der  ${}^1\text{E}$ -Absorption und daran anschließend dessen Zerfall ( ${}^1\text{E} \xrightarrow{k_3^D} {}^1\text{K}$ ). Bei noch tieferen Temperaturen

unterscheiden sich dann die Zerfallsraten von  ${}^3\text{E}^*$  und  ${}^1\text{E}$  sehr deutlich voneinander (bei 230 K ist der Zerfall von  ${}^1\text{E}$  schon ca. dreimal langsamer als der von  ${}^3\text{E}^*$ ). Unterhalb von  $\approx 200$  K gilt  $k_2^D \gg k_3^D$ , so daß der Zerfall des bei 430 nm beobachteten Transienten monoexponentiell wird, weil praktisch über den gesamten Zeitbereich nur noch die Reketonisierung  ${}^1\text{E} \rightarrow {}^1\text{K}$  detektiert wird. Man kann die Reketonisierung bis ca. 90 K verfolgen, wobei ihre Rate ab ca. 150 K nahezu temperaturunabhängig wird und im Millisekundenbereich liegt. Lediglich zwischen 145 K und 135 K wird der Zerfall von  ${}^1\text{E}$  durch Komplexbildung verlangsamt, so daß die Bestimmung von  $k_3^D$  in diesem Temperaturbereich nicht möglich ist. Diese Nebenreaktion wird ausführlich in Abschnitt 2.4|26 untersucht.

Die Reketonisierung läßt sich auch bei der protonierten Probe bei 430 nm als Detektionswellenlänge nachweisen. Bei 279 K ist, wie im Falle von DMTD, die Interkombination der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ( $k_2^H < k_3^H$ ), und erst unterhalb  $\approx 170$  K gilt  $k_2^H > k_3^H$ . Die Zerfallsgeschwindigkeit liegt bei 170 K um ca. zwei Größenordnungen höher als bei der deuterierten Probe, bei noch tieferen Temperaturen erreicht dieser Isotopieeffekt  $\Gamma_3 = k_3^H/k_3^D$  einen Endwert von  $\Gamma_3(90\text{ K}) = 500$ . Über den untersuchten Temperaturbereich (90 K bis 170 K) erweist sich die Reketonisierung von DMT als nahezu temperaturunabhängig. Wegen der wesentlich kürzeren Lebensdauer der DMT-Enolform spielt Komplexbildung beim DMT keine Rolle.

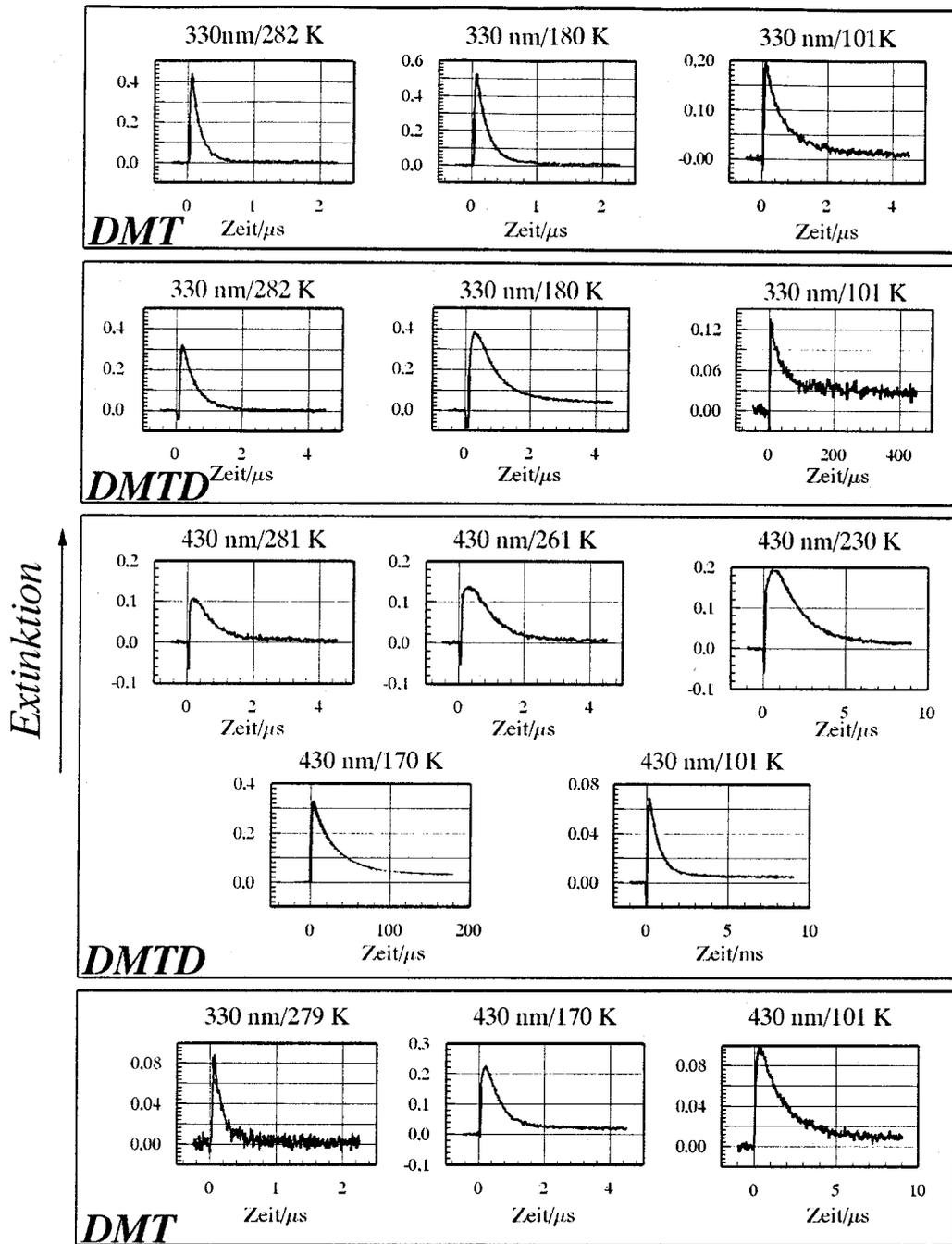


Abbildung 2.4: Extinktions-Zeit-Kurven von  $3 \cdot 10^{-5}$  molaren Lösungen von DMTD und DMT in 2,3-Dimethylpentan. Zur Zeit  $t=0$  s wurde bei 308 nm mit einem 15 ns Laserpuls eines Excimer-Lasers angeregt. Die Meßlichtwellenlängen, Meßtemperaturen und Zeitbereiche sind für jede einzelne Messung angegeben. Die Schichtdicke für das Meßlicht betrug 2 cm.

### 2.2.3 Transientenspektren

Auf der Grundlage der in Abschnitt 2.2.2|11 dargestellten kinetischen Analyse wurden die Absorptionsspektren der drei Transienten  ${}^3\text{K}^*$ ,  ${}^3\text{E}^*$  und  ${}^1\text{E}$  mit DMTD-Lösungen in 3-Methylpentan in 5 bis 10 nm-Schritten an einer Blitzlichtapparatur aufgenommen.

Da die Energie des anregenden Laserpulses  $E_a$  von Puls zu Puls um bis zu 10% schwanken kann, wurde bei fester Geometrie des Meßaufbaues bei jeder Messung  $E_a$  vor der Küvette bestimmt, indem mit Hilfe eines Quarz-Strahlteilers ca. 5% des Laserlichtes auf ein Energiemeßgerät umgelenkt wurden. Die Signalamplituden wurden dann auf eine mittlere Energie normiert.

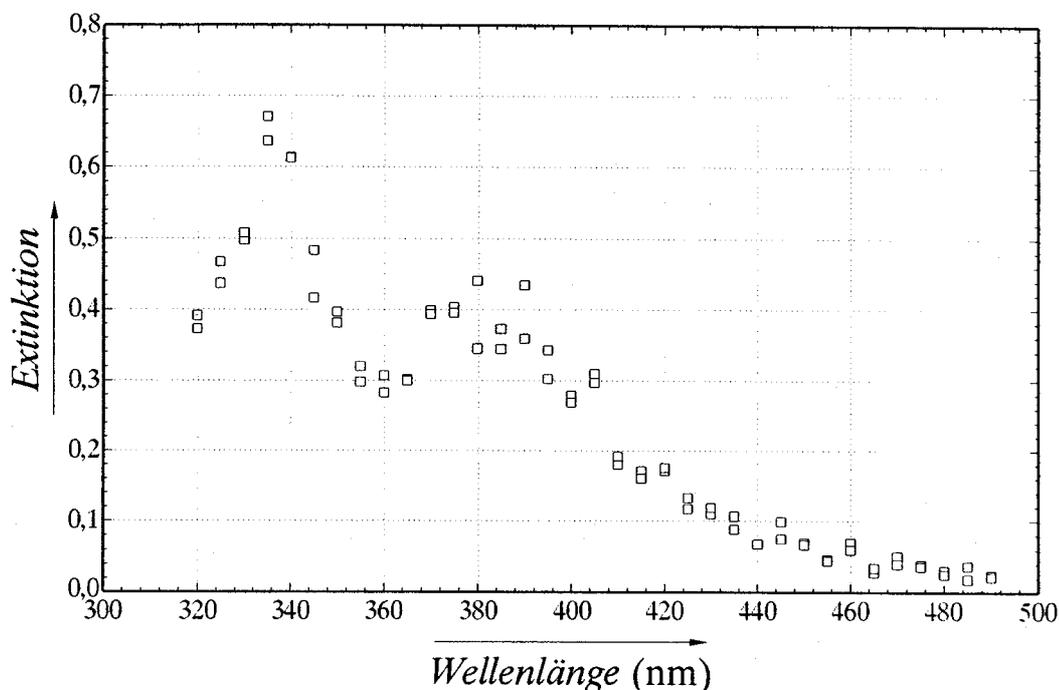


Abbildung 2.5: Das Transientenspektrum des  ${}^3\text{E}^*$ -Zustandes von DMTD in 2,3-Dimethylpentan bei 281 K. Aufgetragen sind normierte Extinktionsfaktoren  $A_0^\lambda$  aus Anpassungen der Gleichung 2.9|8 an Absorptionmessungen, wie sie Abbildung 2.4|14 zeigt.

Wie die in Abschnitt 2.2.2|11 diskutierten Messungen zeigen, ist es nicht möglich, bei nur einer gegebenen Temperatur die Transientenspektren aller drei Spezies zu bestimmen, da im untersuchten Temperaturbereich jeweils mindestens ein Transient zu kurzlebig ist, oder weil die im Laufe einer Folgereaktion gebildete Transienten-Konzentration zu klein ist.

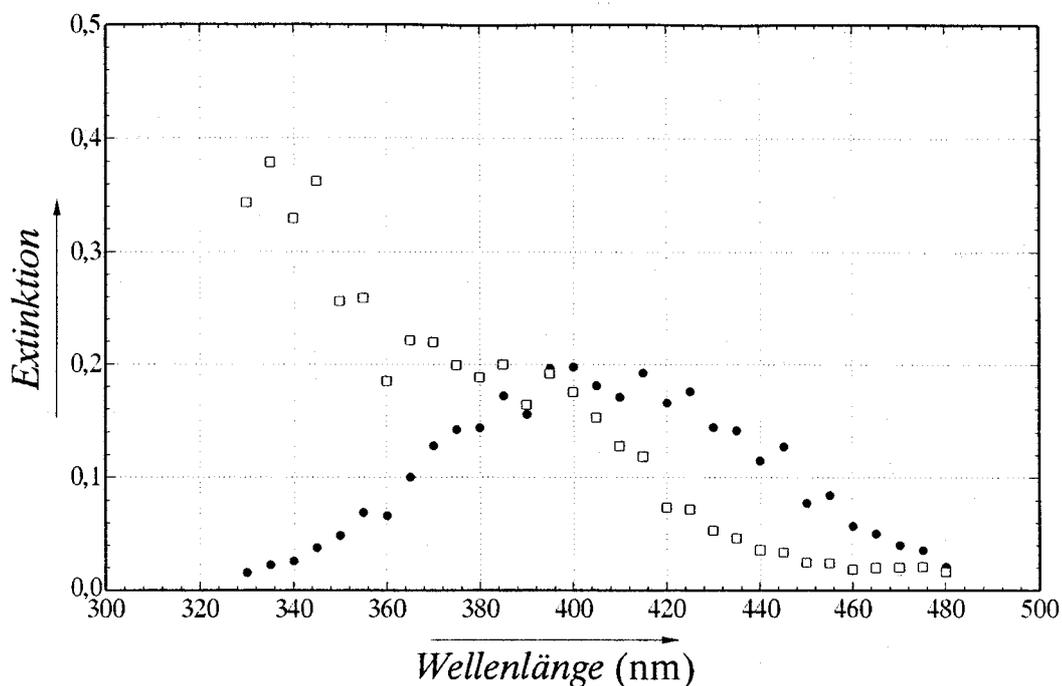


Abbildung 2.6: Das Transientenspektren des  $^1\text{E}$ - ( $\bullet$ ) und des  $^3\text{E}^*$ -Zustandes ( $\square$ ) von DMTD in 2,3-Dimethylpentan bei 220 K. Die aufgetragenen, normierten Extinktionsfaktoren stammen aus Anpassungen von Meßkurven nach der Kinetik einer Folgereaktion A-B-C (Gleichung 2.9|8).

- Bei 281 K beobachtet man ausschließlich den Zerfall des Enol-Triplettzustandes  $^3\text{E}^*$ . Der Keto-Triplettzustand  $^3\text{K}^*$  zerfällt bei dieser Temperatur innerhalb der Lebensdauer des Anregungsblitzes. Für den Zerfall des Enol-Grundzustandes ist der Interkombinationsübergang  $^3\text{E}^* \rightarrow ^1\text{E}$  der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Eine meßbare  $^1\text{E}$ -Konzentration kann sich deshalb nicht aufbauen. Das zugehörige Spektrum zeigt Abbildung 2.5|15.
- Bei 220 K wurden die einander überlappenden Transientenspektren des  $^3\text{E}^*$ - und des  $^1\text{E}$ -Zustandes zusammen ermittelt. Man erhält die beiden Spektren aus der Auswertung der Abklingkurven nach der Kinetik einer Folgereaktion  $\text{A} \rightarrow \text{B} \rightarrow \text{C}$  (Gleichung 2.9|8). Sie sind in Abbildung 2.6|16 dargestellt. Bei tieferen Temperaturen verringert sich die Zerfallsgeschwindigkeit des  $^1\text{E}$ -Zustandes so stark, daß er zusammen mit dem  $^3\text{E}^*$ -Zustand beobachtbar wird und sich bei 220 K das in Abbildung 2.6|16 dargestellte Transientenspektrum ergibt.

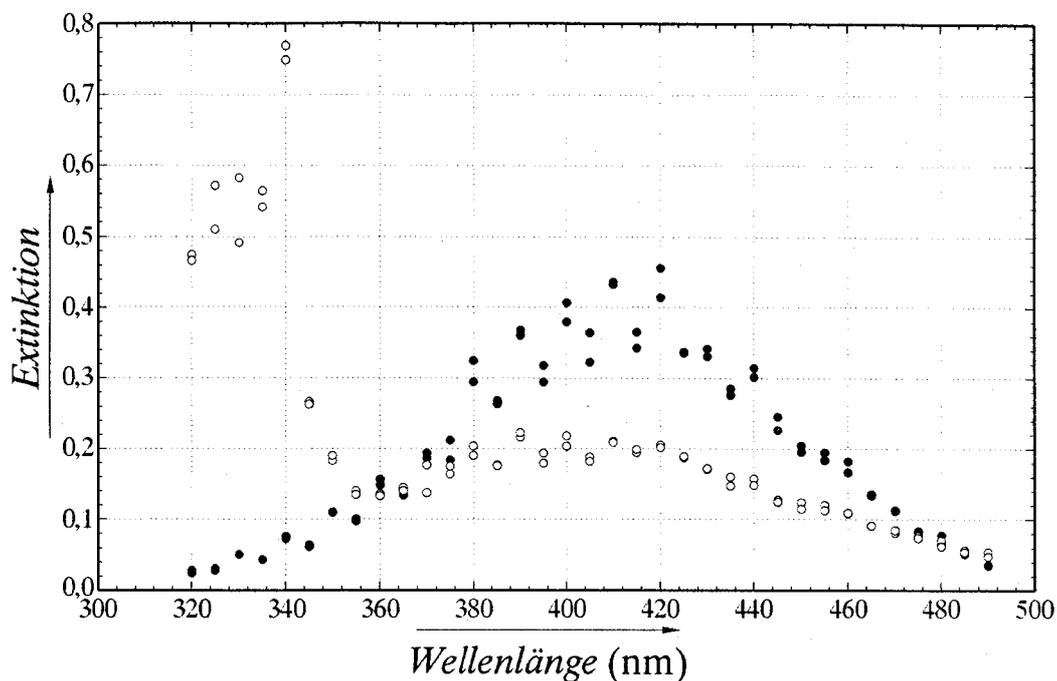


Abbildung 2.7: Das Transientenspektrum des  $^3K^*$ - ( $\circ$ ) und des  $^1E$ -Zustandes ( $\bullet$ ) von DMTD in 2,3-Dimethylpentan bei 98 K. Aufgetragen sind die normierten Extinktionsfaktoren für den  $^1E$ -Zustand, für den  $^3K^*$ -Zustand sind die normierten Mittelwerte der Extinktionen, die zwischen 150 ns und 500 ns nach Laseranregung vorliegen, aufgetragen.

- Der Keto-Triplettzustand von DMTD wird ab 142 K beobachtbar. Das in Abbildung 2.7|17 (Kreise) dargestellte Spektrum wurde bei 98 K aufgenommen. Für dieselbe Temperatur ist zusätzlich das Spektrum des Enol-Grundzustandes (ausgefüllte Kreise) gezeigt, der bei 98 K mit einer Lebensdauer von 1 ms der langlebigste Transient ist und der monoexponentiell zerfällt. Im Vergleich zu 220 K (siehe Abbildung 2.6|16) ist das  $^1E$ -Spektrum bei 98 K um 5 bis 10 nm rotverschoben.

## 2.3 Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten

Untersucht wurde die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante  $k_1$  (Enolisierung, Wasserstoffübertragung im elektronisch angeregten Zustand  ${}^3K^* \rightarrow {}^3E^*$ ) bei 330 nm, von  $k_2$  (Interkombinationsübergang  ${}^3E^* \rightarrow {}^1E$ ) bei 330 nm und  $k_3$  (Reketonisierung, Wasserstoffübertragung im Grundzustand  ${}^1E \rightarrow {}^1K$ ) bei 430 nm in 3-Methylpentan, 2,3-Dimethylpentan und IB/CP/MCP. Dabei wurden Messungen zu den Lösungsmitteln 3-Methylpentan und 2,3-Dimethylpentan zwischen 89 K und 281 K, und zu IB/CP/MCP zwischen 48 K und 281 K durchgeführt. Die Ergebnisse sind in den Arrheniusdiagrammen in den Abbildungen 2.10|22, 2.11|23 und 2.12|24 zusammengefaßt. Sie werden im folgenden für DMT und DMTD getrennt diskutiert. Die Ergebnisse in IB/CP/MCP werden in Abschnitt 2.3.3|24 besprochen.

### 2.3.1 Protoniertes 5,8-Dimethyl-1-tetralon (DMT)

Typische Messungen an DMT in 2,3-Dimethylpentan sind in der Abbildung 2.8|19 dargestellt. Eine monoexponentielle Anpassung mit den im Anhang angegebenen Parametern führt zu der durchgezogenen Kurve. Im kleinen Bild darunter ist jeweils die Differenz der optischen Dichten,  $\Delta OD$ , zwischen experimenteller und theoretischer Kurve aufgetragen.

Der schnelle, bei 330 nm beobachtete Zerfall, ist der Interkombinationsübergang  ${}^3E^* \rightarrow {}^1E$ . Die aus der Zerfallskurve berechnete Geschwindigkeitskonstante hat den Wert  $k_2^H = 6 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ . Die Aktivierungsenergie von  $k_2^H$  ist nahezu Null, wie dies häufig bei Interkombinationsübergängen zu beobachten ist. Unterhalb 112 K wird die Auswertung der Abklingkurven weniger genau, weil der Zerfall des Keto-Triplettzustandes ( ${}^3K^* \xrightarrow{k_1^H} {}^3E^*$ ) in diesem Temperaturbereich ähnliche Werte wie  $k_2^H$  annimmt. Die in dem Arrhenius-Diagramm für  $k_1^H$  angegebenen Werte wurden durch Anpassung der Folgereaktionskinetik  ${}^3K^* \xrightarrow{k_1^H} {}^3E^* \xrightarrow{k_2^H} {}^1E$  mit Gleichung 2.9|8 berechnet, wobei der  $k_2^H$ -Wert als fester Parameter vorgegeben wurde. Sein Zahlenwert wurde durch Extrapolation der gemessenen Werte oberhalb  $\approx 111$  K abgeschätzt. Oberhalb 111 K ist  $1/k_1^H \leq 50$  ns und deshalb mit der verwendeten Blitzlichtapparatur nicht mehr auflösbar.

Der bei 430 nm beobachtete Transient ist dem Zerfall  ${}^1E \rightarrow {}^1K$  zuzuordnen. Ab ca. 166 K unterscheidet sich seine Zerfallsrate von der Interkombinationsrate  ${}^3E^* \rightarrow {}^1E$  um einen Faktor 4, so daß diese beiden Zerfälle deutlich voneinander unterschieden werden können. Der Prozeß  ${}^1E \rightarrow {}^1K$ , bei dem das Proton der

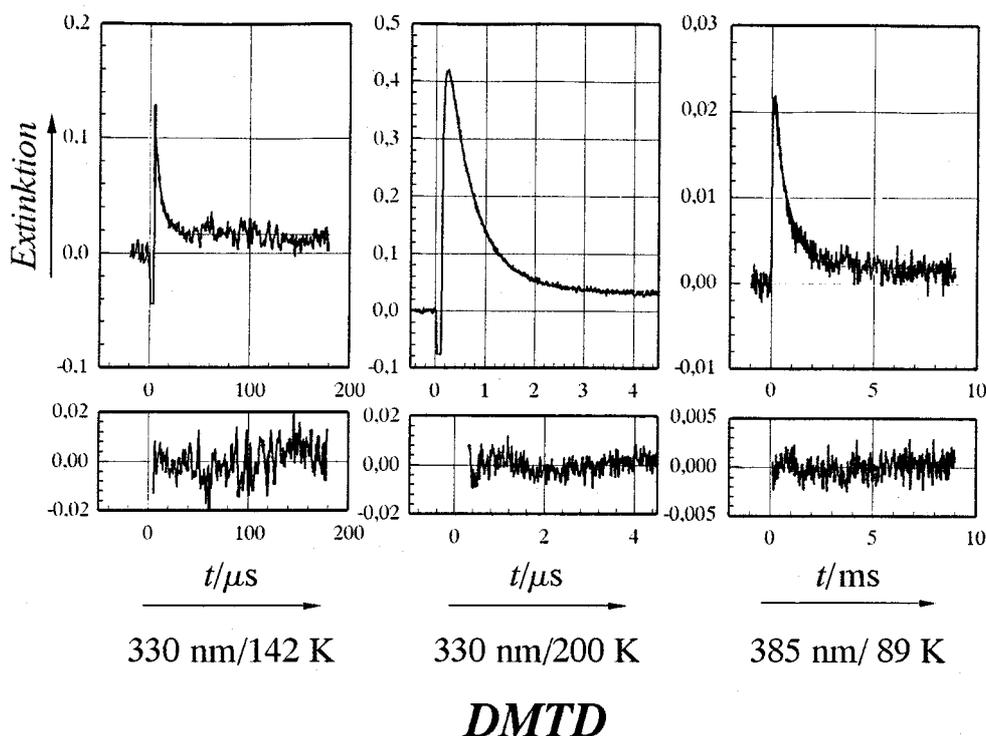


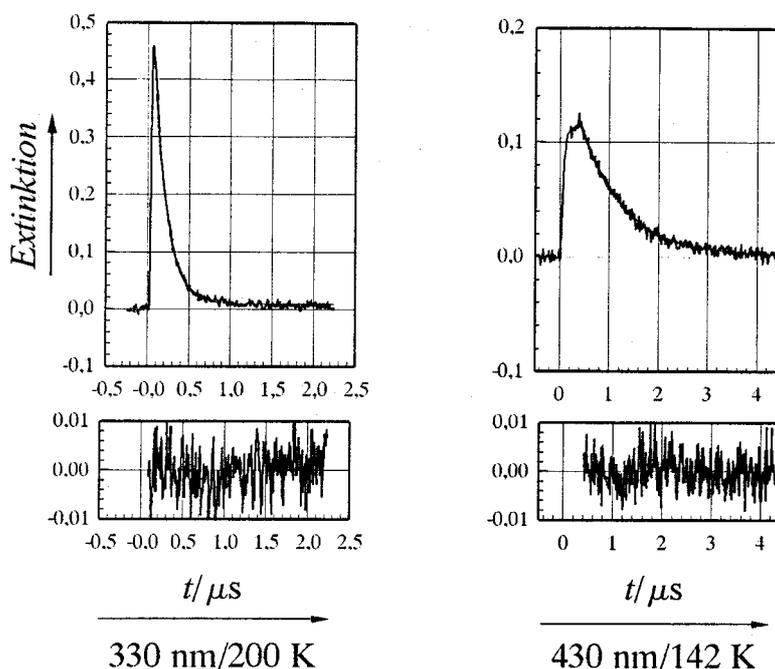
Abbildung 2.8: Monoexponentielle Anpassungen der kinetischen Gleichung 2.9|8 (durchgezogene Linien) an Extinktions-Zeit-Kurven (verrauschte Kurven) von DMT in 2,3-Dimethylpentan unter analogen Bedingungen wie in Abbildung 2.4|14. Die absolute Differenz zwischen berechneter und gemessener Kurve ist jeweils im kleinen Bild darunter angegeben. Parameter der Anpassung stehen im Anhang.

OH-Gruppe auf die Methylengruppe rückübertragen wird, ist im beobachtbaren Temperaturbereich nur schwach temperaturabhängig. Zusammen mit dem in Abschnitt 2.3.2|19 beschriebenen Isotopieeffekt weist dies nach Bell [Bell80] auf die Dominanz von Tunneleffekten hin.

### 2.3.2 Deuteriertes 5,8-Dimethyl-1-tetralon (DMTD)

Zum Nachweis von Isotopieeffekten wurden isotoopenreine Lösungen von DMT verwendet, zu dessen Synthese vollständig deuteriertes p-Xylol  $C_8D_{10}$  verwendet wurde (siehe Abschnitt 3|41). Deshalb sind neben den H-Atomen der beiden  $CH_3$ -Gruppen auch die beiden aromatischen H-Atome durch D-Atome ersetzt. Zur Untersuchung des Isotopieeffektes auf die Geschwindigkeitskonstanten wäre es natürlich ausreichend gewesen, lediglich die 8-Methylgruppe zu deuterieren.

Die Abbildung 2.9|20 zeigt typische Messungen an DMTD in 2,3-Dimethylpentan. Sie wurden bei 200 K bzw. 142 K und 330 nm bzw. 430 nm aufgenommen.



### DMT

Abbildung 2.9: Monoexponentielle Anpassungen der kinetischen Gleichung 2.9|8 (durchgezogene Linien) an Extinktions-Zeit-Kurven (verrauschte Kurven) von DMTD in 2,3-Dimethylpentan, unter analogen Bedingungen aufgenommen wie in Abbildung 2.4|14. Die absolute Differenz zwischen berechneter und gemessener Kurve ist jeweils im kleinen Bild darunter gezeigt. Parameter der Anpassung stehen im Anhang.

Die bei 330 nm detektierte Geschwindigkeitskonstante des Interkombinationsüberganges ist, wie im Falle von DMT, temperaturunabhängig, zeigt aber einen kleinen Isotopieeffekt, der, wie die dazugehörigen Geschwindigkeitskonstanten, kaum von der Temperatur abhängt.

Die Geschwindigkeitskonstante  $k_1^D$  der Photoenolisierung, die sich beim deuterierten Derivat bei 330 nm im Temperaturintervall 142 K bis 92 K gut beobachten läßt, ist schwach temperaturabhängig und nimmt von  $k_1^D(142\text{ K}) = 3 \cdot 10^5\text{ s}^{-1}$  auf  $k_1^D(92\text{ K}) = 1 \cdot 10^4\text{ s}^{-1}$  ab. Obwohl die Bestimmung von  $k_2^H$  (unterhalb von 112 K) wegen des bei DMT etwa gleich schnellen Interkombinationsüberganges weniger genau ist als die Bestimmung von  $k_1^D$ , zeigt der Vergleich von DMT mit DMTD, daß der Isotopieeffekt des Wasserstofftransfers im angeregten Triplettzustand  $\Gamma_1 \approx 100$  beträgt. Die Kinetik der Photo-Enolisierung  ${}^3\text{K}^* \longrightarrow {}^3\text{E}^*$  wird also ebenfalls von Tunneleffekten bestimmt.

Die Reketonisierung ( ${}^1\text{E} \xrightarrow{k_3^D} {}^1\text{K}$ ) läßt sich über den weiten Temperaturbereich von 230 K bis 89 K verfolgen. Die Arrhenius-Auftragung von  $k_3^D$  zeigt offensichtlich keinen linearen Verlauf, und  $k_3^D$  wird unterhalb  $\approx 150$  K nahezu temperaturunabhängig. Der Isotopieeffekt  $\Gamma_3 = (k_3^H)/(k_3^D)$  wächst dabei von  $\Gamma_3(166 \text{ K}) \approx 100$  auf  $\Gamma_3(92 \text{ K}) \approx 500$ . Auch die Reketonisierung zeigt also deutlich alle Merkmale einer Reaktion, die sich nicht mehr klassisch beschreiben läßt, sondern von Tunnelprozessen dominiert wird, wobei auch die Zunahme von  $k_3^D(90 \text{ K}) \approx 10^3 \text{ s}^{-1}$  auf  $k_3^D(230 \text{ K}) \approx 10^6 \text{ s}^{-1}$  auf thermisch aktivierte Tunnelprozesse zurückzuführen ist.

Die „Lücke“ in der Arrhenius-Auftragung von  $k_3^D$  zwischen 150 K und 140 K in 2,3-Dimethylpentan und zwischen 155 K und 135 K in 3-Methylpentan ist auf die Überlagerung der Reketonisierung durch die bereits erwähnte viskositäts- und konzentrationsabhängige Komplexbildungsreaktion (eine ausführliche Diskussion erfolgt in Kapitel 2.4|26) zurückzuführen, die eine Auswertung in diesen Temperaturbereichen unmöglich macht. Sie stört aber nicht die Bestimmung von  $k_1^D$  und  $k_2^D$ , da der Komplex nur in dem zur Messung von  $k_3^D$  nötigen Wellenlängenbereich stark absorbiert.

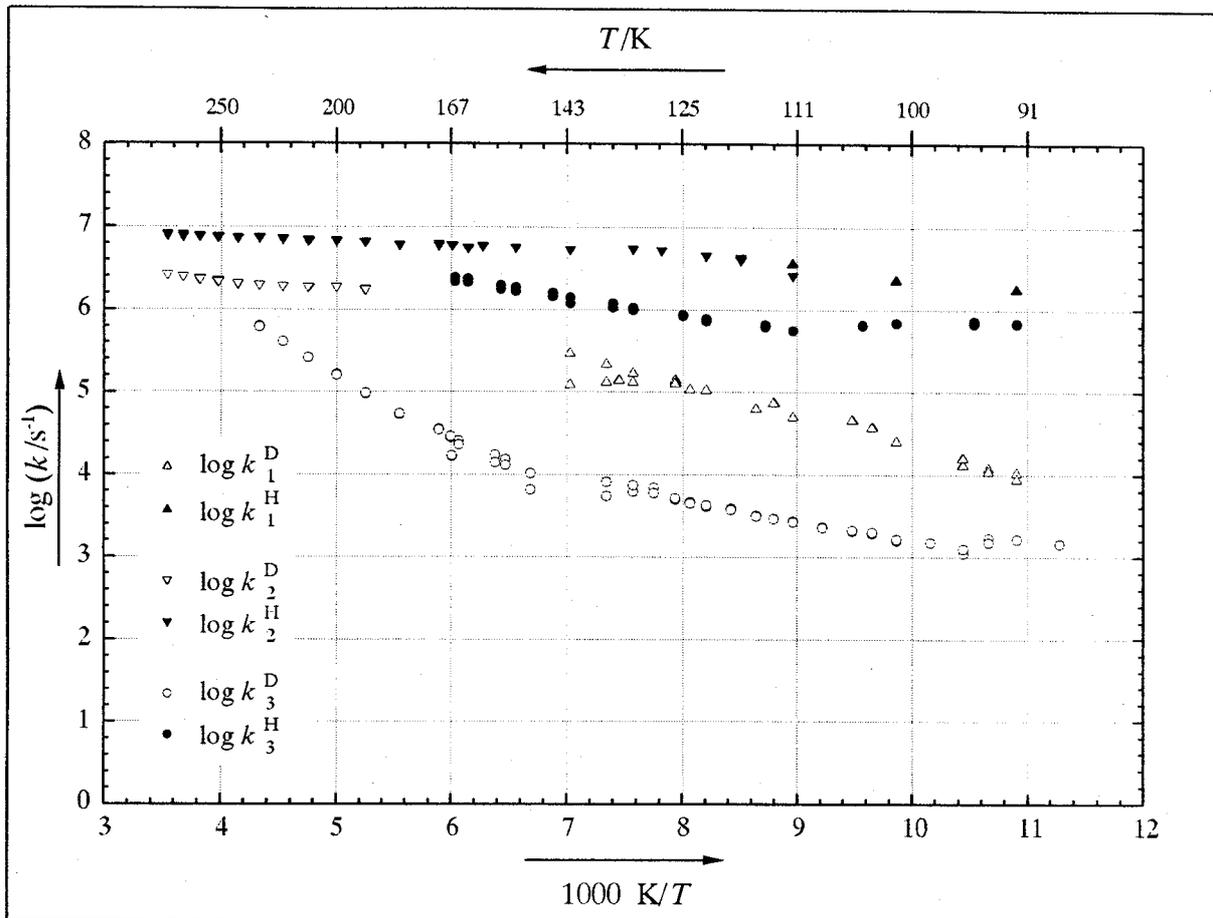


Abbildung 2.10: Arrheniusdiagramm von DMT und DMTD in 2,3-Dimethylpentan. Die aufgetragenen Geschwindigkeitskonstanten stammen aus monoexponentiellen Anpassungen zu Messungen, wie sie Abbildung 2.4|14 zeigt. Lediglich die Werte für  $k_1^H$  stammen aus der Anpassung einer Folgereaktion A-B-C, wobei der Wert für die Geschwindigkeitskonstante  $k_2^H$  und die Extinktionsfaktoren der beiden Transienten als feste Parameter vorgegeben wurden (siehe Text).

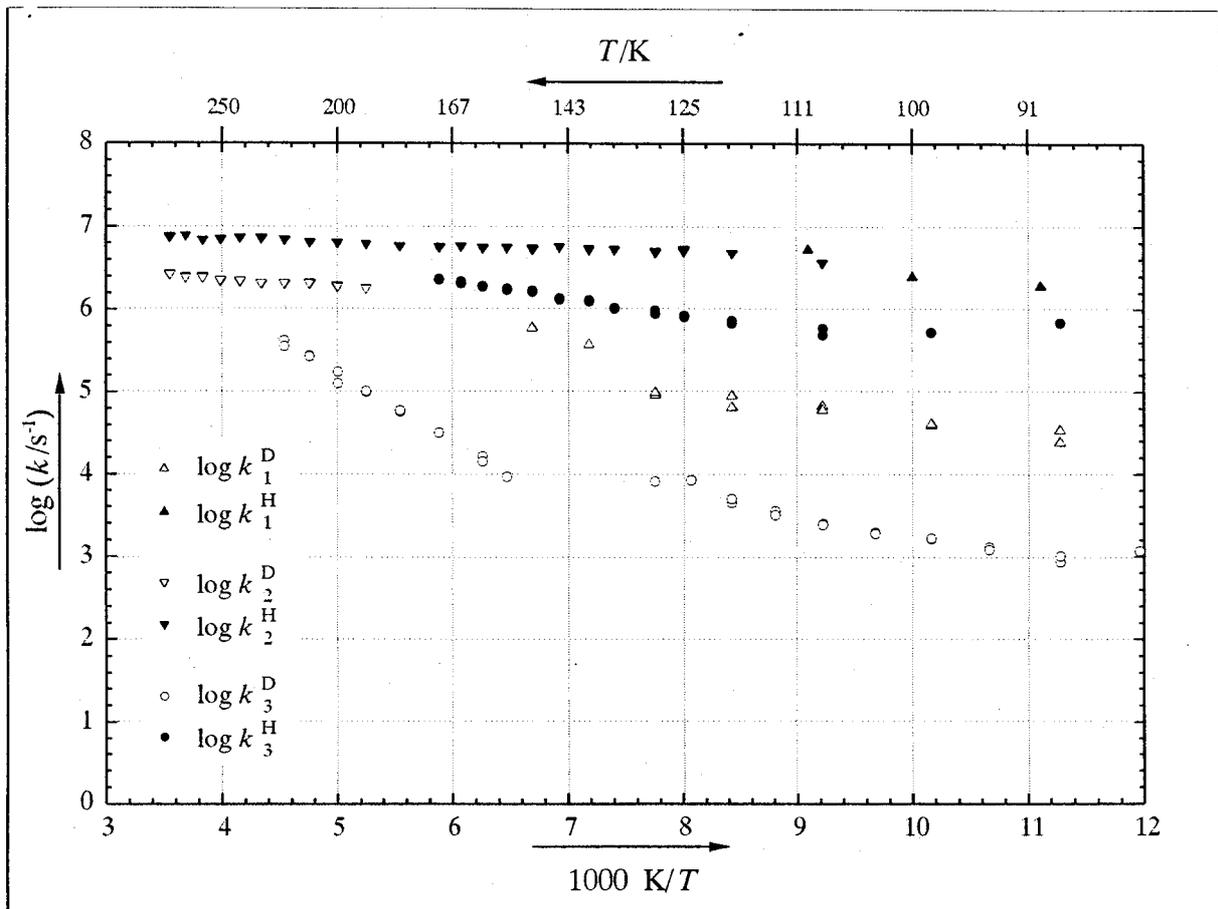


Abbildung 2.11: Arrhenius-Diagramm von DMT und DMTD in 3-Methylpentan. Die aufgetragenen Geschwindigkeitskonstanten stammen aus monoexponentiellen Anpassungen zu Messungen, wie sie Abbildung 2.4|14 zeigt. Lediglich die Werte für  $k_1^H$  stammen aus der Anpassung einer Folgereaktion A-B-C, wobei der Wert für die Geschwindigkeitskonstante  $k_2^H$  und die Extinktionsfaktoren der beiden Transienten als feste Parameter vorgegeben wurden (siehe Text).

### 2.3.3 Messungen in IB/CP/MCP

Die in den Abschnitten 2.3.1|18 und 2.3.2|19 für 2,3-Dimethylpentan und 3-Methylpentan diskutierten Meßergebnisse werden durch die Meßergebnisse in IB/CP/MCP, die in dem Arrheniusdiagramm 2.12|24 abgebildet sind, grundsätzlich bestätigt.

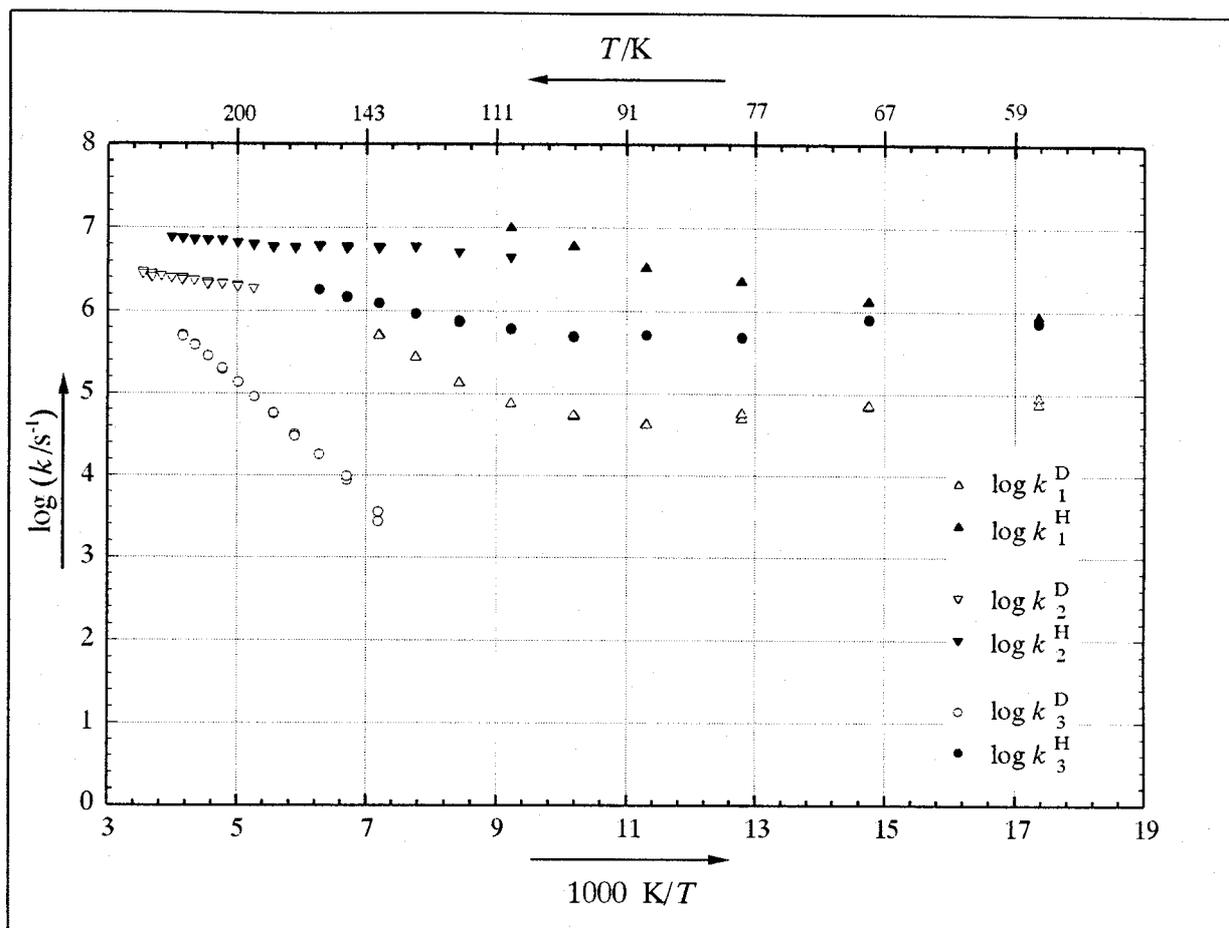


Abbildung 2.12: Arrheniusdiagramm von DMT und DMTD in IB/CP/MCP. Die aufgetragenen Geschwindigkeitskonstanten stammen aus monoexponentiellen Anpassungen von Messungen, wie sie Abbildung 2.4|14 zeigt. Lediglich die Werte für  $k_1^H$  stammen aus der Anpassung einer Folgereaktion A-B-C, wobei der Wert für die Geschwindigkeitskonstante  $k_2^H$  und die Extinktionsfaktoren der beiden Transienten als feste Parameter vorgegeben wurden.  $k_3^D$  ist ab  $\approx 140$  K nicht mehr bestimmbar, da die Komplexbildung ab hier die Rektonisierung dominiert.

Die Messungen in diesem Lösungsmittelgemisch erschienen deshalb interessant, weil IB/CP/MCP weniger viskos ist als 2,3-Dimethylpentan und 3-Methylpentan und tiefer abgekühlt werden kann. Erst bei tiefen Temperaturen erstarrt es glasartig ohne zu kristallisieren, wobei das Glas unterhalb 30 K spontan springt. Die

tiefste erreichbare Temperatur hängt dabei auch von der Küvettenform und der Abkühlungsgeschwindigkeit ab. Es bestand also die Hoffnung, den temperaturunabhängigen Abschnitt im Arrheniusdiagramm von  $k_1^D$ ,  $k_3^D$  und  $k_3^H$  zu noch tieferen Temperaturen fortzusetzen, um Tunnelprozesse über einen sehr weiten Temperaturbereich verfolgen zu können. Diese Hoffnung hat sich leider nur teilweise erfüllt, da, bedingt durch die niedrigere Viskosität des Lösungsmittelgemisches, die auch in 2,3-Dimethylpentan und 3-Methylpentan auftretende Komplexbildung in IB/CP/MCP bereits ab  $\approx 140$  K die Reketonisierung dominiert, so daß  $k_3^D$  nicht mehr bestimmt werden kann.

Für die Bestimmung von  $k_3^H$  und  $k_1^D$  waren die Verhältnisse günstiger. Beide Geschwindigkeitskonstanten konnten bis 58 K hinab aus den Abklingkurven durch monoexponentielle Anpassungen bestimmt werden. Wegen der kürzeren Lebensdauer der DMT-Enolform kann auch in IB/CP/MCP die Komplexbildung nicht mit der direkten Reketonisierung  ${}^1\text{E} \rightarrow {}^1\text{K}$  konkurrieren. Die Beobachtung der Photo-Enolisierung von DMTD wird nicht beeinträchtigt, da der Komplex bei der zur Bestimmung von  $k_1^D$  verwendeten Meßwellenlänge von 330 nm nicht absorbiert.

## 2.4 Einfluß des Mediums auf die Reketonisierung

### 2.4.1 Bildung intermolekularer Wasserstoffbrücken

Es ist bekannt, daß die stabilste Form aromatischer Hydroxyverbindungen— z.B. Phenol—eine ebene Konfiguration ist, in der der Drehwinkel um die CO-Bindung  $0^\circ$  oder  $180^\circ$  beträgt. Nur bei diesen Winkeln ist die stabilisierende Wechselwirkung zwischen den freien Elektronenpaaren des Sauerstoffs und den aromatischen  $\pi$ -Elektronen maximal (vgl. hierzu die Übersichten in [Kara70] und [Lowe68]). Für Phenol ergibt sich daraus ein symmetrisches Doppelminimumpotential, dessen Minima in der Gasphase durch eine Barriere von  $13.8 \text{ kJ/mol}$  (Drehwinkel  $90^\circ$ ) getrennt sind [Fore66].

Als Ursache für die langsame Reketonisierung  ${}^1\text{E} \rightarrow {}^1\text{K}$  in polaren Medien wurde daher ein vorgelagertes Gleichgewicht angenommen [Grel83]. Danach stehen in der Enolform zwei Rotamere, I und II, mit unterschiedlichen Stabilisierungsenergien  $E_I$  und  $E_{II}$  miteinander im Gleichgewicht (Gleichgewichtskonstante  $K = [\text{II}]/[\text{I}]$ ), wie in Abbildung 2.13|26 gezeigt. Eine Rückwanderung des H-Atoms von der Hydroxyl- zur Methylengruppe (Geschwindigkeitskonstante  $k_3$ ) kann dabei nur von Rotamer II aus stattfinden.

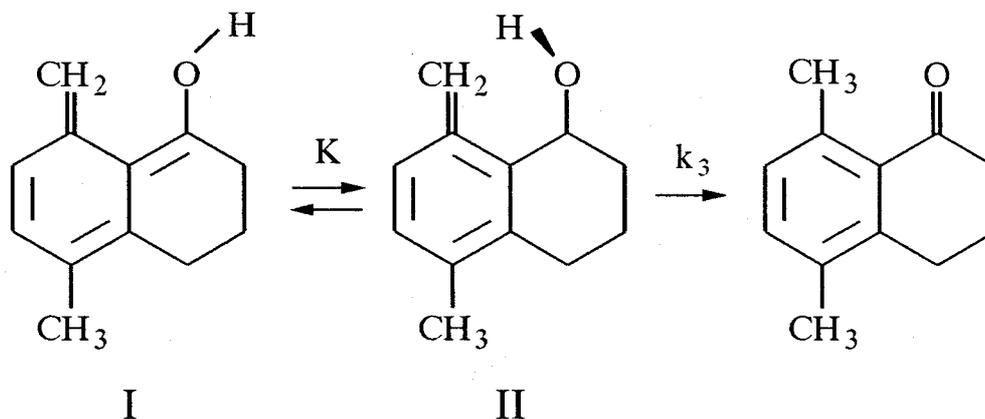


Abbildung 2.13: Das der Reketonisierung vorgelagerte Gleichgewicht zwischen den beiden Rotameren I und II des Enol-Grundzustandes.

Für die beobachtete Geschwindigkeitskonstante der Reketonisierung ergibt sich daraus

$$\theta = K \cdot k_3. \quad (2.11)$$

Wenn für die Stabilisierungsenergien der beiden Rotamere die Ungleichung

$$E_I > E_{II} \quad (2.12)$$

gilt, wird  $\theta$  mit sinkender Temperatur kleiner, weil sich das Rotamerengleichgewicht in Richtung Rotamer I verschiebt, von dem aus die Rückübertragung des Wasserstoffatoms nicht stattfinden kann. Die Temperaturabhängigkeit von  $K$  wird dabei durch die Energiedifferenz

$$\Delta E = E_I - E_{II} \quad (2.13)$$

bestimmt. Als möglichen Grund für die größere Stabilität von Rotamer I kann man sich vorstellen, daß in Rotamer I die OH-Gruppe in der Molekülebene liegen kann, in Rotamer II aus sterischen Gründen aber nicht.

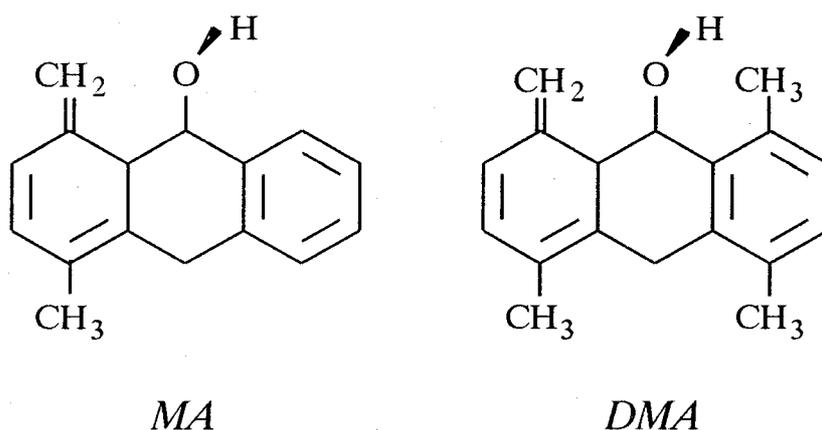


Abbildung 2.14: Die Enol-Formen der Anthron-Derivate MA und DMA.

Gestützt wird die Rotamerenhypothese durch die Beobachtung, daß die Reketonisierung der Enol-Zustände der Anthron-Derivate 5,8-Dimethyl-4a,10-dihydro-9aH-anthracen-9-on (abgekürzt mit MA) und 1,4,5,8-Tetramethyl-4a,10-dihydro-9aH-anthracen-9-on (abgekürzt mit DMA) (siehe Abbildung 2.14|27) in EPA bei tiefen Temperaturen im Vergleich zu DMT um Größenordnungen schneller verläuft ([Eych83], [Baro85]). So beträgt beispielsweise bei 125 K das Verhältnis  $\theta_{DMT} : \theta_{MA} : \theta_{DMA} \approx 1 : 10^4 : 10^7$ .

Als Ursache für diese drastische Zunahme der Geschwindigkeit der Rückübertragung des H-Atoms wurde deshalb angenommen, daß bereits im Falle des MA durch den anellierten, unsubstituierten Benzolring die OH-Gruppe auch in Rotamer I nicht mehr in der Molekülebene liegen kann, wodurch  $\Delta E_{MA} < \Delta E_{DMT}$  wird

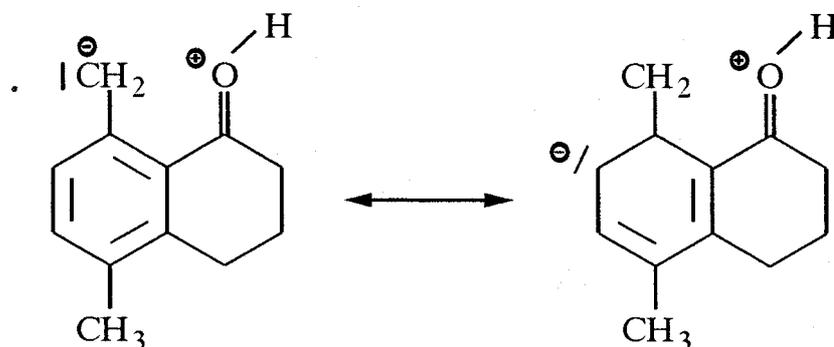


Abbildung 2.15: Polare Grenzstrukturen des Enol-Grundzustandes von DMT.

und deshalb das Gleichgewicht bei einer gegebenen Temperatur für MA weniger weit in Richtung des (nichtreaktiven) Rotamers I verschoben wird als im Falle des DMT. Bei der methylsubstituierten Verbindung DMA ist die sterische Hinderung nahezu symmetrisch, d.h.  $\Delta E_{DMA} \approx 0$  kJ/mol; die Gleichgewichtskonstante  $K$  wird temperaturunabhängig und  $\theta_{DMA}(T) \approx K \cdot k_3(T)$ .

Die größere Stabilisierung des Rotameren I kann auf elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen gelösten und Lösungsmittelmolekülen beruhen, wobei polare Grenzstrukturen des Rotameren I (Abbildung 2.15|28) in polarer Lösungsumgebung stabilisiert werden, während die Rotamerenform II vermutlich weniger polaren Charakter hat und daher eine geringere Stabilisierung erfährt. Oder aber die Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen der OH-Gruppe und dem Lösungsmittel stabilisiert Rotamer I besser als Rotamer II.

Da die vorliegende Arbeit zeigt, daß die Reketonisierung in unpolaren Lösungsmitteln um Größenordnungen schneller verläuft als in polaren, lag es nahe zu untersuchen, ob der Zusatz kleiner Mengen von Wasserstoffbrückenbildnern zu einer unpolaren Lösung von DMTD die Reketonisierung verlangsamt, oder ob sich erst die Dielektrizitätskonstante des Mediums ändern muß, um diesen Effekt hervorzurufen. Dazu wurden Messungen mit DMTD-Lösungen in 3-Methylpentan unter Zusatz von  $6 \cdot 10^{-4}$  bis  $2 \cdot 10^{-2}$  mol/l Diethylether zwischen 140 K und 120 K durchgeführt. Die Bereitung der Proben ist im experimentellen Teil 3|41 beschrieben, die erhaltenen Meßkurven zeigt Abbildung 2.16|29.

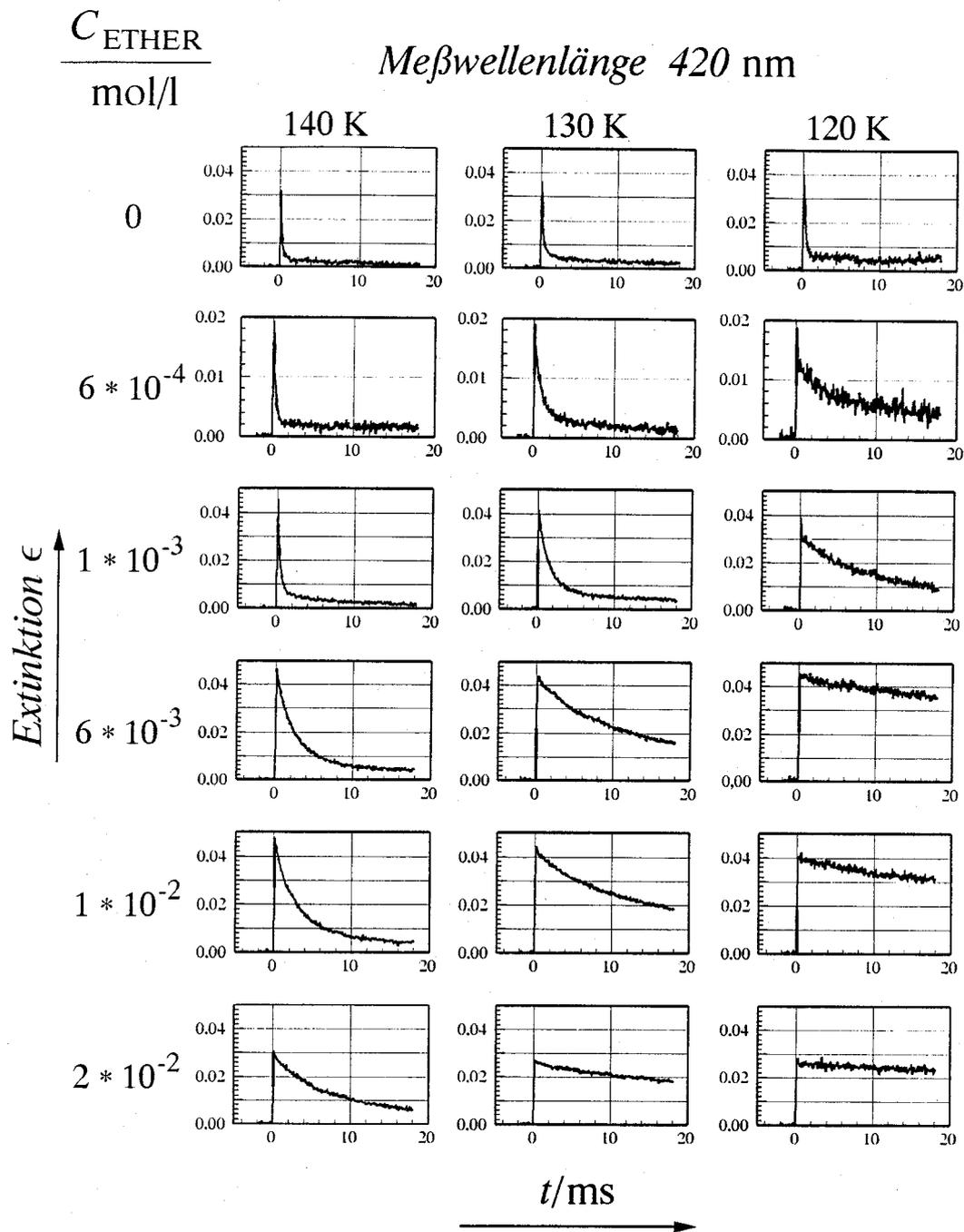


Abbildung 2.16: Extinktions-Zeit-Kurven einer  $3 \cdot 10^{-5}$  molaren Lösung von DMTD in 2,3-Dimethylpentan unter Zusatz verschiedener Diethylether-Konzentrationen, die auf der linken Seite angegeben sind. Die Meßwellenlänge beträgt 420 nm, detektiert wurde im Millisekundenbereich, und die Meßtemperaturen betragen in den drei Spalten jeweils 140 K, 130 K und 120 K.

Die Meßwellenlänge betrug 420 nm, sie liegt also im Absorptionsmaximum des  $^1\text{E}$ -Zustandes. Bereits bei einer Etherkonzentration von  $6 \cdot 10^{-4}$  mol/l (2. Reihe in Abbildung 2.16|29) wird deutlich, daß neben dem „normalen“ Enol-Zerfall (gut sichtbar als „Spitze“ in der Abklingkurve 2. Reihe, 3. Spalte,  $T = 120$  K) ein zweiter Transient mit längerer, temperaturabhängiger Lebensdauer zu beobachten ist. Es ist daher anzunehmen (siehe Abbildung 2.17|30), daß mit der direkten Reketonisierung  $^1\text{E} \rightarrow ^1\text{K}$  die Bildung eines Wasserstoffbrücken-Komplexes zwischen Enol und Diethylether (D) konkurriert und daß die Reketonisierung aus diesem Komplex heraus langsamer verläuft als die des unverbrückten Enols.

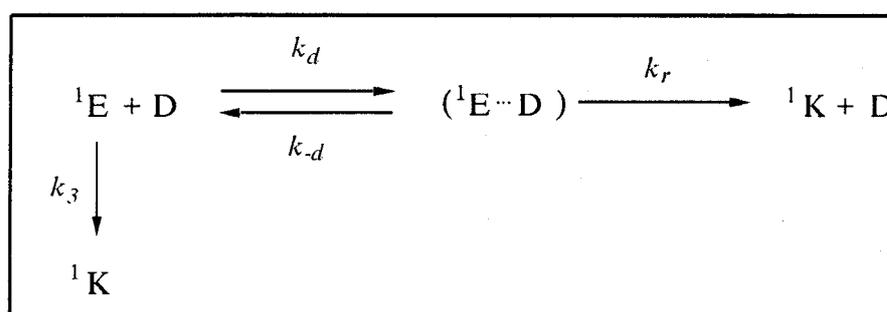


Abbildung 2.17: Mechanismus des  $^1\text{E} \rightarrow ^3\text{K}^*$ -Zerfalls in Gegenwart von Ethermolekülen (D).

Bei höheren Etherkonzentrationen (in Abbildung 2.16|29 ab  $6 \cdot 10^{-3}$  mol/l; siehe Reihe 4) dominieren Bildung und Zerfall des Wasserstoffbrücken-Komplexes die Kinetik der Abklingkurven, und die direkte Reketonisierung des unverbrückten Enols wird vollständig unterdrückt.

Der Mechanismus der Reketonisierung im Komplex ist kompliziert und muß noch genauer untersucht werden. Offenbar hängt die Komplexlebensdauer sowohl von der Temperatur ab (siehe z.B. Reihe 4), als auch bei einer gegebenen Temperatur von der Etherkonzentration (siehe z.B. Spalte 3). Die Abhängigkeit von der Etherkonzentration deutet darauf hin, daß nicht nur die Ausbildung einer Wasserstoffbrücke zwischen Enol und Ether, sondern auch die Polarität der nächsten Umgebung (eventuell Clusterbildung?) die Zerfallsgeschwindigkeit bestimmen.

### 2.4.2 Abhängigkeit der Reketonisierung von der Einwaagekonzentration

Bei der kinetischen Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der direkten Reketonisierung  ${}^1\text{E} \rightarrow {}^1\text{K}$  von DMTD in 3-Methylpentan stellte sich im Temperaturbereich 100 K bis 160 K heraus, daß die Kinetik der transienten Absorption von der DMTD-Einwaagekonzentration abhängt. Dies ist für die Meßwellenlänge 420 nm in den oberen fünf Reihen von Abbildung 2.18|34 gezeigt.

Die schnelle, direkte Reketonisierung ist in Abbildung 2.16|29 in der dritten Spalte (120 K) als „Spitze“ am besten zu erkennen. An diesen raschen Zerfall schließt sich eine langlebige (aber transiente) Absorption an, deren Quantenausbeute, bezogen auf die Signalamplitude bei  $t = 0$  s, mit wachsender Einwaagekonzentration deutlich zunimmt.

Basierend auf den mit den 3-Methylpentan/Diethylether-Mischungen (siehe 2.4.1|26) erhaltenen Ergebnissen ist anzunehmen, daß sich auch hier intermolekular eine Wasserstoffbrücke ausbildet, und zwar zwischen einem DMTD-Molekül in der Enolform und einem Molekül in der Ketoform, wie in Abbildung 2.19|35 dargestellt.

Die Reketonisierung der verbrückten Enolform ( ${}^1\text{E} \cdots {}^1\text{K}$ )  $\rightarrow 2 {}^1\text{K}$  verläuft dabei langsamer als die direkte Reketonisierung  ${}^1\text{E} \rightarrow {}^1\text{K}$ , weil zunächst die Wasserstoffbrücke des Komplexes gebrochen werden muß.

In Einklang mit dieser Annahme steht die Tatsache, daß die Quantenausbeute der Komplexbildung von der Viskosität des Lösungsmittels abhängt. Die unterste Reihe in Abbildung 2.18|34 zeigt Messungen in 2,3-Dimethylpentan, das bei tiefen Temperaturen wesentlich viskoser ist als 3-Methylpentan [Ruth92]. Bezüglich der Einwaagekonzentration sind diese Messungen mit der 4. Reihe in 3-Methylpentan vergleichbar. Bei 120 K (3. Spalte in Abbildung 2.18|34) ist das Verhältnis der Viskositäten  $\eta(2,3\text{-Dimethylpentan}) / \eta(3\text{-Methylpentan}) = 36$  und die Komplexausbeute in 2,3-Dimethylpentan drastisch kleiner, wie der Vergleich der Absorptionskurven in Spalte 3, Reihen 4 und 6 zeigt.

Es ist ferner zu erwarten, daß sich das Absorptionsspektrum des langsam zerfallenden Wasserstoffbrücken-Komplexes  ${}^1\text{E} \cdots {}^1\text{K}$  nicht sehr vom Spektrum der unverbrückten, zur Zeit  $t = 0$  s vorliegenden Enolform unterscheidet. Abbildung 2.20|35 zeigt die Auswertung von Abklingkurven, die bei 140 K mit der Einwaagekonzentration  $6.7 \cdot 10^{-4}$  mol/l bei verschiedenen Meßwellenlängen  $\lambda$  aufgenommen wurden.

In Abbildung 2.21|36 sind drei solcher Kurven wiedergegeben. Die Kreise in Abbildung 2.20|35 stellen die Signalthöhen bei  $t = 0$  s dar (und entsprechen damit

der Absorption von  ${}^1\text{E}$ ). Die ausgefüllten Kreise stellen die Signalhöhen nach  $t = 10$  ms dar, d. h. nach dem vollständigen Zerfall von  ${}^1\text{E}$ . Sie entsprechen damit der Absorption des Komplexes. Da bei 140 K auch der Komplex  ${}^1\text{E} \cdots {}^1\text{K}$  innerhalb von 10 ms schon merklich zerfallen ist, wurde zur Normierung der beiden Spektren angenommen, daß sie bei 420 nm einen isosbestischen Punkt haben. In der zweiten Reihe der Abbildung 2.21|36, die bei 130 K aufgenommen wurde, ist gezeigt, daß diese Annahme berechtigt ist.

Bei 130 K ist der Komplex nach 10 ms noch nicht merklich zerfallen. Dadurch wird der isosbestische Punkt bei 420 nm deutlich sichtbar. Es wäre folglich günstig, die Spektren von  ${}^1\text{E}$  und  ${}^1\text{E} \cdots {}^1\text{K}$  bei dieser Temperatur aufzunehmen. Jedoch würde das zu sehr langen Wartezeiten führen, damit der Komplex vor der nächsten Messung bei einer anderen Wellenlänge wieder vollständig rekonstruiert ist.

Wie man Abbildung 2.20|35 entnimmt, sind die Absorptionsspektren der beiden Transienten sehr ähnlich, d.h. die Komplexbildung führt zu einer Rotverschiebung von 6 bis 8 nm. Unklar ist, warum sich die auf die Bildung des Komplexes zurückzuführende Absorption erst nach relativ langer Zeit einstellt. Zum Beispiel ist bei 130 K und 460 nm als Meßwellenlänge (Abbildung 2.21|36) das Plateau der Absorptionskurve erst nach  $\approx 5$  ms erreicht, während der  ${}^1\text{E}$ -Zerfall bereits nach  $\approx 0.5$  ms beendet ist (siehe Abbildung 2.18|34, Reihe 1, Spalte 2). Nach der oben angenommenen Kinetik (siehe Abbildung 2.19|35) bildet sich aber der  ${}^1\text{E} \cdots {}^1\text{K}$ -Komplex innerhalb der Lebensdauer von  ${}^1\text{E}$ . Diese beiden Prozesse sind also unabhängig voneinander, wobei die  $\approx 5$  ms dauernde Einstellung der Endabsorption nicht der Bildung des Wasserstoffbrücken-Komplexes zugeordnet werden kann. Vielleicht handelt es sich um einen Relaxationsprozeß; auf jeden Fall ist die Einstellungsgeschwindigkeit des Prozesses aber temperaturabhängig, wie der Vergleich der beiden Reihen in Abbildung 2.21|36 zeigt. Bei den in Abschnitt 2.4.1|26 geschilderten Experimenten mit 3-Methylpentan/Diethylether-Mischungen beobachtet man diesen langsamen Prozeß nicht. Es wäre interessant, die hier geschilderte Abhängigkeit der Enol-Kinetik von der Einwaagekonzentration zusätzlich in Acetonitril als Lösungsmittel zu untersuchen, um festzustellen, ob in dem schlechteren Lösungsmittel 3-Methylpentan Clusterbildung die Ursache für das langsame Erreichen der Endabsorption ist. Voraussetzung wäre allerdings, daß die CN-Gruppe des Acetonitrils keine H-Brücken mit dem Enol bildet.

Im protischen Isotopomer DMT ist die Enol-Zerfallskinetik nicht von der Einwaagekonzentration (untersuchter Bereich  $\leq 6 \cdot 10^{-4}$  mol/l) abhängig. Wegen des Isotopieeffektes bei der Wasserstoffrückübertragung  ${}^1\text{E} \rightarrow {}^1\text{K}$  ist die Enol-Lebensdauer beim DMT im kritischen Temperaturbereich um mehr als zwei Größenordnungen kürzer als beim DMTD (siehe Abbildung 2.10|22). Offenbar kann in

diesem Fall die bimolekulare Komplexbildungsreaktion nicht meßbar mit dem direkten Zerfall konkurrieren.

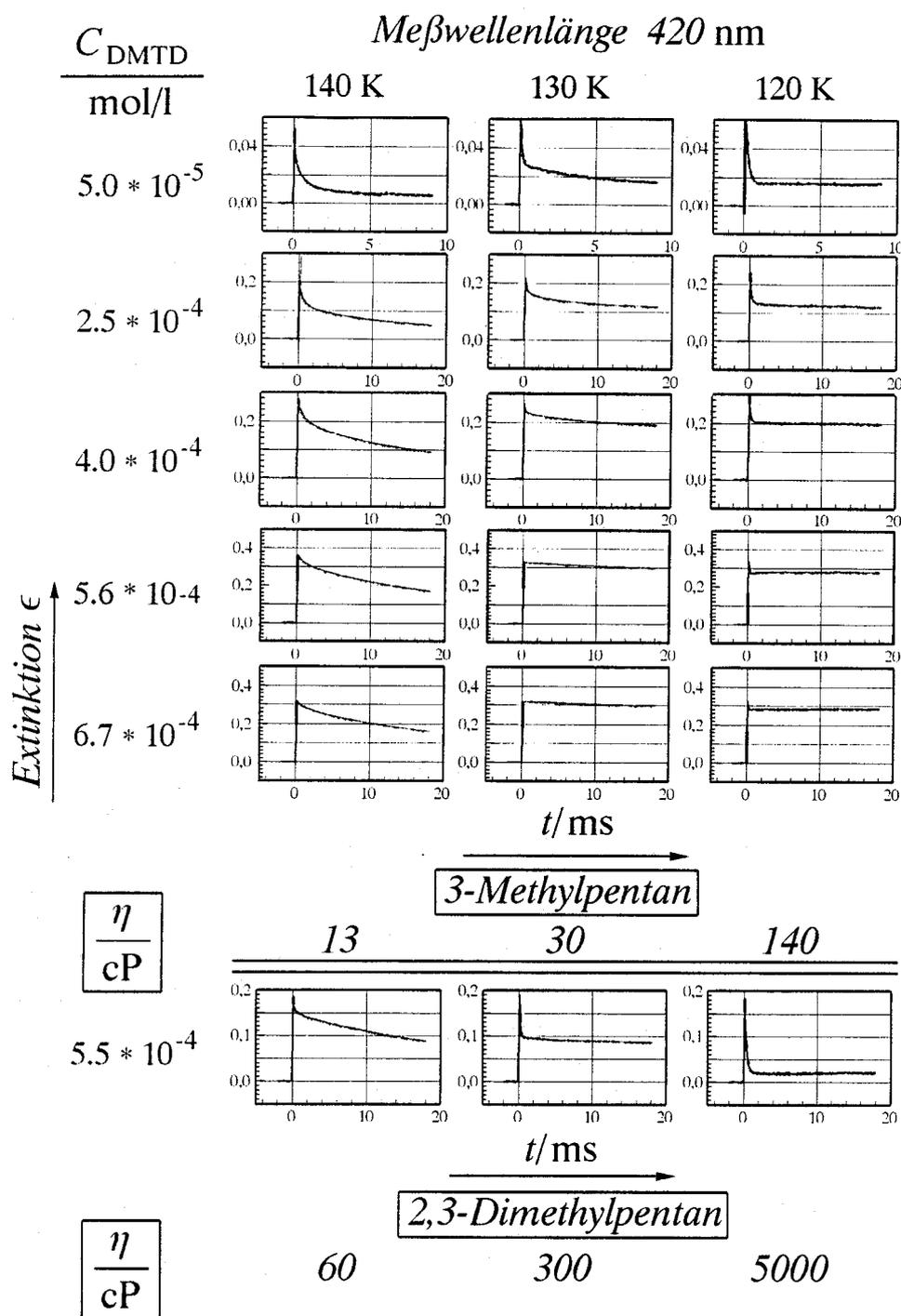


Abbildung 2.18: Extinktions-Zeit-Kurven von DMTD-Lösungen verschiedener Konzentration (jeweils auf der linken Seite angegeben) in 3-Methylpentan (oben) und 2,3-Dimethylpentan (unten). Detektiert wurde im Millisekundenbereich, die Meßwellenlänge betrug 420 nm. Für jede Spalte sind die Meßtemperaturen und die dazugehörigen Viskositäten (cP) der beiden Lösungsmittel angegeben.

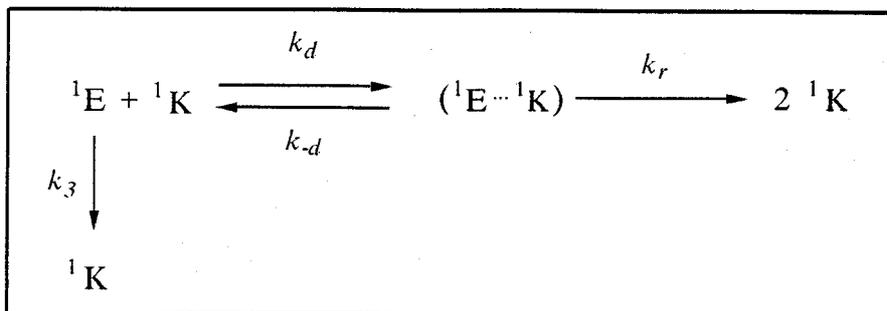


Abbildung 2.19: Mechanismus des  ${}^1\text{E} \rightarrow {}^1\text{K}$ -Zerfalls bei hohen Einwaagekonzentrationen.

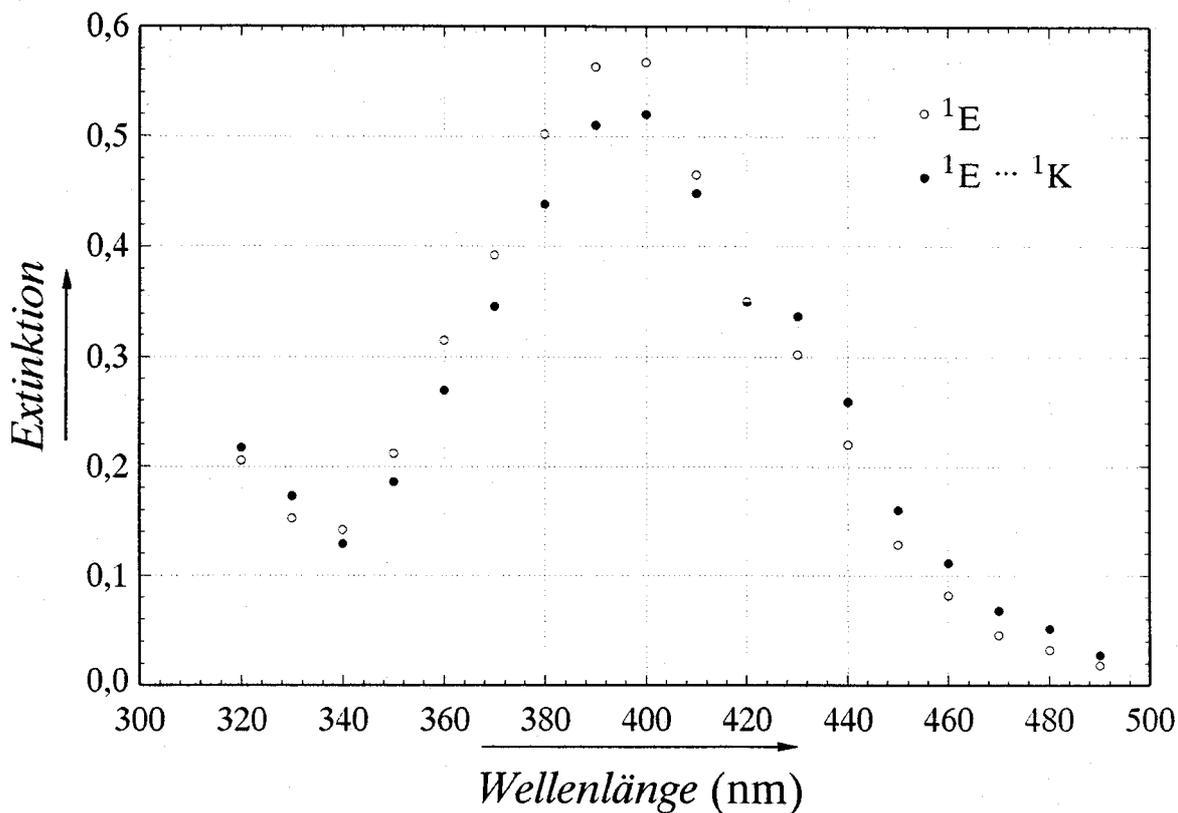


Abbildung 2.20: Das Transientspektrum des  ${}^1\text{E}$ -Zustandes ( $\circ$ ) und des Komplexes ( ${}^1\text{E} \cdots {}^1\text{K}$ ) ( $\bullet$ ) von DMTD in 3-Methylpentan bei 139 K. Die Einwaagekonzentration betrug  $7 \cdot 10^{-4}$  mol/l; beide Spektren sind auf den isosbestischen Punkt bei 420 nm normiert.

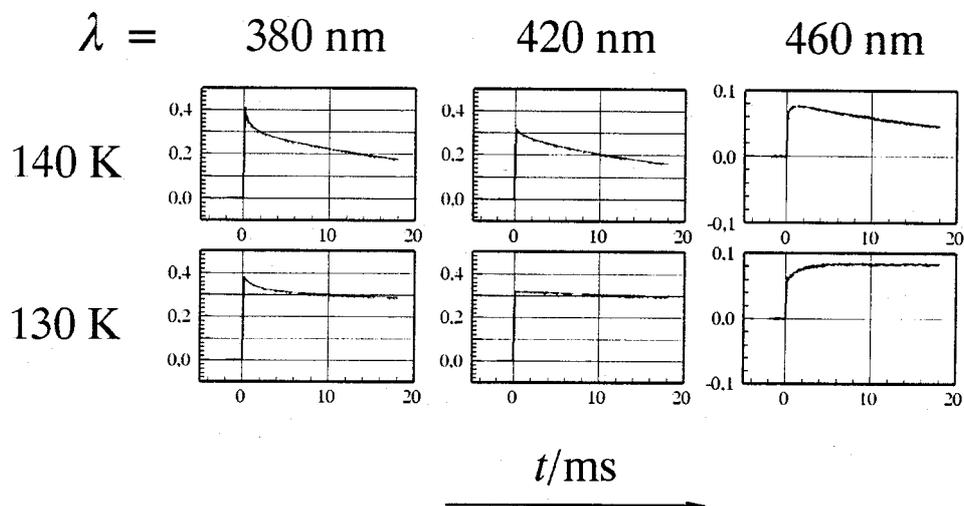


Abbildung 2.21: Extinktions-Zeit-Kurven einer  $6 \cdot 10^{-4}$  molaren Lösung von DMTD in 3-Methylpentan bei verschiedenen Meßwellenlängen  $\lambda$  und Meßtemperaturen. Gezeigt sind Beispiele von Abklingkurven, aus denen das  ${}^1\text{E}$ -Spektrum und das rotverschobene Spektrum des Komplexes  ${}^1\text{E} \cdots {}^1\text{K}$  von DMTD ermittelt wurden.

## 2.5 Vergleich der Meßergebnisse mit früher erzielten Ergebnissen

Besonders interessant ist ein Vergleich der in dieser Arbeit vorgestellten, in unpolaren Medien erhaltenen Meßergebnisse mit den in Abbildung 2.1|9 dargestellten, bereits bekannten Meßergebnissen in EPA [AlSo91a]. Die Geschwindigkeitskonstanten werden im folgenden getrennt diskutiert.

Betrachtet man zunächst die Geschwindigkeitskonstanten des Interkombinationsüberganges  $k_2$ , so zeigt sich, daß die Interkombination in unpolaren Medien einen kleinen Isotopieeffekt aufweist und gegenüber der Interkombination in EPA um etwa eine Größenordnung schneller wird. In EPA ist dieser Isotopieeffekt nicht auflösbar, da der Wert der Geschwindigkeitskonstanten  $k_2^H$  gegenüber  $k_2^D$  beim Wechsel vom unpolaren in ein polares Medium etwas stärker abnimmt, so daß hier beide Geschwindigkeitskonstanten gleiche Werte liefern. Die unterschiedlichen Meßergebnisse sind in Abbildung 2.22|38 einander gegenübergestellt.

Bei den Werten für die Geschwindigkeitskonstante der Photo-Enolisierung,  $k_1$ , zeigt sich, daß sie für DMTD in den in dieser Arbeit untersuchten unpolaren Lösungsmitteln um einen Faktor 4 bis 5 größer werden als in EPA, und auch die entsprechenden Werte für DMT vergrößern sich um den gleichen Faktor, wenn man, wie in Abschnitt 2.3.1|18, als Abschätzung die aus der Anpassung einer Folgereaktion A-B-C erhaltenen Werte für  $k_1^H$  annimmt. Die unterschiedlichen Meßergebnisse sind in Abbildung 2.23|39 einander gegenübergestellt.

Die Werte für die Geschwindigkeitskonstante der Reketonisierung,  $k_3$ , sind in unpolaren Lösungsmitteln wesentlich größer als in EPA. Der Unterschied der sich entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten in unpolaren und polaren Lösungsmitteln nimmt mit abnehmenden Temperaturen drastisch zu. Beispielsweise ist  $k_3^D$  im unpolaren Lösungsmittel bei ca. 250 K  $\approx$  100 mal größer, bei ca. 143 K aber bereits  $\approx$  40000 mal größer als in EPA (siehe Abbildung 2.24|40). Dieser Effekt ist aber nicht auf die intramolekulare Wasserstoffübertragung zurückzuführen, sondern auf die Ausbildung intermolekularer Wasserstoffbrücken zwischen  $^1E$  und dem protischen Lösungsmittel, die bereits in Abschnitt 2.4|26 ausführlich beschrieben wurden.

Da in unpolaren Lösungsmitteln diese Stabilisierung von  $^1E$  nicht auftreten kann, beobachtet man hier ausschließlich die Geschwindigkeitskonstante der Rückübertragung des Wasserstoffatoms, die überwiegend von Tunnelprozessen bestimmt wird. Wie jedoch in [Baro85] gezeigt wurde, ist es mit Hilfe eines einfachen quantenmechanischen Modells möglich, unter der Annahme der in Abschnitt 2.4|26 be-

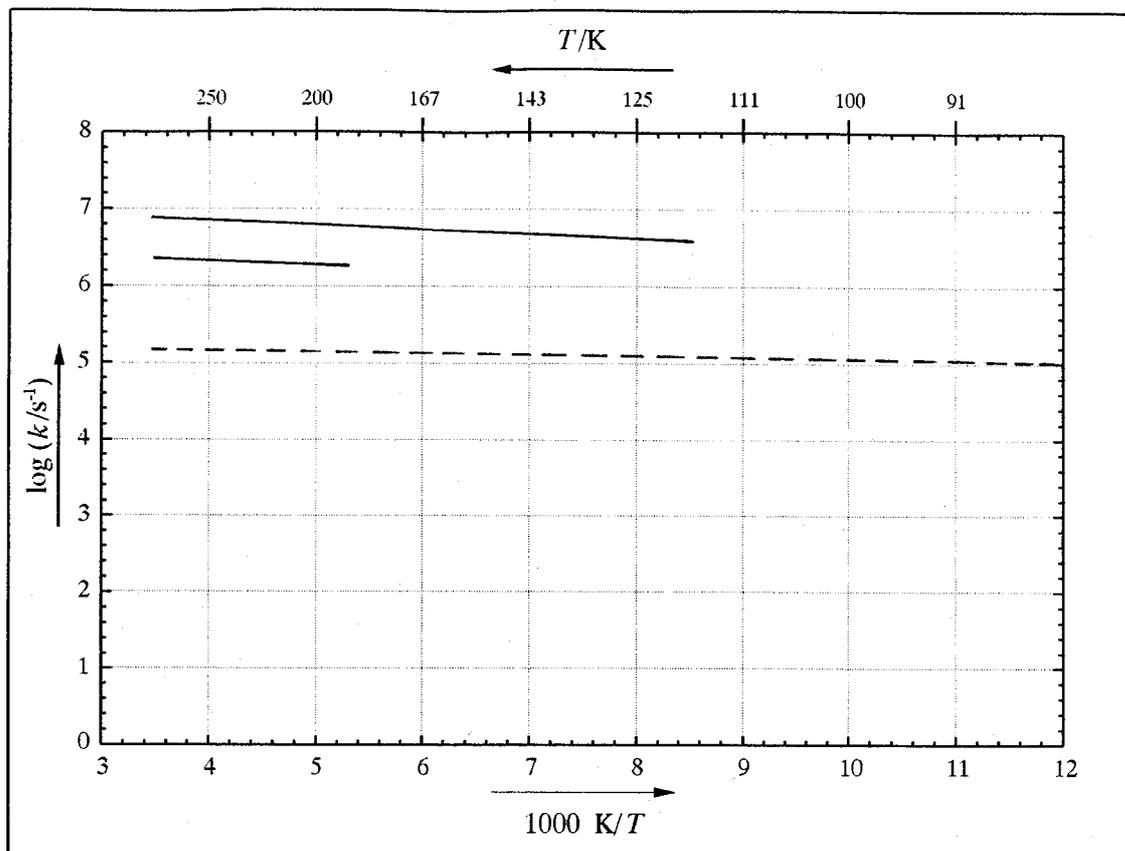


Abbildung 2.22: Zusammenstellung der unterschiedlichen Meßergebnisse für die Geschwindigkeitskonstanten des Interkombinationsüberganges  $k_2$  von DMT und DMTD in EPA (gestrichelte Linie) und in 2,3-Dimethylpentan (durchgezogene Linie). Der eingezeichnete Kurvenverlauf gibt dabei lediglich den Verlauf der Meßwerte wieder. Die Meßergebnisse für DMT und DMTD in EPA sind aus [AlSo91a] entnommen.

schriebenen Rotamerenhypothese Kurvenverläufe für DMT und DMTD in EPA im Arrheniusdiagramm zu berechnen, die von den in dieser Arbeit vorgestellten Meßergebnissen nur wenig abweichen. Die Autoren nehmen dazu als Energiedifferenz zwischen Rotamer I und Rotamer II von 20 kJ/mol an, was eine durchaus sinnvolle Abschätzung für die Stabilisierung von Rotamer I gegenüber Rotamer II durch Ausbildung intermolekularer H-Brücken ist. Die mit diesen Annahmen in [Baro85] für EPA berechneten Geschwindigkeitskonstanten  $k_3^H$  und  $k_3^D$  sind ca. 10 mal kleiner als in unpolaren Medien. Dieses Ergebnis stimmt mit der Beobachtung überein, daß sowohl  $k_1$  als auch  $k_2$  in polaren Lösungsmitteln ungefähr um eine Größenordnung kleiner sind als in unpolaren Lösungsmitteln. Lediglich bei der

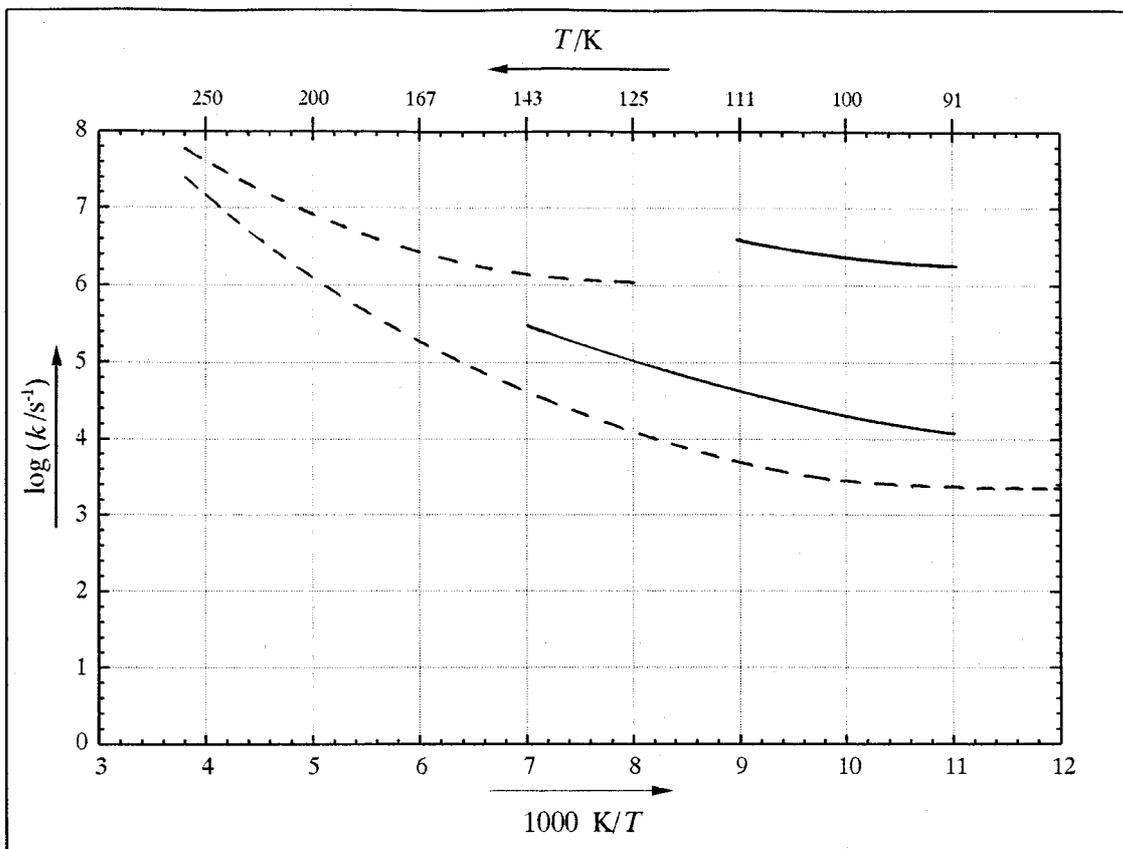


Abbildung 2.23: Zusammenstellung der unterschiedlichen Meßergebnisse für die Geschwindigkeitskonstante der Photo-Enolisierung  $k_1$  von DMT und DMTD in EPA (gestrichelte Linie) und in 2,3-Dimethylpentan (durchgezogene Linie). Der eingezeichnete Kurvenverlauf gibt dabei lediglich den Verlauf der Meßwerte wieder. Die Meßergebnisse für DMT und DMTD in EPA sind aus [AlSo91a] entnommen.

Geschwindigkeitskonstanten  $k_3$  weichen die in polaren und unpolaren Lösungsmitteln erhaltenen Werte drastisch voneinander ab, da wegen des vorgelagerten Rotamerengleichgewichtes im polaren Lösungsmittel EPA  $\theta = K \cdot k_3$  (vgl. dazu Abbildung 2.13|26). In unpolaren Lösungsmitteln wird dagegen Rotamer I wegen fehlender Wasserstoffbrückenbindungen zum Lösungsmittel gegenüber Rotamer II nicht stabilisiert, was zu  $\theta \approx k_3$  führt.

Mit der Annahme eines der Reketonisierung vorgelagerten Gleichgewichtes zwischen zwei Rotameren des  $^1E$ -Zustandes, die in Gegenwart von H-Brückenbildnern unterschiedlich stabilisiert werden und damit die Kinetik der Rückübertragung des Wasserstoffatoms unter Rückbildung des  $^1K$ -Zustandes entscheidend beeinflussen, lassen sich also nicht nur die in dieser Arbeit vorgestellten Meßergebnisse zwang-

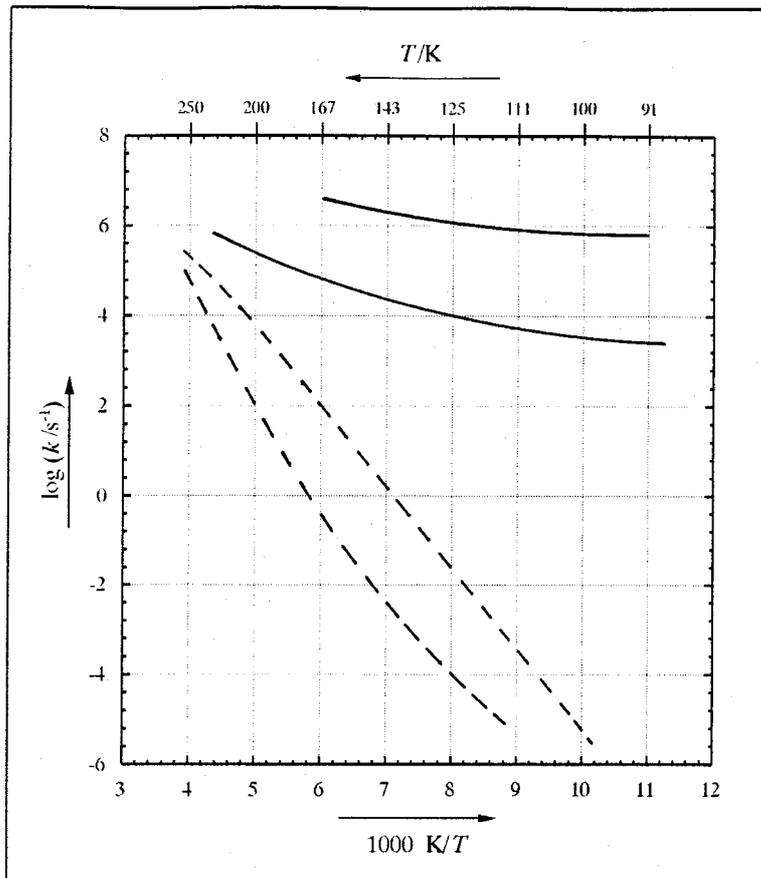


Abbildung 2.24: Zusammenstellung der unterschiedlichen Meßergebnisse für die Geschwindigkeitskonstante der Reketonisierung  $k_3$  von DMT und DMTD in EPA (gestrichelte Linie) und in 2,3-Dimethylpentan (durchgezogene Linie). Der eingezeichnete Kurvenverlauf gibt dabei lediglich den Verlauf der Meßwerte wieder. Die Meßergebnisse für DMT und DMTD in EPA sind aus [Eych86] entnommen.

los interpretieren, sondern auch die früheren Meßergebnisse in EPA ([Grel83], [Baro85], [Eych86], [AlSo91a]) gut verstehen und mit den hier vorgestellten Ergebnissen zu einem konsistenten Gesamtbild vervollständigen. Die oben diskutierten Vergleiche zeigen dabei, daß die Tunnelprozesse bei der hier untersuchten Wasserstoffübertragung nur eine geringe Abhängigkeit von der Polarität des Lösungsmittels zeigen, während sie von der Viskosität des Lösungsmittels unabhängig sind, da die erhaltenen Werte für die Geschwindigkeitskonstanten in 2,3-Dimethylpentan, 3-Methylpentan und IB/CP/MCP im Rahmen der Meßgenauigkeit übereinstimmen.

# Kapitel 3

## Experimenteller Teil

### 3.1 Meßapparatur

Die Grundzustands-Absorptionsspektren bei photostationären Belichtungen und für Kontrollmessungen zur Bestimmung der optischen Dichte vor und nach den Blitzexperimenten wurden mit einem Perkin-Elmer 320 UV-/VIS-Spektralphotometer durchgeführt.

Alle zeitaufgelösten Absorptions- und Emissionsmessungen zur Kinetik der einzelnen Transienten erfolgten an einer Nanosekunden-Absorptionsapparatur. Eine detaillierte Beschreibung dieser Apparatur befindet sich in [AlSo91a]. Hier sollen daher nur die wesentlichen Komponenten dieser Versuchsanordnung erläutert werden:

Die Absorptionsapparatur ermöglicht die Bestimmung von Lebensdauern zwischen 100 ns und einigen Sekunden. Die Probe befindet sich dabei im Kupferblock eines Kryostaten (Air Products Closed Cycle Cooling System) und kann zwischen 20 K und 300 K mit einer Genauigkeit von  $\pm 0.2$  K temperiert werden. Der Abfragestrahlengang ist rechtwinklig zum Anregungsstrahlengang angeordnet. Zur Anregung dient ein LPX 105 Excimer-Laser der Firma Lambda Physik mit eingebautem Energiemonitor. Als Gasmischung wurde für diese Arbeit XeCl mit Neon als Inertgas (Laserwellenlänge 308 nm) verwendet. Die Pulsenergie betrug  $\approx 100$  mJ. Zur Detektion der transienten Absorption dienen je nach zu untersuchendem Zeitbereich zwei verschiedene Meßlichtquellen. Im Kurzzeitbereich (100 ns bis 1  $\mu$ s) findet eine 80-fach gepulste Xenon-Kurzbogenlampe (Osram XBO 150 W/1) Verwendung, im Langzeitbereich (1  $\mu$ s bis 10 s) eine Jod-Quarzlampe (Osram Xenophot HLX 6 V, 20 W). Die beiden fest montierten Lampen können durch Schwenken eines Spiegels schnell gegeneinander ausgetauscht werden, ohne die Anordnung des Meßlichtstrahlengangs zu verändern. Hinter der

Probe wird das Meßlicht in einem Monochromator (Jobin Yvon H20) spektral zerlegt und bei einer bestimmten Wellenlänge die Intensität mit einem Photomultiplier registriert. Mit einem Digitalspeicheroszilloskop (Le Croy 9450 Dual 350 MHz Oscilloscope) wird der Photostrom des Photomultipliers als Spannungsabfall an einem Arbeitswiderstand zeitaufgelöst digital gespeichert (Zugriffszeit 2.5 ns, Speichertiefe 50 K, Auflösung 8 bit). Neben der Einstellung der Oszilloskop-Parameter übernimmt ein Computer die Steuerung sowohl der Anzahl als auch der Repetitionsrate der Blitze der Meßlichtlampe. Die erhaltenen Daten werden zur weiteren Bearbeitung nach jedem Blitz aus dem Speicher des Oszilloskops in den Computer übertragen.

## 3.2 Lösungsmittel und Substanzen

### 3.2.1 Lösungsmittel

Die verwendeten Lösungsmittel 2,3-Dimethylpentan, 3-Methylpentan, Cyclopentan und Methylcyclopentan (alle Fluka purum) wurden unmittelbar vor der Verwendung säulenchromatographisch gereinigt (Säule: Siliciumoxid (ICN Silica100-200 aktiv 60 A)– Aluminiumoxid (ICN Alumina B, Super I)). Isobutan (Linde, 99.95%, Stahldruckbehälter mit Feindosierventil) wurde ohne weitere Reinigung verwendet.

Das Entgasen und Trocknen der Lösungen ist ausführlich in [Grel89] und [AlSo91a] beschrieben. Die Lösungen von DMTD in 3-Methylpentan mit Zusatz unterschiedlicher Ethermengen wurden nicht an der Vakuumapparatur, sondern durch Spülen mit getrocknetem, sauerstofffreiem Stickstoff von gelöstem Sauerstoff befreit. In Kontrollversuchen mit etherfreien Lösungen wurde durch Vergleich von vakuumentgasten und stickstoffgespülten Proben sichergestellt, daß beide Methoden zu den gleichen kinetischen Resultaten führen.

Zur Einstellung der Ether-Konzentrationen wurden zunächst 1 ml Ether mit 9 ml Lösungsmittel verdünnt und dann entsprechende Volumina dieser Lösung mit einer Hamilton-Spritze einer DMTD-Lösung zugegeben. Anschließend wurde ca. 20 Minuten mit Stickstoff gespült. Die dabei verdampfende Menge Ether wurde nicht bestimmt. Die angegebenen Etherkonzentrationen sind daher obere Grenzwerte.

### 3.2.2 Substanzen

5,8-Dimethyl-1-tetralon (DMT) wurde von Herrn Dr. Tauer zur Verfügung gestellt. Es wurde nach Khalaf et al. [Khal84] aus p-Xylol und Bernsteinsäure dargestellt, 5,8-Dimethyl-1-tetralon- $d_8$  (DMTD) wurde in analoger Weise aus p-Xylol- $d_{10}$  (Aldrich, 99% D) dargestellt. Der Deuterierungsgrad der Methylgruppen und der beiden Wasserstoffe am Aromaten ist besser als 98%, was NMR-spektroskopisch geprüft wurde und durch die erhaltenen monoexponentiellen Abklingkurven der deuterierten Verbindung bestätigt wurde. DMT und DMTD wurden gaschromatographisch gereinigt (Säule: OV 210, Säulentemperatur 180°C), in ausgezogenen Pasteur-Pipetten aufgefangen und direkt am Gaschromatographen abgeschmolzen.

Zur Herstellung einer Lösung wurden die Proben aus den Pipetten mit dem zu untersuchenden Lösungsmittel in Quarz-Küvetten (Suprasil) gespült und an der bereits oben erwähnten fettfreien Vakuumapparatur in mehreren Einfrier-Abpump-Auftau-Zyklen entgast (Endvakuum  $< 10^{-5}$  mbar) und unter Vakuum abgeschmolzen. Die Substanzmenge wurde dabei überschlagsmäßig aus der Fläche unter dem Substanzmaximum der Gaschromatogramme abgeschätzt und zur angenäherten Einstellung einer bestimmten optischen Dichte die entsprechende Anzahl von gereinigten Proben aufgelöst. Die gewünschte optische Dichte konnte nach dem Entgasen durch Destillation eingestellt werden. Zu diesem Zweck wurde aus dem Vorratskolben des Küvettensystems eine abgeschätzte Menge Lösung in die Küvette transferiert und vom Rest der Lösung das Lösungsmittel überdestilliert. Dazu genügt es, die Küvette in ein Eisbad zu stellen und den Vorratskolben mit einem Fön leicht zu erwärmen. Wenn der Sollwert der optischen Dichte innerhalb enger Grenzen liegt, muß dieser Vorgang unter Umständen mehrmals wiederholt werden. Destilliert man von der gesamten Lösung das Lösungsmittel in die vorher leere Küvette, so destilliert auch ein Teil der Substanz mit über wegen des hohen Dampfdruckes von DMT. Die kleinste optische Dichte  $E$ , die man aus einer konzentrierteren Lösung ( $E \approx 2$  bis 3) herstellen kann, beträgt bei DMT (und DMTD)  $E \approx 0.015$ .

# Anhang

Mittelwerte der Geschwindigkeitskonstanten  
 $k_1$  in 2,3-Dimethylpentan

Temperatur (K)	DMT	DMTD
91.7	1.79e6	9.82e3
93.8		1.16e4
95.8		1.48e4
101.4	2.31e6	2.56e4
103.6		3.85e4
105.5		4.63e4
111.6	3.73e6	5.11e4
113.7		7.53e4
115.7		6.47e4
121.8		1.08e5
123.9		1.10e5
125.9		1.36e5
132.0		1.53e5
134.1		1.42e5
136.1		1.76e5
142.2		2.13e5

Mittelwerte der Geschwindigkeitskonstanten  
 $k_1$  in 3-Methylpentan

Temperatur (K)	DMT	DMTD
88.7		2.99e4
90.0	1.97e6	
98.4		4.10e4
100.0	2.60e6	
108.5		6.51e4
110.0	5.52e6	
118.7		7.95e4
128.9		9.76e4
139.2		3.85e5
149.4		6.14e5

Mittelwerte der Geschwindigkeitskonstanten  
 $k_1$  in IB/CP/MCP

Temperatur (K)	DMT	DMTD
57.6	8.80e5	8.28e4
67.8	1.31e6	7.13e4
78.2	2.29e6	5.40e4
88.4	3.32e6	4.30e4
98.1	6.02e6	5.44e4
108.3	9.96e6	7.66e4
118.5		1.37e5
128.7		2.82e5
138.8		5.15e5

Tabellen A: Mittelwerte der Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  in 2,3-Dimethylpentan, 3-Methylpentan und IB/CP/MCP.

Mittelwerte der Geschwindigkeitskonstanten  
 $k_2$  in 2,3-Dimethylpentan

Temperatur (K)	DMT	DMTD
111.6	2.45e6	
117.5	3.90e6	
121.8	4.26e6	
127.8	4.87e6	
132.0	5.04e6	
142.2	4.98e6	
152.4	5.28e6	
159.3	5.47e6	
162.6	5.29e6	
166.4	5.63e6	
169.6	5.69e6	
180.1	5.66e6	
190.3	6.15e6	1.65e6
199.8	6.32e6	1.77e6
210.1	6.46e6	1.77e6
220.3	6.68e6	1.79e6
230.5	6.95e6	1.86e6
240.8	6.80e6	1.93e6
251.1	7.08e6	2.06e6
261.4	7.26e6	2.20e6
271.6	7.33e6	2.34e6
281.8	7.49e6	2.47e6

Mittelwerte der Geschwindigkeitskonstanten  
 $k_2$  in 3-Methylpentan

Temperatur (K)	DMT	DMTD
108.5	3.50e6	
118.7	4.52e6	
124.9	4.95e6	
128.9	4.71e6	
135.1	5.02e6	
139.2	5.06e6	
144.4	5.39e6	
149.4	5.12e6	
154.5	5.32e6	
159.7	5.26e6	
164.6	5.47e6	
169.9	5.42e6	
180.3	5.52e6	
190.4	5.85e6	1.72e6
199.9	6.08e6	1.82e6
210.1	6.20e6	1.97e6
220.2	6.59e6	1.97e6
230.4	6.92e6	1.96e6
240.6	6.96e6	2.08e6
250.8	6.72e6	2.12e6
261.0	6.51e6	2.33e6
271.2	7.33e6	2.35e6
281.6	7.17e6	2.54e6

Mittelwerte der Geschwindigkeitskonstanten  
 $k_2$  in IB/CP/MCP

Temperatur (K)	DMT	DMTD
108.3	4.17e6	
118.5	4.79e6	
128.7	5.56e6	
138.8	5.43e6	
149.1	5.50e6	
159.3	5.76e6	
169.4	5.43e6	
179.8	5.56e6	
190.1	5.96e6	1.77e6
199.6	6.31e6	1.88e6
209.7	6.68e6	2.01e6
220.0	6.76e6	2.05e6
230.3	6.84e6	2.22e6
240.6	7.08e6	2.32e6
250.5	7.24e6	2.39e6
260.8		2.51e6
271.0		2.55e6
281.2		2.73e6

Tabellen B: Mittelwerte der Geschwindigkeitskonstanten  $k_2$  in 2,3-Dimethylpentan, 3-Methylpentan und IB/CP/MCP.

Mittelwerte der Geschwindigkeitskonstanten  
 $k_3$  in 2,3-Dimethylpentan

Temperatur (K)	DMT	DMTD
88.7		1.44e3
91.7	6.82e5	1.65e3
93.8		1.61e3
94.9	6.94e5	
95.8		1.18e3
98.4		1.51e3
101.4	6.82e5	1.62e3
103.6		1.96e3
104.5	6.41e5	
105.5		2.08e3
108.5		2.28e3
111.6	5.54e5	2.67e3
113.7		2.91e3
114.7	6.30e5	
115.7		3.14e3
118.7		3.79e3
121.8	7.40e5	4.15e3
123.9		4.53e3
124.9	8.39e5	
125.9		5.09e3
128.9		6.43e3
132.0	9.95e5	6.78e3
135.1	1.11e6	
136.1		6.81e3
142.2	1.27e6	
145.3	1.48e6	
149.4		3.77e4
152.4	1.72e5	
154.5		1.39e4
155.5	1.83e5	
156.6		1.55e4
162.6	2.21e5	
164.7		2.42e4
165.7	2.26e5	
166.4		1.67e4
166.8		2.82e4
169.6		3.47e4
180.1		5.32e4
190.3		9.42e4
199.8		1.59e5
210.1		2.55e5
220.3		3.99e5
230.5		6.10e5

Mittelwerte der Geschwindigkeitskonstanten  
 $k_3$  in 3-Methylpentan

Temperatur (K)	DMT	DMTD
79.0	6.99e5	
83.6		1.18e3
88.7	6.84e5	9.30e2
93.8		1.26e3
98.4	5.19e5	1.65e3
103.4		1.94e3
108.5	5.34e5	2.45e3
113.6		3.35e3
118.7	6.93e5	4.73e3
123.9		8.33e3
124.9	8.15e5	
128.9	9.24e5	8.06e3
135.1	1.03e6	
139.2	1.25e6	
144.4	1.33e6	
149.4	1.63e6	
154.5	1.74e6	9.16e3
159.7	1.89e6	1.51e4
164.6	2.08e6	
169.9	2.28e6	3.15e4
180.3		5.79e4
190.4		9.94e4
199.9		1.48e5
210.1		2.67e5
220.2		3.84e5

Mittelwerte der Geschwindigkeitskonstanten  
 $k_3$  in IB/CP/MCP

Temperatur (K)	DMT	DMTD
57.6	7.25e5	
67.8	7.85e5	
78.2	4.73e5	
88.4	5.01e5	
98.1	4.84e5	
108.3	5.96e5	
118.5	7.33e5	
128.7	9.12e5	
138.8	1.20e6	
139.1		3.13e3
149.1	1.43e6	
149.3		9.16e3
159.3	1.78e6	
159.5		1.78e4
169.7		3.08e4
179.7		5.67e4
189.9		8.89e4
199.4		1.34e5
209.5		1.95e5
219.7		2.78e5
229.9		3.82e5
240.1		4.95e5

Tabellen C: Mittelwerte der Geschwindigkeitskonstanten  $k_3$  in 2,3-Dimethylpentan, 3-Methylpentan und IB/CP/MCP.

Abb.	Glg.	$k_1$ [ $s^{-1}$ ]	$k_2$ [ $s^{-1}$ ]	$k_3$ [ $s^{-1}$ ]	$A_0^\lambda$	$B_0^\lambda$	$C_0^\lambda$	$E_G$
2.1	a	1.7(2)e7	2.02(7)e6	1.4(5)e5	8.5(3)e-2	1.42(1)e-1	1.0(1)e-2	(0)
2.8(l)	b	-	6.30(3)e6	-	-	7.05(4)e-1	-	9.4(2)e-4
2.8(r)	b	-	-	1.18(2)e6	-	-	1.91(3)e-1	1.2(4)e-3
2.9(l)	b	1.11(7)e5	-	-	7.4(4)e-2	-	-	1.44(3)e-2
2.9(m)	b	-	1.774(8)e6	-	-	6.35(3)e-1	-	3.35(3)e-2
2.9(r)	b	-	-	1.44(4)e3	-	-	2.36(5)e-2	1.82(7)e-3

Der in Klammern gesetzte Parameter für  $E_G$  in der ersten Reihe wurde bei der Anpassung vorgegeben und nicht variiert. Die Angabe 1.7(2)e7 steht für  $(1.7 \pm 0.2) \cdot 10^7$ .

Tabelle D: Parameterwerte zu Anpassungen: (a) mit Gleichung 2.9|8 und (b) mit dem monoexponentiellen Ausdruck  $E(t) = R \cdot e^{-k \cdot t}$  mit  $i = 1, 2, 3$  und  $R = A_0^\lambda, B_0^\lambda, C_0^\lambda$  (siehe Seite 8).  $E_G$  bezeichnet eine additive Konstante, die eine eventuell auftretende, irreversible Anhebung der Grundlinie berücksichtigt (siehe Fußnote auf Seite 8). Die Meßkurven zu den Anpassungen sind in den Abbildungen 2.1|9, 2.8|19 und 2.9|20 dargestellt.

# Literaturverzeichnis

# Literaturverzeichnis

- [AlSo91a] W. Al-Soufi. *Blitzlichtphotolytische Untersuchungen von Tunneleffekten bei Wasserstoff-Umlagerungen im Triplettzustand*. Dissertation, Universität Göttingen, 1991.
- [AlSo91b] W. Al-Soufi, A. Eychmüller und K.-H. Grellmann. *J. Phys. Chem.* **95** (1991) 2022.
- [AlSo88] W. Al-Soufi. *Blitzlichtphotolytische Untersuchungen von Proton-Tunnelreaktionen im Singulett-Triplett-Zustand aromatischer Ketone*. Diplomarbeit, Universität Göttingen, 1988.
- [Baro85] U. Baron, G. Bartelt, A. Eychmüller, K.-H. Grellmann, U. Schmitt, E. Tauer und H. Weller. *J. Photochem.* **28** (1985) 187.
- [Bell80] R.P. Bell. *The Tunnel Effect in Chemistry*. Chapman and Hall, London and New York, 1980.
- [Bevi69] P.R. Bevington. *Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences*. McGraw-Hill, New York, 1969.
- [Eych83] A. Eychmüller. *Untersuchung von Tunneleffekten bei lichtinduzierten Wasserstoff-Umlagerungen*. Diplomarbeit, Universität Göttingen, 1983.
- [Eych86] A. Eychmüller. *Untersuchung von Isotopie- und Tunneleffekten am Beispiel der Enol-Keto-Umlagerung aromatischer Ketone*. Dissertation, Universität Göttingen, 1986.
- [Fore66] H. Forest und B.P. Dailey. *J. Chem. Phys.* **45** (1966) 1736.
- [Grel83] K.-H. Grellmann, H. Weller und E. Tauer. *Chem. Phys. Lett.* **95** (1983) 195.

- [Grel89] K.-H. Grellmann, A. Mordzinski und A. Heinrich. *Chem. Phys.* **136** (1989) 201.
- [Haag77] R. Haag, J. Wirtz und P.J. Wagner. *Helv. Chim. Acta* **60** (1977) 2595.
- [Hart79] H. Hart. *Chem. Rev.* **79** (1979) 515.
- [Kara70] G.J. Karabatsos und D.J. Fenoglio. *Topics Stereochem.* **5** (1970) 167.
- [Khal84] A.A. Khalaf, A.A. Abdel-Wahab, A.M. El-Khawaga und M.F. El-Zohry. *Bull.Soc.Chim.France* (1984) 285.
- [Lowe68] P.P. Lowe. *Progr. Phys. Org. Chem.* **6** (1968) 1.
- [Marq63] D.W. Marquardt. *J. Soc. Ind. Appl. Math.* **11** (1963) 431.
- [Naka84] T. Nakayama, K. Hamanoue, T. Hidaka, M. Okamoto und H. Teranishi. *J. Photochem.* **24** (1984) 71.
- [Ruth92] A.A. Ruth, B. Nickel und H. Lesche. *Z. Phys. Chem.* **175** (1992) 91.
- [Scai80] J. C. Scaiano. *Chem. Phys. Lett.* **73** (1980) 319.
- [Scai82] J. C. Scaiano. *Acc. Chem. Res.* **15** (1982) 252.
- [UjeI85] K. Uje-Ie, K. Kikuchi und H. Kokubun. *J. Photochem.* **10** (1985) 145.
- [Wagn76] P.J. Wagner und C.P. Chen. *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 239.
- [Wagn77] P.J. Wagner. *Pure Appl. Chem.* **49** (1977) 259.
- [Yang61] N.C. Yang und C. Rivas. *J. Am. Chem. Soc.* **83** (1961) 2213.





