

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.

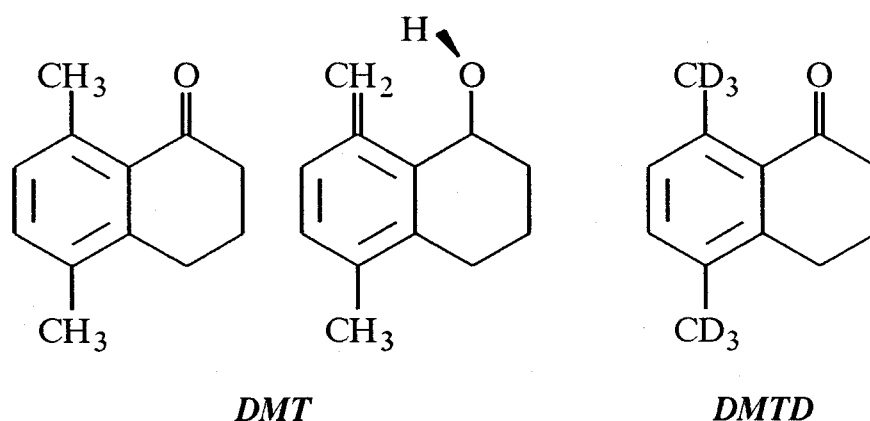


Abbildung 1.1: Strukturformeln von DMT in der Ketoform (links) und Enolform (mitte), und von DMTD in der Ketoform (rechts).

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.

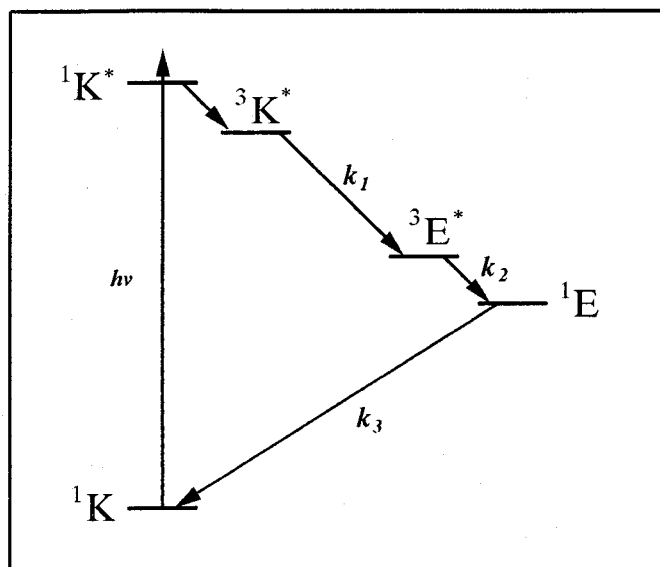


Abbildung 1.2: Reaktionsschema der Keto–Enol–Tautomerie von DMT.

Danach führt die Photoanregung des Keto–Grundzustandes, ${}^1\text{K}$, von DMT über den angeregten Keto–Singulettzustand, ${}^1\text{K}^*$, nach schneller Interkombination in den angeregten Keto–Tripletzustand, ${}^3\text{K}^*$. Da der Interkombinationsübergang ${}^1\text{K}^* \rightarrow {}^3\text{K}^*$ direkt nach der Anregung innerhalb von Pikosekunden erfolgt [Naka84], ist ${}^3\text{K}^*$ der erste mit der in dieser Arbeit verwendeten Blitzlichtapparatur beobachtbare Zustand. Von diesem Tripletzustand ${}^3\text{K}^*$ aus wird adiabatisch ein Wasserstoffatom der 8–Methylgruppe auf die Carbonylgruppe übertragen und der angeregte Enol–Tripletzustand, ${}^3\text{E}^*$, gebildet (Enolisierung). ${}^3\text{E}^*$ relaxiert durch einen Interkombinationsübergang in den Enol–Singulett–Grundzustand ${}^1\text{E}$. Von diesem aus wird das Wasserstoffatom unter Bildung des Keto–Grundzustandes ${}^1\text{K}$ 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 ${}^3\text{K}^* \rightarrow {}^3\text{E}^*$, der von Al–Soufi im polaren Lösungsmittelgemisch EPA¹ näher untersucht wurde ([AlSo88], [AlSo91a]) und zu dem in Abbildung 1.3|4 dargestell-

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

ten Arrheniusdiagramm führte.

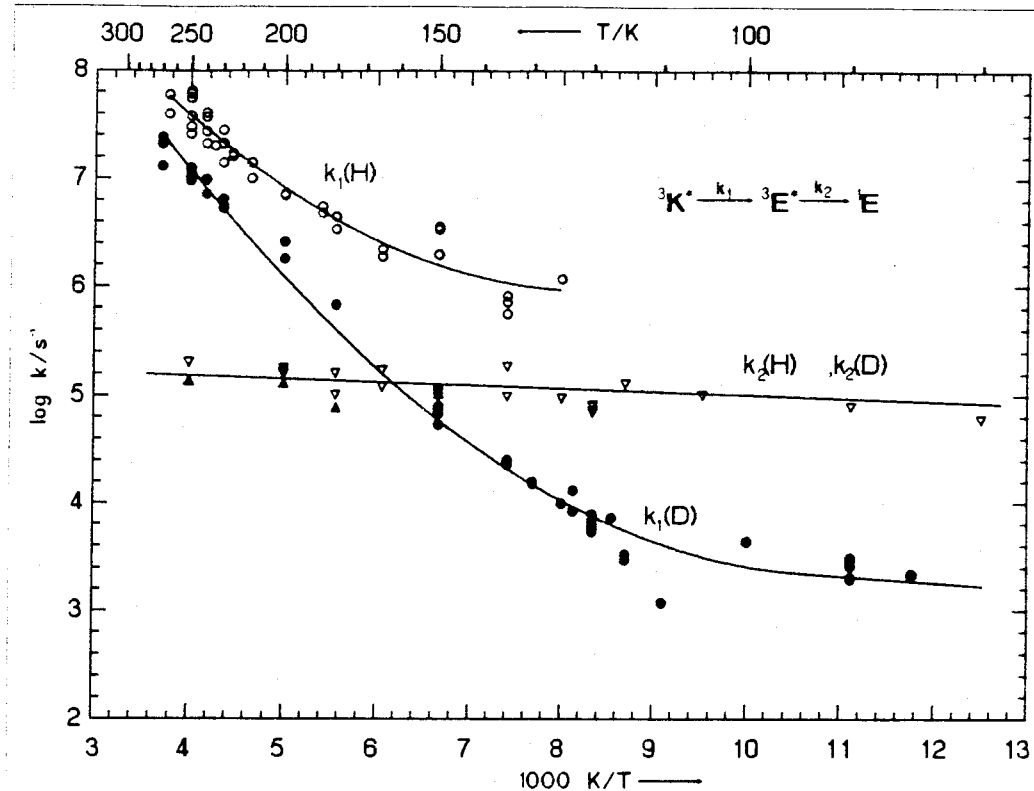


Abbildung 1.3: Arrheniusdiagramm von DMT und DMTD in EPA. Aufgetragen sind die Geschwindigkeitskonstanten (o) k_1^H ; (•) k_1^D ; (∇) k_2^H und (Δ) k_2^D . Entnommen aus [AlSo91a].

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).

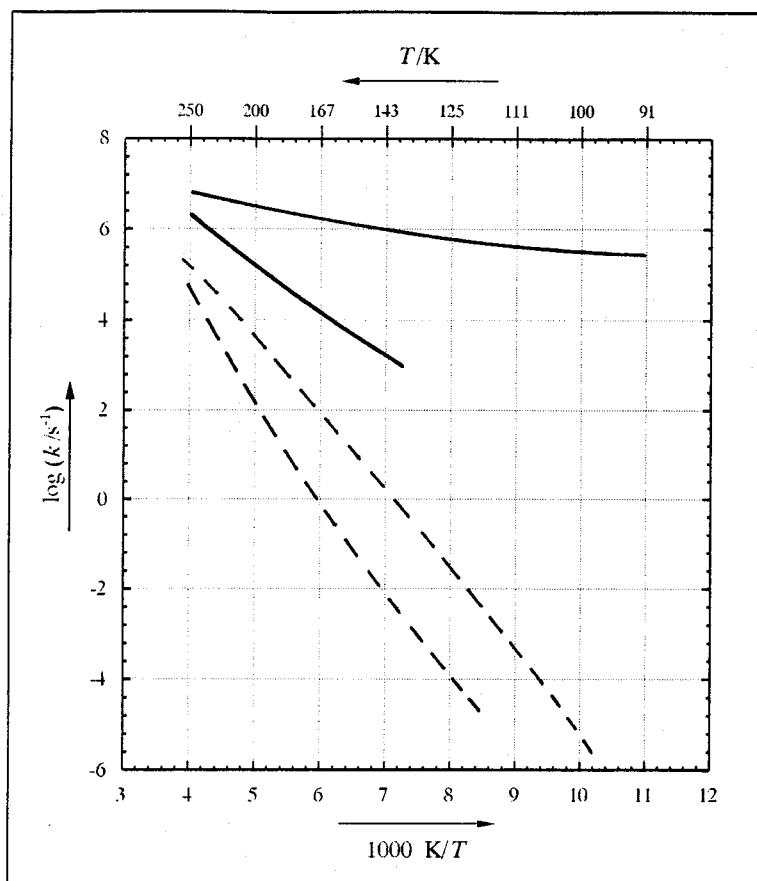


Abbildung 1.4: Arrheniusdiagramm zur Reketonisierung von DMT und DMTD in EPA (gestrichelte Linie) und zum Vergleich in dem unpolaren Lösungsmittelgemisch Isopentan/Cyclopentan (IP/CP) im Volumenverhältnis 4:1 (durchgezogene Linie). Die Kurvenverläufe wurden [Eych86] entnommen.

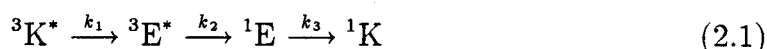
Als Fortsetzung der genannten Vorarbeiten ist eine genaue Untersuchung der Keto-Enol-Tautomerie von DMT und DMTD in unpolaren Medien Gegenstand der vorliegenden Arbeit. Es soll dabei geklärt werden, ob die in EPA nachgewiesenen Tunneleffekte bei der Keto-Enol-Tautomerisierung auch in unpolaren Lösungsmitteln 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 ≈ 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_λ : Meßlichtintensität nach Anregung der Probe bei der Meßwellenlänge λ ,

ϵ_λ : Extinktionskoeffizient der Spezies bei der Wellenlänge λ ,

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 beschrieben¹:

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

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.

¹Zur 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.

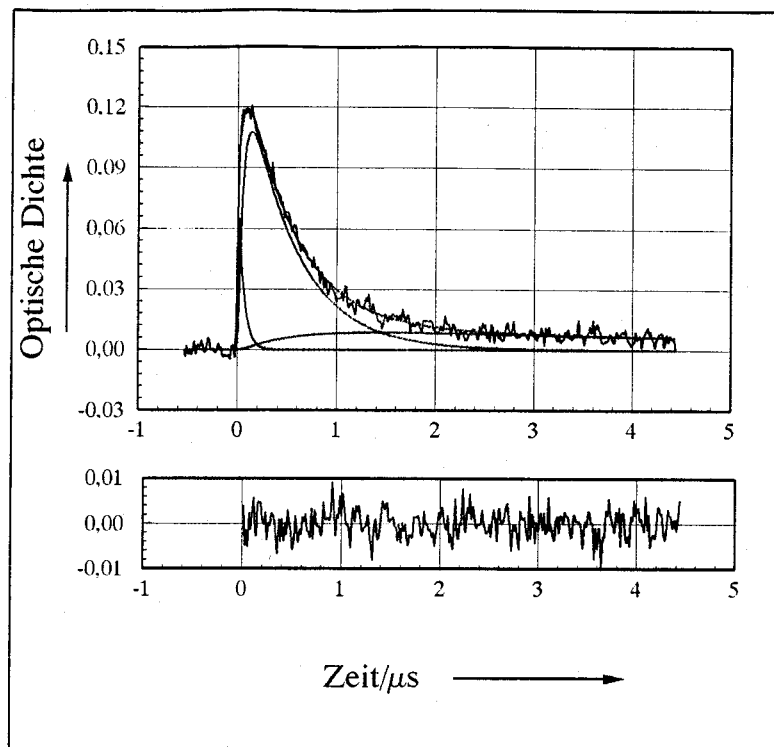


Abbildung 2.1: Anpassung der Extinktions-Zeit-Kurve einer $3 \cdot 10^{-5}$ molaren Lösung von DMTD in 3-Methylpentan. Die Anpassung erfolgte nach der kinetischen Gleichung 2.9|8. Das Signal ist die verrauschte Kurve, die durchgezogenen Linien stellen mit MEKKA berechnete Kurven dar (siehe Text). Die 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_{λ}^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 $\epsilon_{308}^{DMT} = 1900$.

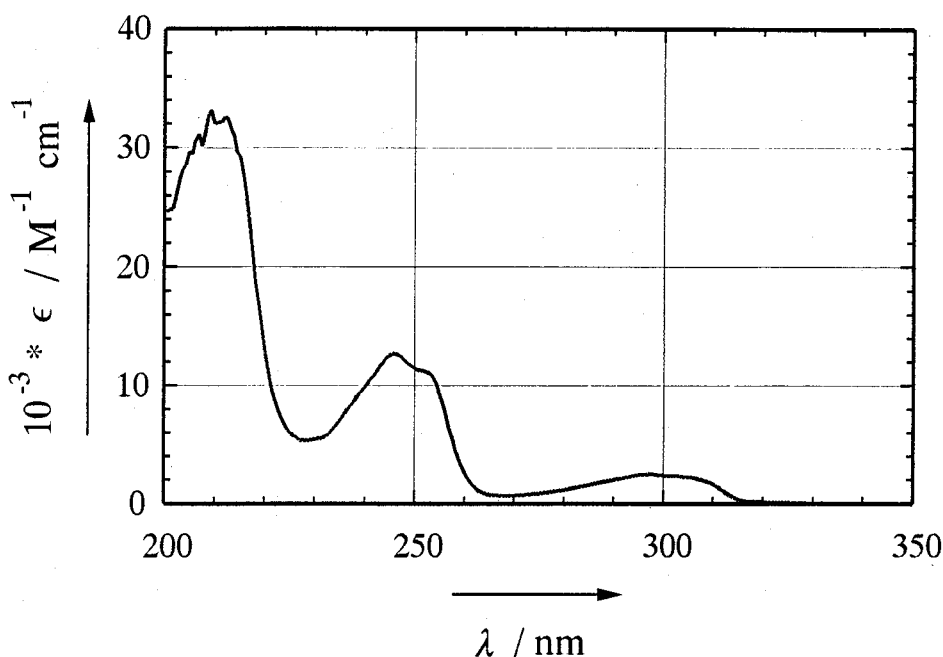


Abbildung 2.2: Grundzustands-Absorptionsspektrum von DMT in 3-Methylpentan bei Raumtemperatur.

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 2:1:1² 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.

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