

22. Spektroskopische Untersuchungen über die Rolle des Käfig-Effektes bei der Prädissoziation aromatischer Nitroverbindungen

von Ernst Lippert

Stranski-Institut für Physikalische und Theoretische Chemie,
Technische Universität Berlin, D-1000 Berlin 12

und Jürgen Kelm

Fachgruppe Sonderprüfungen für organische Stoffe,
Bundesanstalt für Materialprüfung, D-1000 Berlin 45

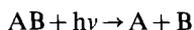
In Memoriam *Heinrich Labhart*

(14.XI.77)

Summary

Photolysis of the bond $R_{ar}-NO_2$ contributes to quenching of the fluorescence of aromatic nitro compounds. Since no nitro compound is known which fluoresces above $20,000\text{ cm}^{-1}$ photolysis must occur via a predissociation process. Either a fluorine-substituted nitro compound or fluorobenzene as the solvent was used for the irradiation experiments so that $^{19}\text{F-NMR}$ spectroscopy could be used to analyse the reaction products. Cage effects play an important role. With a large distance between the radicals R_{ar}^{\cdot} and NO_2^{\cdot} , the phenyl radical forms a diphenyl compound with a benzenetype solvent molecule, and with small distance recombination will occur. For medium to long distances geminal recombination will also occur, not to the initial nitro compound, but to the corresponding nitrite, which in the presence of oxygen forms *o*-nitrophenol. Mass spectrometry showed that the added oxygen atom is located in the nitro group.

1. Die Rolle des Käfig-Effektes bei der Photolyse. - Nach einer photolytischen Reaktion der Art



ist die Summe der Anfangsgeschwindigkeiten der beiden Bruchstücke um so grösser, je grösser der Überschuss der Anregungsenergie über die Dissoziationsenergie D ist. Bei der Photodissoziation ist $\Sigma E_{kin} = h\nu - D$, bei der Prädissoziation $\Sigma E_{kin} = h\nu + Q - D$, wo Q die während der Lebensdauer des Anregungszustandes zugeführte Aktivierungsenergie bedeutet (*Fig. 1*) [1].

Die Wahrscheinlichkeit für die Rekombination der beiden Bruchstücke A und B zum ursprünglichen Molekül AB nach der Photolyse ist in der Gasphase sehr gering, während sie in Molekülkristallen nahe bei eins liegen kann. In flüssigen Phasen

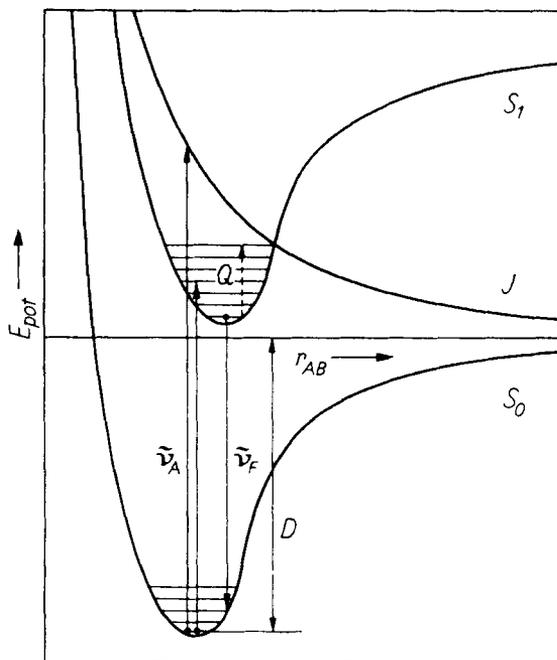


Fig. 1. Der Verlauf der Potentialflächen der stabilen Elektronenzustände S_0 und S_1 sowie eines instabilen Zustandes J eines Moleküls AB längs des Bindungsabstandes r_{AB} [1]

hingegen liegt die Wahrscheinlichkeit zur Rekombination zweier Bruchstücke eines Moleküls zum ursprünglichen Molekül bei einem mittleren Wert, und zwar wegen des sogenannten Käfig-Effektes (*cage effect*), denn die Moleküle, die dem sich photolytisch zersetzenden Molekül benachbart sind, übernehmen die kinetische Energie der Bruchstücke durch Stöße als Wärme und begrenzen damit den primären Abstand zwischen den beiden Reaktionsprodukten. Je grösser die Wellenzahl des Erregungslichtes, desto grösser ist die Reaktionswärme der exothermen Reaktion, also desto kleiner die Wahrscheinlichkeit für die geminale (paarweise) Rekombination. Aber selbst dann, wenn diese geminale Rekombination erfolgt, hängt es vom primären Abstand der Bruchstücke sowie von deren Wechselwirkungen mit den Molekülen des umgebenden Lösungsmittelkäfigs ab, ob sie zum ursprünglichen Molekül rekombinieren oder zu einem Umlagerungsprodukt davon.

Quantitative Experimente zur geminalen Rekombination wurden bisher nur am einfachsten Fall, der Prädissoziation von I_2 , durchgeführt [2], und zwar durch Anregung mit 5 ps breiten Laser-Pulsen bei 530 nm in den stabilen Zustand $^3\Pi_{ou}^+$, aus dem die stoss-induzierte Prädissoziation zu einem Paar Jodatome in deren $^2P_{3/2}$ -Grundzustand erfolgt. Durch die hohe Intensität des Anregungs-Impulses wird die Probe bei 530 nm stärker durchlässig, so dass man die Rekombination an einer Abnahme dieser Transmission mittels schwacher Messpulse bei 530 nm nach der Erregung messend verfolgen kann. Für die direkte Rekombination der Jodatome konnte eine Zeit von etwa 170 ps in CCl_4 und von 70 ps in Hexadekan gemessen werden. Das ist sehr viel schneller als unter den Versuchsbedingungen für die diffusionskontrollierte Rückbildung $I + I \rightarrow I_2$ zu erwarten wäre.

2. Die Prädissoziation aromatischer Nitroverbindungen. - Die Photolyse aromatischer Nitroverbindungen in verdünnter Lösung liefert ein weiteres Beispiel für den dynamischen Charakter dieses sogenannten Käfig-Effektes, nämlich die durch den jeweiligen Elastizitäts-Charakter der Stösse bedingte Impuls- bzw. Drehimpuls-Übertragung. Aromatische Nitroverbindungen sind nur unterhalb 20000 cm^{-1} fluoreszenzfähig [3]; weder durch Substitution am Benzolring des Nitrobenzols noch durch Variation der Temperatur, der Viskosität oder der Natur des Lösungsmittels konnte diese energetische Grenze bisher überschritten werden.

Figur 2 zeigt am Beispiel der Lösungsmittelabhängigkeit des Fluoreszenzspektrums von 4-Dimethylamino-4'-nitro-diphenyl, wie die Fluoreszenzintensität und damit die Fluoreszenzquantenausbeute verschwindend kleine Werte annehmen, sobald sich die Fluoreszenzbande der Energiegrenze von 20000 cm^{-1} nähert. Die Tatsache, dass es sich bei allen aromatischen Nitroverbindungen stets um die gleiche spektrale Grenze handelt, deutet darauf hin, dass es sich bei dieser Grenze wirklich um eine Prädissoziation handelt (Fig. 1).

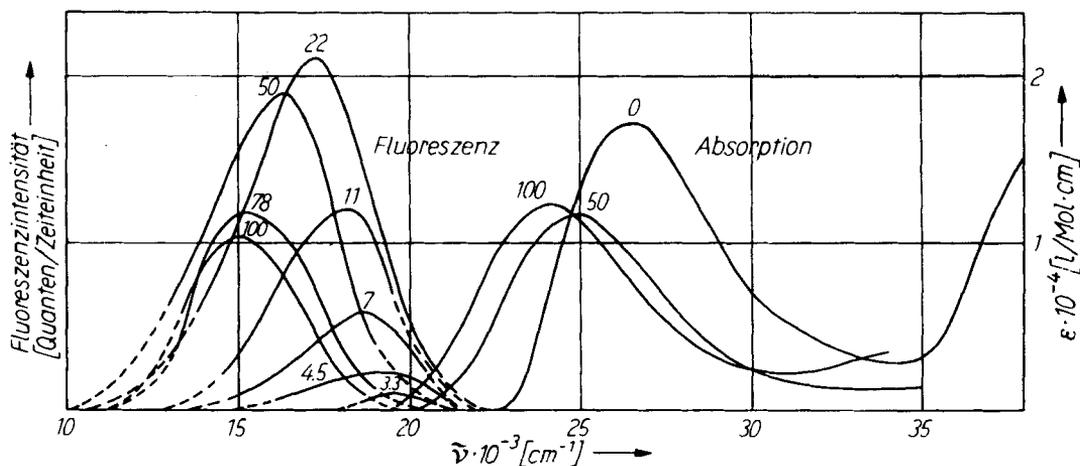


Fig. 2. Fluoreszenz- und Absorptionsspektren von 4-Dimethylamino-4'-nitro-diphenyl ($5 \cdot 10^{-5}$ molar in Lösungsmittelmischungen). Die Zahlen über den Maxima bedeuten Vol.-% *o*-Dichlorbenzol in Cyclohexan. In reinem Cyclohexan ist die Fluoreszenzintensität praktisch gleich Null [1]

Die Prädissoziation ist eine monomolekulare Zerfallsreaktion. In dem oben genannten Grenzbereich, in dem sie mit der Fluoreszenz konkurriert, ist ihre Geschwindigkeitskonstante von der Grössenordnung der reziproken mittleren Fluoreszenzabklingzeit, $k \sim 1\text{ ns}^{-1}$. Dieser Wert ist gleich dem Frequenzfaktor, der etwa gleich der C,N-Valenzschwingungsfrequenz ist, $\nu = c \cdot \tilde{\nu} \sim (0.3\text{ Gm/s}) (1000\text{ cm}^{-1}) = 30\text{ ps}^{-1}$, multipliziert mit dem Boltzmannfaktor, woraus sich bei Raumtemperatur ein mittlerer Wert für die maximale Aktivierungsenergie von 25 kJ mol^{-1} ergibt. Wenn diese Energie der Grenzenergie von $20000\text{ cm}^{-1} \sim 240\text{ kJ mol}^{-1}$ hinzuaddiert wird, so wird die Dissoziationsenergie der C,N-Bindung im Nitrobenzol von 260 kJ mol^{-1} [4] überschritten, die Prädissoziation also ermöglicht.

Mit der Fluoreszenz und der Prädissoziation der C,N-Bindung konkurrieren mindestens noch drei weitere photochemische Primärprozesse, nämlich die Photo-

lyse einer N,O-Bindung [5] und die Anlagerung eines Lösungsmittel-H-Atoms an die Nitrogruppe [6], für die einige chemische Reaktionen sprechen, sowie die Interkombination zu $\pi\pi^*$ -Triplett-Zuständen und/oder die Konversion zu $n\pi^*$ -Zuständen, die die Fluoreszenz (bei spektralen Verschiebungen zu längeren Wellen hin) löschen (vgl. Fig. 2). Hier soll nur gezeigt werden, dass die Spaltung der C,N-Bindung an der Fluoreszenzlöschung beteiligt ist.

3. ^{19}F -NMR.-Spektroskopie als analytisches Hilfsmittel. - Die systematische Untersuchung der Photolyse aromatischer Nitroverbindungen erfolgte mit der ^{19}F -NMR.-Spektroskopie als analytischem Hilfsmittel, weil hier die chemische Verschiebung des ^{19}F -Signals stark von der Stellung und der Natur von Sub-

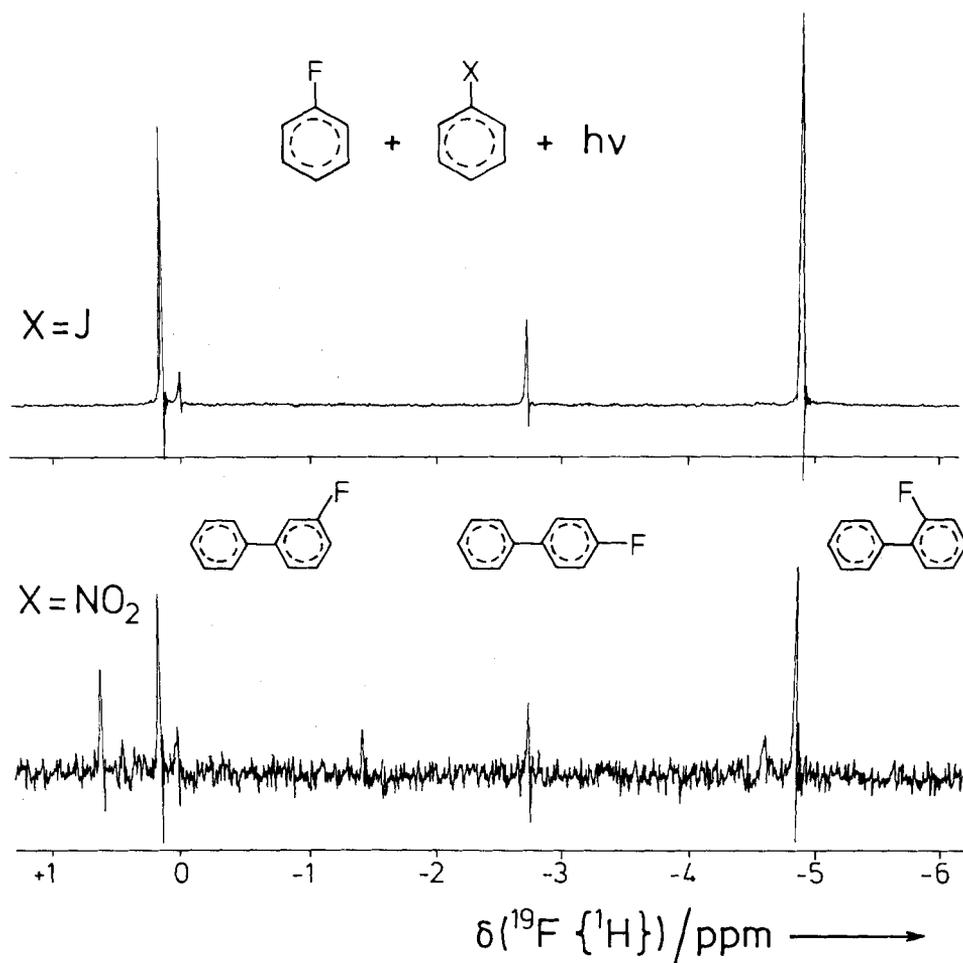


Fig. 3. Die chemische Verschiebung der ^{19}F -NMR.-Signale von photochemischen Reaktionsprodukten gegen das Signal von Fluorbenzol als Referenz (Resonanzen bei niedrigerem Feld positiv, Protonen entkoppelt)

stituenten abhängt und weil die Signal-Höhe der Konzentration weitgehend proportional ist.

Die Bestrahlung erfolgte mit einer *Hanauer* Quecksilber-Hochdrucklampe Q81 oder mit einer Quecksilber-Höchstdrucklampe *Osram* HBO 200, die NMR.-Messungen mit einem *Varian* XL-100-15 und die massenspektroskopischen Untersuchungen (für die wir Herrn Dr. *G. Holzmann* zu grossem Dank verbunden sind) mit einem *Varian* MAT 711; über die weiteren experimentellen Details wird an anderer Stelle ausführlich berichtet [7].

In vorbereitenden Untersuchungen [8] konnte gezeigt werden, dass die gewählte Analysenmethode für das beabsichtigte Forschungsvorhaben geeignet war: Bei der Photolyse von Jodbenzol in Fluorbenzol bilden die primär entstehenden Phenylradikale mit dem Lösungsmittel Fluorbenzol isomere Fluordiphenyle, und zwar im Verhältnis *o:m:p* wie 51:38:11 (aus den Pikintensitäten), verglichen mit den chemisch bestimmten Isomeren-Verhältnissen von 54:31:15 für bei 353 K thermisch gebildete Phenylradikale mit Fluorbenzol [9], von 57:27:16 desgleichen mit Chlorbenzol [10] bzw. 50:32:18 [11] sowie von 48:36:16 für die Radiolyse von Brombenzol [12].

Bei der Bestrahlung von Nitrobenzolderivaten wurden die erwarteten Fluordiphenylderivate tatsächlich beobachtet, und zwar in Isomeren-Verhältnissen, wie sie bei der Bestrahlung entsprechender Jodverbindungen gefunden werden (*Fig. 3*).

4. Ergebnisse und Diskussion. - In den erhaltenen ^{19}F -Spektren treten noch weitere Signale auf, die durch die bisher diskutierten Verbindungen nicht erklärt werden können. Deshalb wurden die drei Isomeren von Fluornitrobenzol z. B. in benzolischer Lösung bestrahlt (*Fig. 4*). Dabei wurde auch eine Bildung von 4-Fluor-2-nitrophenol festgestellt, die nur durch Ausschluss von Luftsauerstoff unterdrückt

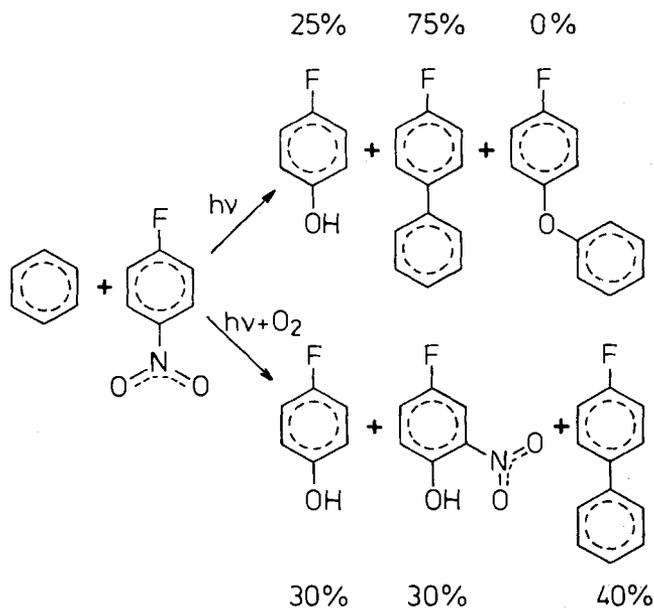


Fig. 4. Reaktionsprodukte der Photolyse von p-Fluor-nitrobenzol in benzolischer Lösung

werden konnte; bei Zusatz von $^{18}\text{O}_2$ in molekularem Zustande konnte massenspektroskopisch nachgewiesen werden, dass sich das zusätzliche, dritte Sauerstoffatom des Photoproduktes in der Nitrogruppe, also nicht in der phenolischen Hydroxygruppe befindet (Fig. 5). Damit konnte gezeigt werden, dass nach der Prädissoziation der C,N-Bindung drei sekundäre Parallelreaktionen auftreten, nämlich (Fig. 6):

a) Das Phenyl- und das Nitro-Radikal rekombinieren sich zur Ausgangssubstanz; dies trägt dazu bei, dass die effektive Quantenausbeute der Photolyse aromatischer Nitroverbindungen selbst in Fällen vollständiger Fluoreszenzlöschung gering ist;

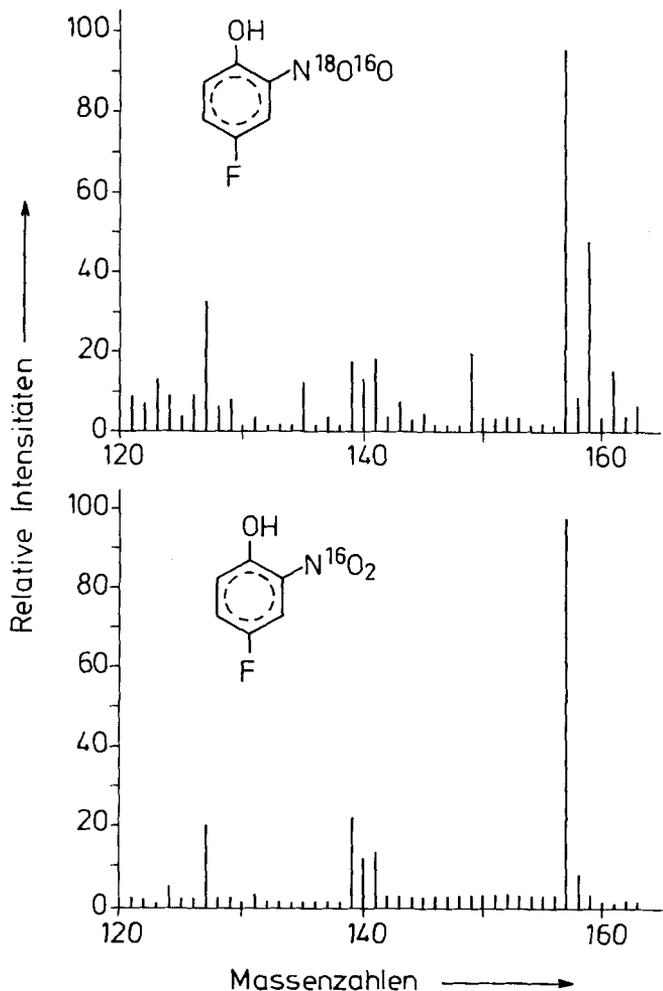


Fig. 5. Massenspektren des Reaktionsproduktes 4-Fluor-2-nitrophenol, erhalten durch die Bestrahlung von *p*-Fluor-nitrobenzol in benzolischer Lösung bei Sättigung mit Sauerstoff, und zwar unten mit $^{16}\text{O}_2$, oben mit $^{18}\text{O}_2$: $^{16}\text{O}_2$ wie 1:1

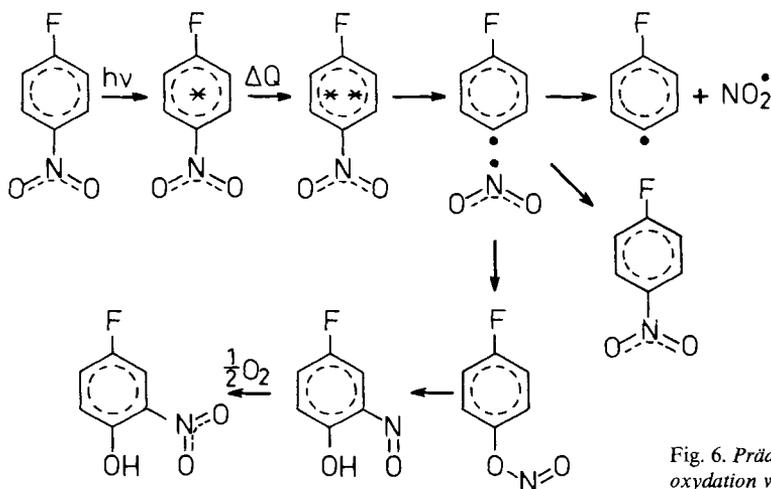


Fig. 6. Prädissoziation und Photooxydation von p-Fluor-nitrobenzol

b) Es findet eine Rekombination der beiden bei der Primär-Reaktion gebildeten Radikale statt, aber nicht zur ursprünglichen Nitroverbindung, sondern zum entsprechenden Nitrit; in diesem Fall war also die räumliche Trennung der Radikale im Mittel grösser als bei der Reaktion a), so dass die Wahrscheinlichkeit grösser ist, dass bei der Rekombination nicht das N-Atom, sondern ein O-Atom der NO_2 -Gruppe das radikalische C-Atom des Phenylradikals trifft. Jenes O-Atom fängt sich dann ein H-Atom (möglicherweise ein im Ring benachbartes) ein und bildet die OH-Gruppe des Reaktionsproduktes, während die verbleibende NO-Gruppe abgetrennt wird und sich an ein benachbartes C-Atom des Phenylringes addiert, wo diese Nitrosogruppe dann zur Nitrogruppe oxydiert wird;

c) Nach der Photolyse ist der Abstand zwischen den beiden Radikalen $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}^\cdot$ und NO_2^\cdot so gross geworden, dass die Wahrscheinlichkeit für die geminale Rekombination so gering ist, dass nun der Einfang eines Lösungsmittelmoleküls durch das aggressive Fluorphenylradikal überwiegt: auf diese Weise entstehen die ursprünglich beobachteten Diphenyl-Isomeren.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Hochschulförderung des VDEh danken wir für wertvolle Beihilfen.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] E. Lippert, W. Lüder, F. Moll, W. Nägele, H. Boos, H. Prigge & I. Seibold-Blankenstein, *Angew. Chem.* 73, 695 (1961).
- [2] T.J. Chuang, G.W. Hoffmann & K.B. Eisenthal, *Chem. Physics Letters* 25, 201 (1974).
- [3] E. Lippert, *Z. phys. Chem.* 2, 328 (1954).
- [4] E. Wicke in *Landolt-Börnstein*, 6. Aufl., Bd. 1/2, S. 37 (1951).
- [5] S. Hastings & F. Matsen, *J. Amer. chem. Soc.* 70, 3514 (1948).
- [6] «Photochemie», VEB Dt. Verlag der Wissenschaften Berlin 1976.
- [7] J. Kelm, Dissertation, Technische Universität Berlin, D83, 1977.
- [8] J. Kelm & E. Lippert, *Z. phys. Chem.* 95, 313 (1975).
- [9] D.R. Augood & G. Williams, *Nature* 167, 725 (1951), *J. chem. Soc.* 1953, 3412.
- [10] R. Huisgen & R. Grashey, *Liebigs Ann. Chem.* 607, 46 (1957).
- [11] S. Chang, D.H. Hey & G.H. Williams, *J. chem. Soc.* 1958, 1885, 2600, 4403.
- [12] A.F. Everard & G.A. Swan, *Proc. chem. Soc.* 1961, 212.