

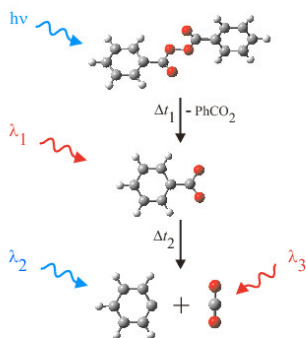


Matthias Kling (Autor)

# Experimentelle und Theoretische Untersuchungen der Femtosekunden-Kinetik des Photoinduzierten Zerfalls Aromatischer Peroxyverbindungen

Matthias Kling

Experimentelle und Theoretische  
Untersuchungen der Femtosekunden-Kinetik  
des Photoinduzierten Zerfalls  
Aromatischer Peroxyverbindungen



<https://cuvillier.de/de/shop/publications/3312>

Copyright:

Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen, Germany

Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: [info@cuvillier.de](mailto:info@cuvillier.de), Website: <https://cuvillier.de>

# Inhaltsverzeichnis

<b>Zusammenfassung</b>	<b>1</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>3</b>
<b>2 Grundlagen</b>	<b>7</b>
2.1 Unimolekulare Reaktionen . . . . .	8
2.1.1 Druckabhängigkeit unimolekularer Reaktionen . . . . .	8
2.1.2 Unimolekulare Reaktionen in Lösung . . . . .	12
2.2 Quantenchemische Rechnungen . . . . .	15
2.2.1 Methoden zur näherungsweisen Lösung der Schrödingergleichung . . . . .	15
2.2.2 Dichtefunktionaltheorie . . . . .	16
2.2.3 Basissätze . . . . .	18
2.2.4 Basissatzeffekte . . . . .	18
<b>3 Unimolekularer Zerfall von Peroxiden</b>	<b>21</b>
3.1 Zerfallswege organischer Peroxide . . . . .	21
3.2 Konzertierte und sequenzielle Zerfallsreaktionen . . . . .	24
3.2.1 Konzept der „Inneren molekularen Uhr“ . . . . .	24
3.2.2 Übergangszustände bei sequenziellem und konzertiertem Zerfall . . . . .	26
3.2.3 Überblick über die Zerfallsdynamik von Peroxiden . . . . .	26
3.2.4 Anwendung der Konzepte auf den Peroxidzerfall . . . . .	27
<b>4 Modellsysteme</b>	<b>29</b>
4.1 Diaroylperoxide . . . . .	29
4.1.1 Thermischer Zerfall und Zerfall nach kontinuierlicher Bestrahlung . . . . .	30
4.1.2 Singulett- und Triplett-sensibilisierter Zerfall . . . . .	31
4.1.3 Stationäre ESR- und CIDNP-Untersuchungen . . . . .	32

4.1.4	Zeitaufgelöste Studien zur Decarboxylierung von Aroyloxyradikalen . . . . .	33
4.1.5	Zeitaufgelöste Studien zur Bildung des Photoprodukts CO <sub>2</sub> . . . . .	36
4.1.6	Theoretische Untersuchungen . . . . .	36
4.1.7	Abschließende Bemerkungen . . . . .	37
4.1.8	Untersuchte Diaroylperoxide . . . . .	37
4.2	<i>Tert</i> -Butyl-Arylperoxyester . . . . .	38
4.2.1	Thermischer Zerfall und Zerfall nach kontinuierlicher Bestrahlung . . . . .	39
4.2.2	Singulett- und Triplett-sensibilisierter Zerfall . . . . .	39
4.2.3	Zeitaufgelöste Studien zur Decarboxylierung von Aroyloxyradikalen . . . . .	40
4.2.4	Zeitaufgelöste Studien zur Bildung des Photoprodukts CO <sub>2</sub> . . . . .	42
4.2.5	Theoretische Untersuchungen . . . . .	43
4.2.6	Abschließende Bemerkungen . . . . .	43
4.2.7	Untersuchte <i>tert</i> -Butyl-Arylperoxyester . . . . .	44
4.3	<i>Tert</i> -Butyl-Arylperoxycarbonate . . . . .	44
4.3.1	Thermischer Zerfall von Arylperoxycarbonaten . . . . .	45
4.3.2	Zeitaufgelöste Studien der Decarboxylierung von Aryloxycarbonyloxyradikalen . . . . .	45
4.3.3	Zeitaufgelöste Studien zur Bildung des Photoprodukts CO <sub>2</sub> . . . . .	45
4.3.4	Theoretische Untersuchungen . . . . .	46
4.3.5	Untersuchte <i>tert</i> -Butyl-Arylperoxycarbonate . . . . .	46
<b>5</b>	<b>Experimentelle Technik</b>	<b>47</b>
5.1	Wahl der Methoden . . . . .	47
5.2	Erzeugung von Femtosekunden (fs) Pulsen . . . . .	48
5.2.1	Modenkopplung . . . . .	50
5.2.2	Solitonen . . . . .	52
5.3	Zeitliche Charakterisierung von fs-Pulsen . . . . .	55
5.4	Die fs-Lasersysteme . . . . .	56
5.4.1	Das Lasersystem I im Überblick . . . . .	56
5.4.2	Die Module des Lasersystems I . . . . .	57
5.4.3	Charakterisierung des Lasersystems I . . . . .	61
5.4.4	Das Lasersystem II im Überblick . . . . .	61
5.4.5	Die Module des Lasersystems II . . . . .	62
5.4.6	Elektronische Steuerung des Lasersystems II . . . . .	70
5.4.7	Charakterisierung des Lasersystems II . . . . .	71

5.5	Verwendete Chemikalien . . . . .	72
5.5.1	Herkunft und Reinheit der Chemikalien . . . . .	72
5.5.2	UV-VIS Spektren der Peroxide . . . . .	73
<b>6</b>	<b>Experimentelle Ergebnisse</b>	<b>75</b>
6.1	Diaroylperoxide . . . . .	75
6.1.1	Dibenzoylperoxid (DBPO) . . . . .	75
6.1.2	Di(4-Methoxy)Benzoylperoxid (D4MOP) . . . . .	79
6.1.3	Di(2-Naphthoyl)peroxid (D2NPO) . . . . .	87
6.1.4	Di(1-Naphthoyl)peroxid (D1NPO) . . . . .	92
6.2	Zusammenfassung Diaroylperoxide . . . . .	96
6.3	<i>Tert</i> -Butyl-Arylperoxyester . . . . .	99
6.3.1	<i>Tert</i> -Butyl-Peroxybenzoat (TBPB) . . . . .	99
6.3.2	<i>Tert</i> -Butyl-Phenylperoxyacetat (TBPPA) . . . . .	101
6.4	<i>Tert</i> -Butyl-Arylperoxycarbonate . . . . .	105
6.4.1	<i>Tert</i> -Butyl-Phenylperoxycarbonat (TBPPC) . . . . .	105
6.4.2	<i>Tert</i> -Butyl-2-Naphthylperoxycarbonat (TBNC) . . . . .	108
6.5	Zusammenfassung <i>tert</i> -Butyl-Peroxide . . . . .	115
<b>7</b>	<b>Theoretische Ergebnisse</b>	<b>119</b>
7.1	Thermochemie der Homolyse der Peroxide . . . . .	120
7.1.1	Diaroylperoxide . . . . .	121
7.1.2	<i>Tert</i> -Butyl-Arylperoxyester und <i>tert</i> -Butyl-Arylperoxycarbonate . . . . .	123
7.1.3	Intermediatradikale . . . . .	125
7.1.4	Reaktionsenthalpien . . . . .	129
7.2	Thermochemie der Aroyloxyradikale . . . . .	131
7.2.1	Produktradikale . . . . .	131
7.2.2	Reaktionsenthalpien . . . . .	132
7.3	Decarboxylierungsbarrieren . . . . .	134
7.3.1	Übergangszustände der Aroyloxyradikale . . . . .	134
7.3.2	Reaktionsbarrieren $E_0$ . . . . .	137
7.3.3	Reaktionskoordinate . . . . .	139
<b>8</b>	<b>Diskussion</b>	<b>141</b>
8.1	Universelles Zerfallsmodell . . . . .	141
8.2	Theorie der Modellierung . . . . .	150
8.2.1	Thermische Modellierung . . . . .	152
8.2.2	Nicht-thermische Modellierung . . . . .	153
8.3	Ergebnisse der Modellierung . . . . .	156

8.3.1	Modellsysteme TBPB, DBPO, D4MOP, D2NPO und D1NPO . . . . .	156
8.3.2	Modellsysteme TBPPA, TBPPC und TBNC . . . . .	171
8.4	Reibung . . . . .	179
8.5	Bildung von Produktradikalen . . . . .	182
8.6	Untersuchungen zum Produkt CO <sub>2</sub> . . . . .	185
8.6.1	ps-UV-Pump/IR-Probe-Spektroskopie: Lasersystem . . . . .	185
8.6.2	ps-UV-Pump/IR-Probe-Spektroskopie: Ergebnisse und Auswertung . . . . .	187
8.7	Abschließende Bemerkungen . . . . .	195
<b>9</b>	<b>Ausblick</b>	<b>197</b>
9.1	Untersuchungen in fluider Phase . . . . .	197
9.1.1	fs-UV-Pump/mIR-Untersuchungen . . . . .	197
9.1.2	fs-UV-Pump/UV-nIR-Untersuchungen . . . . .	199
9.1.3	Untersuchungen bei hohen Drucken . . . . .	200
9.2	Gasphasenuntersuchungen . . . . .	201
9.3	Theoretische Untersuchungen . . . . .	203
<b>A</b>	<b>Quantenchemische Rechnungen</b>	<b>205</b>
A.1	Geometrien der Peroxide . . . . .	205
A.2	Normalmoden der Diaroylperoxide . . . . .	219
A.3	Normalmoden der Peroxyester und -carbonate . . . . .	223
A.4	Geometrien der Intermediatradikale . . . . .	226
A.5	Normalmoden der Intermediatradikale . . . . .	237
A.6	Rotationskonstanten der Intermediatradikale . . . . .	241