

## CIDNP-Untersuchung des Photoreduktionssystems Aceton/Isopropylalkohol

Karl-Gerhard Seifert

Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen,  
D-3400 Göttingen, Windausweg 2\*)

Eingegangen am 19. April 1974

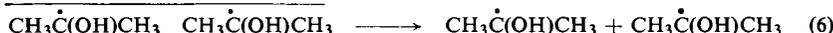
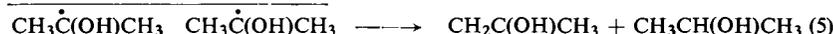
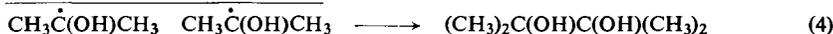
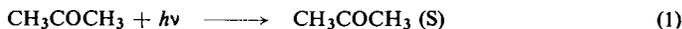
Das Photoreduktionssystem Aceton/Isopropylalkohol wurde mit partiell deuterierten Komponenten mit Hilfe der CIDNP-Spektroskopie untersucht. Auf sehr einfache Weise konnte das CIDNP-Spektrum von Propen-2-ol erhalten werden. Die entstehenden 2-Hydroxypropyl-Radikale bilden unkorrelierte Radikalpaare, die in die Ausgangsverbindungen disproportionieren.

### A CIDNP Study of the Photoreduction System Acetone/Isopropyl Alcohol

The photoreduction system acetone/isopropyl alcohol has been studied by means of CIDNP spectroscopy. Partially deuterated components were used. The CIDNP spectrum of propen-2-ol was obtained by a simple method and it is shown, that the generated 2-hydroxypropyl radicals form uncorrelated radical pairs, which disproportionate into the starting material.

Die Photoreduktion von Aceton mit Isopropylalkohol wurde erstmals von *Ciamician* und *Silber*<sup>1)</sup> benutzt, um Pinakol darzustellen. *Zeldes* und *Livingston*<sup>2)</sup> bestimmten mit dieser Reaktion die ESR-Parameter des 2-Hydroxypropyl-Radikals ( $g = 2.0030$ ,  $a_H = 19.48$  G), und kürzlich konnten *Laroff* und *Fischer*<sup>3)</sup> zeigen, daß während dieser Reaktion Propen-2-ol, das Enol des Acetons, gebildet wird.

Für die Photoreduktion können die folgenden Teilschritte formuliert werden:



\*) Neue Adresse: Farbwerke Hoechst AG, Abt. für Angewandte Physik, D-6000 Frankfurt/M., Postfach 800320.

1) *G. Ciamician* und *P. Silber*, Ber. Deut. Chem. Ges. **33**, 2911 (1900); **43**, 945 (1910); **44**, 1280 (1911).

2) *H. Zeldes* und *R. Livingston*, J. Chem. Phys. **45**, 1946 (1966).

3) *G. P. Laroff* und *H. Fischer*, Helv. Chim. Acta **56**, 2011 (1973).

Das Photoreduktionssystem Aceton/Isopropylalkohol wurde mit Hilfe der „Chemisch Induzierten Dynamischen Kernspin-Polarisation“ (CIDNP)<sup>4)</sup> untersucht. Die Art der bei CIDNP-Experimenten auftretenden Polarisation hängt von folgenden Parametern ab: Von der Multiplizität der Radikalpaare, von der Bildungsweise der diamagnetischen Reaktionsprodukte (Transfer- oder Rekombinationsprodukte), von den Vorzeichen der Hyperfein-Wechselwirkungs-Konstanten und von der Differenz der Landé-Faktoren ( $\Delta g$ ) der Radikale. Da im Abstraktionsschritt (3) nur Radikalpaare aus gleichen Radikalen gebildet werden, verschwindet  $\Delta g$ , und Entropiepolarisation tritt auf, d. h., innerhalb eines Multipletts wird Absorption und Emission beobachtet (A/E oder E/A)<sup>5)</sup>.

In dieser Arbeit soll der Diffusionsschritt (6) nachgewiesen<sup>6)</sup> und eine Methode beschrieben werden, die es gestattet, sehr einfach das gesamte CIDNP-Spektrum von Propen-2-ol zu registrieren. Um die entstehenden Radikale unterscheiden zu können, wurden partiell oder vollständig deuterierte Komponenten verwendet.

## Ergebnisse

### 1. Aceton/Isopropylalkohol

Dieses System wurde bereits CIDNP-spektroskopisch untersucht<sup>3)</sup>, und es konnte gezeigt werden, daß bei der Photolyse Propen-2-ol entsteht. Als Lösungsmittel wurde dabei der Alkohol selbst benutzt, der mit Perdeuterioacetonitril verdünnt wurde, um das Enol zu stabilisieren. In dieser Arbeit wurde Deuteriumoxid als Lösungsmittel

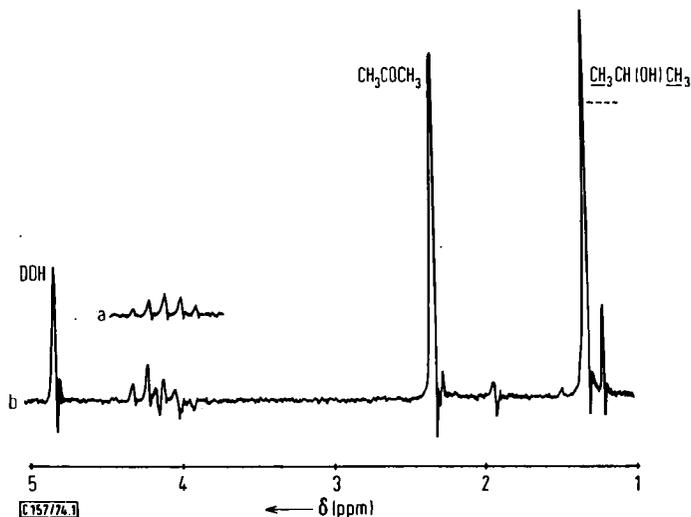


Abb. 1. Das System Aceton/Isopropylalkohol: a) vor der Bestrahlung, b) während der Photolyse

4) J. Bargon, H. Fischer und U. Johnson, Z. Naturforsch. **22a**, 1551 (1967).

5) R. G. Lawler, Accounts Chem. Res. **5**, 25 (1972); H. D. Roth, Mol. Photochem. **5**, 91 (1973).

6) Ein Hinweis auf den Diffusionsschritt findet sich in der kürzlich erschienenen Arbeit von S. P. Vaish, R. D. McAlpine und M. Cocivera, J. Amer. Chem. Soc. **96**, 1683 (1974).

benutzt, da Enole in wäßriger Lösung sehr gut stabilisiert werden und somit scharfe CIDNP-Signale geben<sup>7)</sup>. Da dieses System der Ausgangspunkt für die vorliegende Untersuchung war, soll das CIDNP-Spektrum nochmals diskutiert werden (Abb. 1).

Bei der Bestrahlung einer wäßrigen Lösung von Aceton und Isopropylalkohol im NMR-Spektrometer erscheint das Dublett des Alkohols in Absorption/Emission (=A/E) bei  $\delta = 1.3$  ppm. Die gestrichelte Linie deutet die Intensität beider Signale vor der Bestrahlung an. Gleichzeitig ändert sich das Multipllett des  $\alpha$ -ständigen Wasserstoffatoms des Alkohols ebenfalls in A/E. Diese Entropiepolarisation wird allerdings durch die olefinischen, ebenfalls polarisierten Protonen des Enols überlagert. Bei  $\delta = 1.95$  ppm erscheint das CIDNP-Signal der Methylgruppe von Propen-2-ol. Fügt man einen Tropfen Säure zu der Lösung, so verschwinden die Signale des Enols, da es sich jetzt schneller in die stabilere Ketoform umlagert, und der Isopropylalkohol zeigt eine reine Entropiepolarisation. Das CIDNP-Spektrum wird durch die Disproportionierung zweier 2-Hydroxypropyl-Radikale im primären Lösungsmittelkäfig verursacht (5). Da D<sub>2</sub>O als Lösungsmittel benutzt wird, entsteht über die Enolform Monodeuterioaceton.



Die CIDNP-Signale dieser Verbindung können nicht beobachtet werden, da sie durch die starke Ausgangsabsorption des Acetons überlagert werden.

## 2. Aceton/[2-D<sub>1</sub>]Isopropylalkohol

Substitution eines Wasserstoffatoms im Alkohol gegen Deuterium vereinfacht das NMR-Spektrum des Systems (Abb. 2), das jetzt aus der Aceton-Linie und einer breiten Linie bei  $\delta = 1.3$  ppm besteht. Bei der Bestrahlung erscheinen zusätzlich die CIDNP-

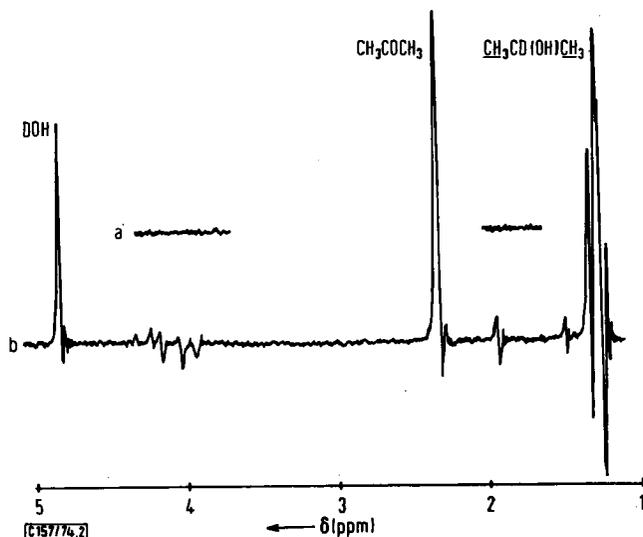


Abb. 2. Das System Aceton/[2-D<sub>1</sub>]Isopropylalkohol: a) vor der Bestrahlung, b) während der Photolyse. Das CIDNP-Spektrum von Isopropylalkohol ist ausgeprägter als in Abb. 1

<sup>7)</sup> J. Bargon und K.-G. Seifert, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 78, 187 (1974).

Signale von Isopropylalkohol: Die Methylgruppen zeigen wiederum A/E ebenso wie das Multiplett der CH-Gruppe. Dieses Spektrum ist eine weitere Bestätigung dafür, daß das Radikalpaar in Propen-2-ol und Isopropylalkohol unter Übertragung eines Wasserstoffatoms der Methylgruppen disproportioniert:



Die CIDNP-Signale des Alkohols sind ausgeprägter, da keine Ausgangsabsorption kompensiert werden muß.

### 3. Aceton/[1,1,1,3,3,3-D<sub>6</sub>]Isopropylalkohol

[D<sub>6</sub>]Isopropylalkohol verursacht ein breites NMR-Signal bei  $\delta = 4.1$  ppm (Abb. 3). Während der Bestrahlung erscheinen rechts und links davon die CIDNP-Signale der olefinischen Protonen von Propen-2-ol. Das besondere Ergebnis dieses Experiments ist die Bildung von Isopropylalkohol ( $\delta = 1.3$  ppm). Da das primäre Radikalpaar aus zwei verschiedenen Radikalen besteht, kann dieser Alkohol nicht durch Disproportionierung des folgenden Pairs entstehen:

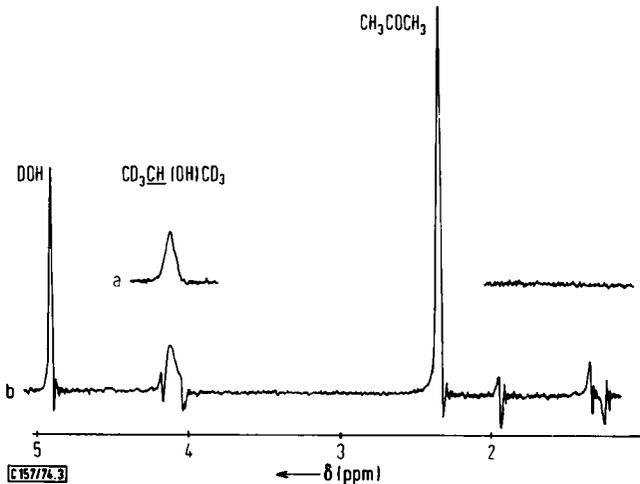
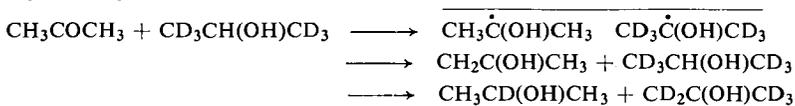


Abb. 3. Das System Aceton/[1,1,1,3,3,3-D<sub>6</sub>]Isopropylalkohol: a) vor der Bestrahlung, b) während der Photolyse. Die Methylgruppen von Isopropylalkohol zeigen CIDNP

Theoretisch können aus dem primären Radikalpaar nur [D<sub>6</sub>]Isopropylalkohol und [H<sub>6</sub>]Isopropylalkohol gebildet werden. Demnach muß [H<sub>7</sub>]Isopropylalkohol durch Disproportionierung zweier 2-Hydroxypropyl-Radikale entstehen, die zuvor ein neues unkorreliertes Radikalpaar gebildet haben:



Die Intensität der CIDNP-Signale des so entstandenen Alkohols beträgt ca.  $\frac{1}{5}$  der Intensität der entsprechenden Signale wie in 1. oder 2. In dem System  $[D_6]$ Isopropylalkohol/Aceton läßt sich der Diffusionsschritt (6) mit Hilfe der CIDNP-Spektroskopie qualitativ leicht nachweisen. Auf eine quantitative Abschätzung des Anteils der Diffusion im gesamten Reaktionsablauf aus den Intensitäten der CIDNP-Signale wurde verzichtet, da einige dazu notwendige Parameter, wie z. B. Relaxationseffekte, nicht bekannt sind.

#### 4. Aceton/[1,1,1,2,3,3,3- $D_7$ ]Isopropylalkohol

Dieses Experiment wurde durchgeführt, um das vollständige CIDNP-Spektrum von Propen-2-ol zu erhalten, weil hier keine störenden Absorptionen der Ausgangsverbindungen vorliegen (Abb. 4). Das Spektrum wurde bereits vorher beobachtet,

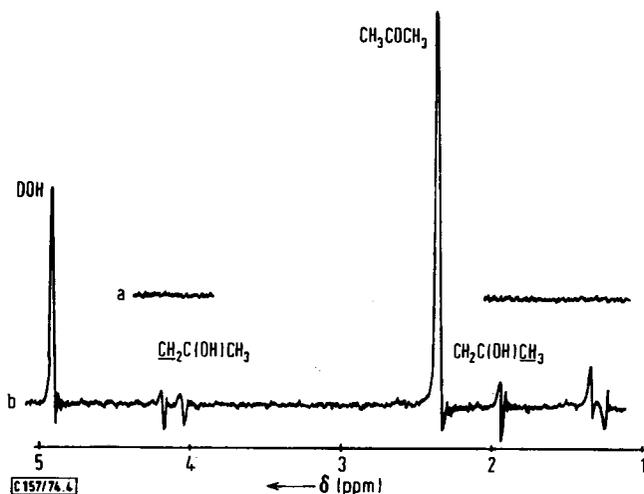


Abb. 4. Das System Aceton/[1,1,1,2,3,3,3- $D_7$ ]Isopropylalkohol: a) vor der Bestrahlung, b) während der Photolyse. Es erscheint das gesamte CIDNP-Spektrum von Propen-2-ol

indem die Signale der CH-Gruppe des Alkohols durch Spin-Entkopplung auf ein Signal reduziert wurden<sup>3)</sup>. Die in dieser Arbeit beschriebene Methode ist ohne größeren technischen Aufwand durchzuführen und auch auf die Registrierung der CIDNP-Spektren anderer Enole anwendbar. Da das Signal der Methylgruppe des Enols genauso groß ist wie in 1. und 2., kann geschlossen werden, daß bevorzugt Disproportionierung in  $CH_2C(OH)CH_3$  und nicht in  $CD_2C(OH)CD_3$  eintritt. Diese Beobachtung dürfte auf den Deuterium-Isotopeneffekt zurückzuführen sein, da die Übertragung eines Wasserstoffatoms weniger Energie erfordert als die eines Deuteriumatoms.

Abb. 5 zeigt nochmals das gesamte CIDNP-Spektrum von Propen-2-ol in Entropiepolarisation in größerer Verstärkung. In wäßriger Lösung betragen die Resonanzfrequenzen: 1.95 (X), 4.1 (A) und 4.25 ppm (B).

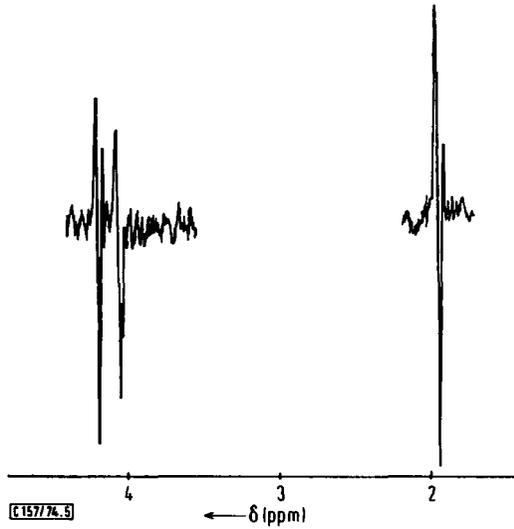
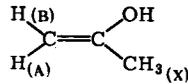


Abb. 5. Das CIDNP-Spektrum von Propen-2-ol in Entropiepolarisation



### 5. $[\text{D}_6]$ Aceton-Isopropylalkohol

In diesem System werden während der Bestrahlung wie erwartet Propen-2-ol und Isopropylalkohol gebildet (Abb. 6), wobei die letztere Verbindung wieder durch Disproportionierung von sekundären unkorrelierten Radikalpaaren entsteht. Bemerkenswert ist das CIDNP-Signal von Monodeuterioaceton bei  $\delta = 2.35$  ppm, das

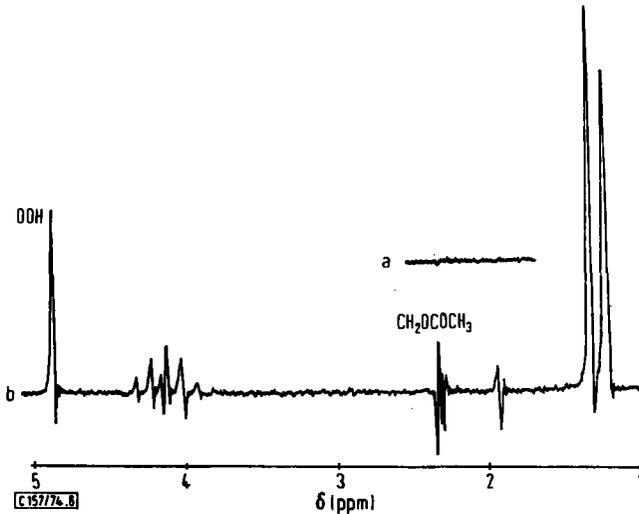


Abb. 6. Das System  $[\text{D}_6]$ Aceton/Isopropylalkohol: a) vor der Bestrahlung, b) während der Photolyse.  $[\text{D}_1]$ Aceton zeigt Entropiepolarisation

gemäß Reaktion (7) gebildet wird. Wegen der kleinen Kopplungskonstanten von 1,6 Hz (H-D-Kopplung) ist das Signal aufgespalten und kann CIDNP-spektroskopisch beobachtet werden im Gegensatz zu polarisiertem Aceton, in dem sich Emission und Absorption gerade kompensieren. Nach den Regeln der CIDNP-Spektroskopie<sup>8)</sup> kann die Phase der Polarisation durch die Käfigreaktion eines Radikalpaars mit Triplett-Multiplizität erklärt werden.

#### 6. [D<sub>6</sub>]Aceton-[2-D<sub>1</sub>]Isopropylalkohol

Mit Hilfe dieses Systems kann wie in 4. das gesamte CIDNP-Spektrum von Propen-2-ol registriert werden, da das NMR-Spektrum vor der Bestrahlung nur aus dem breiten Signal der Methylgruppen des Alkohols besteht. Neben dem Enol wird wieder das CIDNP-Spektrum von Isopropylalkohol beobachtet, der sich durch Disproportionierung von sekundären Radikalpaaren bildet.

#### 7. [D<sub>6</sub>]Aceton/[1,1,1,3,3,3-D<sub>6</sub>]Isopropylalkohol

Bei der Photolyse dieses Systems wird keine Protonen-CIDNP beobachtet, da das einzige Wasserstoffatom des Alkohols von der Carbonylgruppe abstrahiert wird und anschließend gegen Deuterium aus dem Lösungsmittel D<sub>2</sub>O austauscht. Die Reaktionsprodukte sind vollständig deuteriert und können nur mit der Deuterium-CIDNP-Spektroskopie untersucht werden.

Der Autor dankt Herrn Dr. F. Gerhart, Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen, für die Erlaubnis, das NMR-Spektrometer und die Photolyseapparatur benutzen zu dürfen.

### Experimenteller Teil

0,2 M Lösungen von Aceton und Isopropylalkohol in D<sub>2</sub>O werden im Meßraum eines Varian A 60 NMR-Spektrometers bestrahlt. Das Licht einer Osram HBO 500 Quecksilber-Hochdruck-Lampe wird über einen UV-Lichtleiter der Fa. Schott in das NMR-Meßröhrchen geleitet. Die verwendeten Substanzen (Fa. Carl Roth OHG, Karlsruhe) waren zu 99 % deuteriert. Während der Photolyse war Luft zugegen, da eine mit Argon gespülte Reaktionslösung während der Bestrahlung die gleichen CIDNP-Spektren ergab wie ohne Ar-Spülung. Die angegebenen chemischen Verschiebungen beziehen sich auf TMS als äußeren Standard.

<sup>8)</sup> R. Kaptein, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 6251 (1972).