

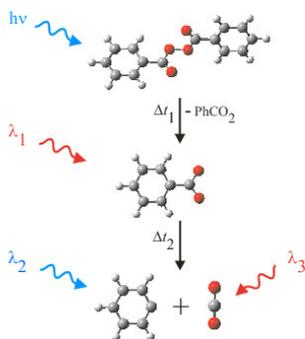


Matthias Kling (Autor)

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, Website: <https://cuvillier.de>

Kapitel 1

Einleitung

Reaktionsmechanismen setzen sich in der Regel aus mehreren unimolekularen Elementarprozessen zusammen. Aus diesem Grund ermöglicht die Theorie unimolekularer Reaktionen ein Verständnis vieler auch sehr komplexer chemischer Prozesse. Der Zerfall eines organischen Peroxids stellt eine Folge unimolekularer Teilschritte dar, wobei ausgehend von einer Struktur $\text{RO-OR}'$ (mit $\text{R,R}'=\text{Alkyl,Aryl}$) des Peroxids eine Homolyse in die Produkte RO und OR' möglich ist. Diese können bei hinreichender Überschussenergie in einem zweiten Schritt weiter zerfallen. In organischen Peroxyestern $\text{R-C(O)O-OR}'$, die CO_2 als sehr stabiles Molekül freisetzen können, wird ein konzertierter Bruch zweier Bindungen diskutiert, der zur Bildung der Produkte R , OR' und CO_2 in nur einem kinetischen Schritt führt. Der Mechanismus der Decarboxylierung in organischen Peroxiden ist bisher allerdings nur unzureichend verstanden [1].

Der unimolekulare Zerfall organischer Peroxide ist nicht nur von fundamentalem wissenschaftlichen, sondern auch von großem anwendungstechnischen Interesse. So werden organische Peroxide in erheblichem Umfang als Initiatoren in radikalisch induzierten Polymerisationen eingesetzt [2]. Die Geschwindigkeitskonstanten thermisch und photochemisch induzierter Peroxidzerfälle werden für die Modellierung dieser Polymerisationsprozesse benötigt. Ferner hängen die Initiierungseffektivität und die Polymereigenschaften von der Art des Zerfallsmechanismus der Peroxide ab [3].

Die photoinduzierte Freisetzung von CO_2 spielt auch bei anderen Prozessen eine zentrale Rolle. So besitzt die Photodecarboxylierung in der synthetischen Chemie [4], Pharmazie [5–7] und Agrarwissenschaft [8, 9] Bedeutung. Das Studium der photoinduzierten Decarboxylierung liefert wichtige Hinweise zu strukturellen Beiträgen und in flüssiger Phase zu

Lösungsmiteleinflüssen auf Reaktionen aus angeregten Zuständen. Der Einfluss dieser Faktoren auf die Art des Bindungsbruches ist bislang jedoch nicht hinreichend verstanden [10]. Das Studium des Zerfalls organischer Peroxide hat diesbezüglich modellhaften Charakter und kann zur Aufklärung einer Vielzahl an Decarboxylierungsreaktionen beitragen.

In der Literatur finden sich vorwiegend Veröffentlichungen zum thermischen Zerfall organischer Peroxide [11–19]. Der photochemische Zerfall organischer Peroxide ist jedoch bislang hauptsächlich auf einer ns- μ s-Zeitskala untersucht [20–22]. Während in diesen Studien die prinzipiellen Zerfallskanäle und in begrenztem Rahmen auch Einflüsse der Struktur auf den Fragmentierungsprozess untersucht wurden, konnte der Einfluss der Photoanregung auf den Zerfallsprozess nicht völlig aufgeschlüsselt werden. So wurde zwar eine höhere Ausbeute an gebildetem CO₂ bei der Photodecarboxylierung im Vergleich zur thermischen Decarboxylierung bei vielen Peroxiden festgestellt, jedoch blieb der zugrundeliegende Mechanismus unklar [21, 23].

Fortschritte in der Klärung der Zerfallsmechanismen organischer Peroxide sind nur durch ps- und sub-ps-Studien möglich. Die Relevanz solcher Untersuchungen wurde schon früh erkannt [1, 24, 24–27, 29], jedoch reichte in vielen Fällen die Zeitauflösung für mechanistische Aussagen nicht aus. Teils verhinderte auch spektrale Überlappung eine zweifelsfreie Interpretation der Daten. Erste Untersuchungen mit Pikosekunden-Zeitauflösung vermochten sehr kurzlebige Intermediate zu detektieren [24, 25] und konnten in einigen Fällen die Entstehung des Zerfallsproduktes CO₂ auf dieser Zeitskala nachweisen [1, 26, 27]. Diese Studien lassen vermuten, dass die Decarboxylierung einiger Peroxide auf einer Femtosekunden(fs)-Zeitskala erfolgt [1, 26, 27]. Die bisher einzigen Studien mit einer fs-Zeitauflösung [28, 29] führten zu widersprüchlichen Aussagen bezüglich des Zerfalls von Perestern.

Die Fülle von Untersuchungen zum thermischen und photochemischen Zerfall konnte in bisher keinem übergreifenden Zerfallsmodell verstanden und quantitativ modelliert werden. Insbesondere blieb unklar, welche Zerfallsmechanismen für die ultraschnelle Decarboxylierung organischer Peroxide verantwortlich sind und wie die Zerfallsdynamik von der jeweiligen Struktur des untersuchten Peroxids und der Wahl der Lösungsumgebung abhängt. Mit dieser Fragestellung befasst sich die vorliegende Arbeit.

Diese Arbeit widmet sich der Untersuchung des photoinduzierten Zerfalls aromatischer Peroxide auf einer ultrakurzen Zeitskala. Im Einzelnen wur-

den die Diaroylperoxide Dibenzoylperoxid, Di(4-Methoxy)benzoylperoxid, Di(2-Naphthoyl)peroxid und Di(1-Naphthoyl)peroxid sowie die *tert*-Butyl-Arylperoxyester *tert*-Butyl-Peroxybenzoat und *tert*-Butyl-Phenylperoxyacetat und die *tert*-Butyl-Arylperoxycarbonate *tert*-Butyl-Phenylperoxycarbonat und *tert*-Butyl-2-Naphthylperoxycarbonat untersucht.

Die in dieser Arbeit angewendeten experimentellen Techniken auf der Femto- und Pikosekunden-Zeitskala erlauben die zeitaufgelöste Beobachtung der Bildung und des Zerfalls von Intermediat- und Produktradikalen über einen weiten spektralen Bereich. Gleichzeitig werden quantenchemische Rechnungen (DFT) zur Geometrie und Energetik der Peroxide, Intermediate und Produkte ausgeführt, die eine quantitative Modellierung der experimentellen Ergebnisse ermöglichen. Ziel der Arbeit ist, die Struktur der Moleküle mit ihrer Zerfallsdynamik zu korrelieren.

Nach der Darstellung einiger Grundlagen zu unimolekularen Reaktionen und quantenchemischen Rechnungen in Kapitel 2 wird auf die Zerfallsmechanismen organischer Peroxide in Kapitel 3 und die bisherigen Untersuchungen zum Zerfall von organischen Peroxiden und insbesondere zum photochemischen Zerfall von aromatischen Peroxiden in Kapitel 4 eingegangen. Bisherige Untersuchungen zur Ultrakurzzeitdynamik der in dieser Arbeit untersuchten Systeme finden sich ebenfalls im Kapitel 4.

Nach der Einführung in die experimentelle Technik der fs-Pump/Probe-Spektroskopie in Kapitel 5 werden die mit dieser Technik gewonnenen experimentellen Ergebnisse in Kapitel 6 und die mit quantenchemischen Rechnungen erhaltenen theoretischen Ergebnisse in Kapitel 7 vorgestellt.

Die Diskussion der experimentellen und theoretischen Ergebnisse findet sich in Kapitel 8. Kapitel 9 widmet sich einem Ausblick auf zukünftige Studien zum unimolekularen Zerfall von Peroxiden.