

BLITZPHOTOLYSE VON DESOXYBENZOINEN IN LÖSUNG

G. AMIRZADEH, R. KUHLMANN und W. SCHNABEL

Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung Berlin GmbH, Bereich Strahlenchemie, D-1000 Berlin 39 (B.R.D.)

(Eingegangen am 27. Januar 1978, in revidierter Form: 29. April 1978)

Zusammenfassung

Desoxybenzoin (DB) α -Methyl-desoxybenzoin (MDB) und α -Phenyl-desoxybenzoin (PDB) wurden mit 25 ns-Blitzen eines Rubinlasers bestrahlt ($\lambda = 347,1$ nm nach Frequenzverdopplung). In benzolischer Lösung wurden unmittelbar nach Blitzende die optischen Absorptionsspektren der Triplets beobachtet. Aus dem Abfalle der T-T-Spektren wurden folgende Triplett-Zerfall-Konstanten bestimmt: $1,3 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ (DB), $3,7 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ (PDB) und $1,1 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ (MDB). Beim Zerfall der Triplets erfolgt α -Spaltung. Nach dem Abklingen der T-T-Absorption wurden die Spektren der Radikale $\text{C}_6\text{H}_5\dot{\text{C}}\text{H}_2$ (I), $\text{C}_6\text{H}_5\dot{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)$ (II) bzw. $\text{C}_6\text{H}_5\dot{\text{C}}\text{H}(\text{C}_6\text{H}_5)$ (III) erhalten. Im Falle des PDB wurde nach dem Blitz simultan mit dem Abfall des T-T-Spektrums oberhalb 380 nm der Aufbau der Diphenylcarbinylnradikale (III) bei 338 nm beobachtet. Die letzteren wurden durch annähernd begegnungskontrollierte Prozesse desaktiviert ($k_2 = 4 \times 10^9 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Mit Methylmethacrylat (MMA) und Acrylnitril (AN) reagieren die Radikale III relativ langsam ($k_{\text{MMA}}: 5 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bzw. $k_{\text{AN}}: 1,5 \times 10^3 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$).

Polymerisierbare ungesättigte Verbindungen löschen die Triplets der Desoxybenzoine mit unterschiedlicher Effektivität ($k_q: 6,5 \times 10^9 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ beim System DB-Styrol; ansonsten betragen die k_q -Werte zwischen 10^7 und $10^9 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$).

Die Triplets der Desoxybenzoine reagieren mit Tetrahydrofuran. Die Reaktivität nimmt in der Reihenfolge DB > MDB > PDB ab.

Summary

Desoxybenzoin (DB), α -Methyldeoxybenzoin (MDB) and α -Phenyldeoxybenzoin (PDB) were irradiated with 25 ns flashes of 347.1 nm light. Optical absorption spectra obtained in benzene solution immediately after the flash were assigned to triplets. Rate constants of the triplet decay were determined: $1.3 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ (DB), $3.7 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ (PDB) and $1.1 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ (MDB). After the decay of the triplet spectra, the spectra of the substituted benzylnradicals produced by α -scission were observed: $\text{C}_6\text{H}_5\dot{\text{C}}\text{H}_2$ (I), $\text{C}_6\text{H}_5\dot{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)$ (II) and $\text{C}_6\text{H}_5\dot{\text{C}}\text{H}(\text{C}_6\text{H}_5)$ (III). In the case of PDB the formation of

the 338 nm band of radical III was found to occur simultaneously with the decay of the T-T spectrum at $\lambda > 380$ nm. Radicals III are deactivated by a process that is almost encounter controlled ($k_2: 4 \times 10^9 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$). They react with methylmethacrylate (MMA) and acrylonitrile (AN) relatively slowly ($k_{\text{MMA}}: 5 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ and $k_{\text{AN}}: 1.5 \times 10^3 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$).

Unsaturated compounds capable of undergoing polymerization act as quenchers for triplets of the deoxybenzoin compounds. The reactivity varies ($k_q: 6.5 \times 10^9 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ in the case DB-styrene, in other cases between 10^7 and $10^9 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Triplets of the deoxybenzoin compounds react with tetrahydrofuran. The reactivity decreases in the series DB > MDB > PDB.

1. Einleitung

In früheren Untersuchungen [1, 2] haben wir uns mit der Photolyse von Benzoinverbindungen (Benzoin, Benzoinacetat, Benzoinäther) befasst. Insbesondere interessierten uns die Reaktionen ungesättigter Verbindungen (Methylmethacrylat, Vinylacetat, Styrol) mit den triplett-angeregten Sensibilisatoren und mit den Radikalen, die bei der α -Spaltung der genannten Benzoinverbindungen entstehen. In der vorliegenden Arbeit werden ähnliche Versuche mit Desoxybenzoin (α -Methyldeoxybenzoin und α -Phenyldeoxybenzoin) beschrieben. Heine *et al.* [3] sowie Lewis *et al.* [4] schlossen aufgrund von Produktanalysen, dass bei der Bestrahlung der genannten Desoxybenzoinverbindungen in entgastem benzolischen Lösungen die α -Spaltung der einzige Primärprozess ist und dass in Gemischen von Benzol und Propanol-2 die Photoreduktion mit der α -Spaltung konkurriert. Untersuchungen [5] mit (S)-(+)-2-Phenylpropiophenon (α -Methyldeoxybenzoin) führten zu dem Ergebnis, dass in benzolischer Lösung die Quantenausbeute für die α -Spaltung nahezu eins ist und dass etwa die Hälfte der ursprünglich gespaltenen Molekeln durch Rekombination der Fragmentradikale im "Käfig" der umgebenden Lösungsmittelmolekeln zurückgebildet wird.

2. Experimentelles

2.1. Substanzen

Desoxybenzoin (Merck, p.a. 99%) wurde aus n-Hexan umkristallisiert. Methyldeoxybenzoin wurde entsprechend einer Vorschrift von Meyer und Oelkers [6] hergestellt. Es wurde aus Äthanol umkristallisiert. Phenyldeoxybenzoin wurde uns von der Bayer AG zur Verfügung gestellt. Es wurde aus n-Hexan umkristallisiert.

Styrol, Methylmethacrylat, Acrylnitril und Vinylacetat wurden von der Firma Merck bezogen. Sie wurden durch Ausschütteln mit 10%iger NaOH-Lösung vom Stabilisator befreit und ansonsten wie früher beschrieben behandelt [7].

Benzol (Merck, p.a. 99%) wurde mit konzentrierter H_2SO_4 ausgeschüttelt, mit $NaHCO_3$ -Lösung und mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen über eine Spaltrohrkolonne (Fischer, Bonn) destilliert.

Tetrahydrofuran (Merck, p.a. 95%) wurde getrocknet und mit NaOH behandelt. Anschliessend wurde es mit Natrium versetzt und über eine Spaltrohrkolonne destilliert.

Isopropanol (Merck, p.a.) und Piperlylen (Merck, p.a.) wurden über eine Spaltrohrkolonne destilliert.

2.2. Bestrahlungen

Ar-gesättigte Lösungen der Desoxybenzoine wurden in Quarzampullen der Schichtdicke 1 cm bei Raumtemperatur mit 25 ns-Blitzen eines frequenzverdoppelten Rubinlasers (Korad, Modell K1QS2, $\lambda = 347,1$ nm) bestrahlt. Die Intensität des einfallenden Lichtes betrug etwa 4×10^{16} Photonen pro Blitz. Die Konzentration der Desoxybenzoine wurde so gehalten, dass nicht mehr als etwa 20% des einfallenden Laserlichtes absorbiert wurde, so dass die Lösung annähernd homogen ausgeleuchtet wurde. Typische Versuchsbedingungen sind in Tabelle 1 aufgeführt.

3. Ergebnisse

3.1. Transient-Spektren und deren Zerfall

3.1.1. Benzolische Lösungen in Abwesenheit von Sauerstoff

Abbildung 1 zeigt Absorptionsspektren, die unmittelbar nach Blitzende und zu einem späteren Zeitpunkt erhalten wurden. Im Falle des DB besitzt das unmittelbar nach dem Blitz gemessene Spektrum (Abb. 1(a), Spektrum 1) Maxima bei 315 nm (stark ausgeprägt) und bei etwa 450 nm (schwach ausgeprägt). Ein ähnliches Spektrum wurde mit MDB erhalten. Das ausgeprägte Maximum liegt hier bei etwa 325 nm. Im Falle des PDB wurden Maxima bei 338 nm und 425 nm beobachtet (Abb. 1(b), Spektrum 1). Die anfängliche Absorption fiel im Wellenlängenbereich oberhalb 360 nm in allen drei Fällen über mehrere Halbwertszeiten nach erster Ordnung ab. Typische Oszillo-

TABELLE 1

Versuchsbedingungen bei der Bestrahlung der Desoxybenzoine

Substanz	Konzentration (mol l ⁻¹)	Absorption (%)	$\epsilon_{347.1 \text{ nm}}$ (Benzol) (l mol ⁻¹ cm ⁻¹)
Desoxybenzoin (DB)	1×10^{-3}	14,1	66
Methyl-desoxybenzoin (MDB)	1×10^{-3}	22,9	113
Phenyl-desoxybenzoin (PDB)	8×10^{-4}	20,0	121

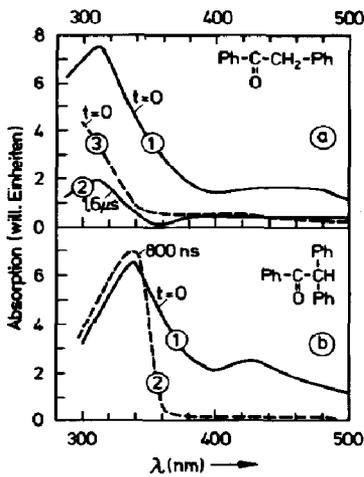


Abb. 1. Optische Absorptionsspektren der Zwischenprodukte, erhalten durch Bestrahlung von Desoxybenzoinen in Lösung bei Raumtemperatur mit 25 ns-Blitzen ($\lambda = 347,1$ nm). (a) Desoxybenzoin (1×10^{-3} mol l^{-1}); (b) α -Phenyldesoxybenzoin (8×10^{-4} mol l^{-1}). Spektren (1) und (2) in benzolischer, Spektrum (3) in Tetrahydrofuranlösung. Absorbierte Dosis pro Blitz: $5,0 \times 10^{-5}$ Einstein l^{-1} .

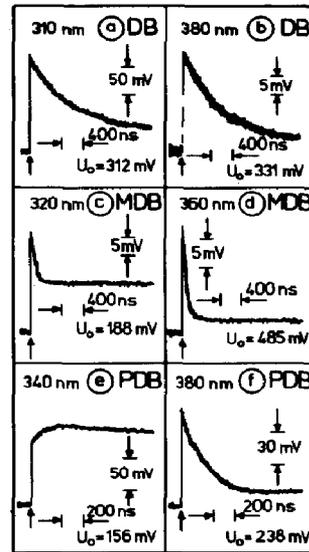


Abb. 2. Oszillographenbilder, die Änderung der optischen Absorption nach der Bestrahlung mit 25 ns-Blitzen darstellend. Benzolische O_2 -freie Lösungen von DB (a) und (b), MDB (c) und (d) und PDM (e) und (f). Absorbierte Dosis pro Blitz: (a), (b), (e), (f): $7,0 \times 10^{-5}$ Einstein l^{-1} ; (c), (d): $2,2 \times 10^{-5}$ Einstein l^{-1} .

graphenbilder und halblogarithmische Auftragungen der Extinktion als Funktion der Zeit enthalten die Abb. 2 und 3. Die Geschwindigkeitskonstanten k_1 sind in Tabelle 2 wiedergegeben.

Auch im Wellenlängenbereich unterhalb 360 nm wurde im Falle des DB und des MDB ein schneller Abfall der Absorption beobachtet. Jedoch verblieben hier relativ starke Restabsorptionen (s. entsprechende Oszillographenbilder in Abb. 2). Das Maximum der nach dem schnellen Abfall verbleibenden Spektren liegt bei etwa 315 nm.

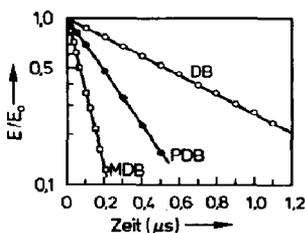


Abb. 3. Halblogarithmische Auftragung der relativen Extinktion bei $\lambda = 380$ nm als Funktion der Zeit nach einem 25 ns-Blitz. Benzolische Lösungen von DB, MDB und PDB (Konzentrationen: wie in Tabelle 1 angegeben).

TABELLE 2

Geschwindigkeitskonstanten des Abfalls der anfänglichen Absorption nach erster Ordnung (gemessen in Abwesenheit von O₂ bei Raumtemperatur)

Substanz	Lösungsmittel	k^* (s ⁻¹)	λ (nm)
Desoxybenzoin (DB)	Benzol	$1,3 \times 10^6$ ($1,6 \times 10^6$)	300 - 500
	2-Propanol	$1,0 \times 10^7$	
	Tetrahydrofuran	$> 10^8$	
Methyldesoxybenzoin (MDB)	Benzol	$1,1 \times 10^7$ ($2,1 \times 10^7$)	300 - 500
	Tetrahydrofuran	$2,1 \times 10^7$	
Phenyldesoxybenzoin (PDB)	Benzol	$3,7 \times 10^6$ (1×10^8)	350 - 500
	Tetrahydrofuran	$3,7 \times 10^6$	

*In Klammern Werte für den Tripletzerfall, die von Heine *et al.* [3] bei stationären Bestrahlungen durch Löschung der Benzaldehydausbeute mit Naphthalin erhalten wurden

Im Falle des PDB wurde ein schneller Abfall nur bei Wellenlängen oberhalb von 360 nm beobachtet. Zwischen 300 nm und 360 nm stieg die Absorption nach dem Blitz noch etwas an (s. Abb. 2(e)). Nach 800 ns wurde das Spektrum (2) in Abb. 1(b) mit einem Maximum bei 338 nm erhalten. Der Abfall der Absorption oberhalb von 360 nm wurde durch Piperylen (*Trans*-1,3-pentadien) beschleunigt. Es zeigte sich, dass zwischen der reziproken Lebensdauer und der Piperylenkonzentration ein linearer Zusammenhang besteht. Für die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion des Piperylens mit der unmittelbar nach Blitzende beobachtbaren Spezies ergab sich ein Wert von $(5,5 \pm 0,5) 10^8 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

3.1.2. Versuche in benzolischen Lösungen in Anwesenheit von Sauerstoff

In Gegenwart von Sauerstoff ($7 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$) erfolgte der Abfall der anfänglichen Absorption ebenfalls nach erster Ordnung. Der ermittelten Geschwindigkeitskonstanten des Abfalls der Absorption sind wesentlich grösser als in Abwesenheit von O₂, so dass Sauerstoff offensichtlich mit der Spezies reagiert, die der schnell abfallenden anfänglichen Absorption zuzuordnen ist. Im Falle des DB betrug die Geschwindigkeitskonstante des Abfalls im untersuchten Wellenlängenbereich zwischen 300 und 400 nm $k_1 = 2 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$. Im Falle des MDB konnte die Konstante nur abgeschätzt werden ($(3 \text{ bis } 10) \times 10^7 \text{ s}^{-1}$). Beim PDB fiel die anfängliche Absorption im Bereich zwischen 300 und 350 nm mit $\tau_{1/2} = 60 \text{ ns}$ ($k_1 = 1,1 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$) ab, während bei Wellenlängen oberhalb 350 nm ein noch schnellerer Abfall erfolgte ($k_1 > 10^8 \text{ s}^{-1}$). Beim MDB und PDB wurden oberhalb 350 nm nach dem schnellen Abfall der anfänglichen Absorption relativ langlebige Absorptionen beobachtet (s. Abb. 4).

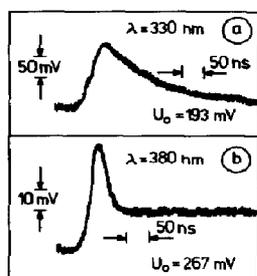


Abb. 4. Oszillographenbilder, erhalten mit einer benzolischen Lösung von PDB ($8 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$) in Gegenwart von Sauerstoff ($7 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$). Halbwertsbreite des Blitzes: 25 ns. Absorbierte Dosis pro Blitz: $6,6 \times 10^{-5} \text{ Einstein l}^{-1}$. (a) $\lambda = 330 \text{ nm}$; (b) $\lambda = 380 \text{ nm}$.

3.1.3. Versuche mit Tetrahydrofuran- und Isopropanol-Lösung in Abwesenheit von Sauerstoff

Mit THF-Lösungen von MDB und PDB wurden unmittelbar nach dem Blitz die gleichen Spektren beobachtet wie mit benzolischen Lösungen. Hinsichtlich der Veränderungen des Spektrums nach dem Blitz bestehen im Falle des PDB keine Unterschiede zwischen der benzolischen und der THF-Lösung. Im Falle des MDB erfolgt der Abfall der Absorption rascher als in benzolischer Lösung. Die Zerfallskonstanten sind in Tabelle 2 enthalten. Im Falle des DB wurde bei Blitzende das in Abb. 1(a) dargestellte Spektrum (3) erhalten, dessen Maximum im Wellenlängenbereich unterhalb 300 nm liegt. Dieses Spektrum verschwindet mit einer Halbwertszeit von ca. $9 \mu\text{s}$. Mit 2-Propanol-Lösungen von DB wurde das gleiche anfängliche Spektrum wie im Benzol gefunden. Der Abfall der Absorption erfolgte jedoch rascher ($k_1 = 1 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$).

3.2. Der Einfluss von Thiol

Wie Heine *et al.* [3] berichteten, steigt bei stationärer Bestrahlung von DB bei Zusatz von Thiol die Benzaldehyd-Quantenausbeute mit steigendem Thiolgehalt (n-Dodekanthiol) an und durchläuft bei etwa $3 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ ein Maximum. Dies wurde darauf zurückgeführt, dass Thiol mit allen Benzoylradikalen reagiert, die der Käfigrekombination entkommen ($\text{PhCO} + \text{RSH} \rightarrow \text{PhCHO} + \text{RS}\cdot$). Phosphoreszenzlöschversuche bei Raumtemperatur ergaben [3], dass Dodekanthiol auch mit angeregtem DB reagiert ($k = 4,4 \times 10^7 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$).

Wir haben einige Versuche mit n-Pentanthiol enthaltenden benzolischen DB-Lösungen durchgeführt, die ergaben, dass der Abfall der anfänglichen Absorption durch n-Pentanthiol beschleunigt wurde. Abbildung 5(a) zeigt halblogarithmische Auftragungen der Extinktion bei 380 nm als Funktion der Zeit. Aus der Abhängigkeit der reziproken Lebensdauer von der Thiol-Konzentration ergab sich — wie die Abb. 5(b) zeigt — entsprechend der Beziehung (1): $k_{(\text{RSH} + \text{T})} = (2,0 \pm 0,2) \times 10^7 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Dieser Wert stimmt mit dem von Heine *et al.* [3] angegebenen grössenordnungsmässig überein (s.o.)

$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} + k_{(RSH + T)} [RSH] \quad (1)$$

Es wurde ferner beobachtet, dass nach dem Abfall der kurzlebigen Absorption die Restabsorption mit steigender Thiolkonzentration nicht kleiner wurde, sondern zunahm. Die Reaktion des Thiols mit der kurzlebigen Species führt demnach zumindest teilweise zu einem absorbierenden Zwischenprodukt.

3.3. Reaktionen mit ungesättigten Verbindungen

3.3.1. Einfluss auf die kurzlebigen Transient-Spektren und deren Zerfall

Styrol, Acrylnitril, Methylmethacrylat und Vinylacetat wurden O_2 -freien benzolischen Lösungen der Desoxybenzoin zugegeben. Dabei ergab sich, dass im Falle des DB bei relativ kleinen Konzentrationen der zugesetzten Verbindungen die anfängliche Absorption unbeeinträchtigt blieb, deren Zerfall jedoch beschleunigt wurde. Der Zerfall erfolgte nach erster Ordnung. Abbildung 6 zeigt Auftragungen der reziproken Lebensdauer als Funktion der Monomerkonzentration. Die aus den Steigungen der Geraden ermittelten Löschkonstanten k_q sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Bei MDB war es wegen der kurzen Lebensdauer der anfänglichen Absorption nicht möglich, in analoger Weise wie bei DB vorzugehen. Es wurde in diesem Falle jedoch eine Erniedrigung der Anfangsabsorption mit steigender Monomerkonzentration beobachtet. Es ergab sich, dass die relative anfängliche Extinktion

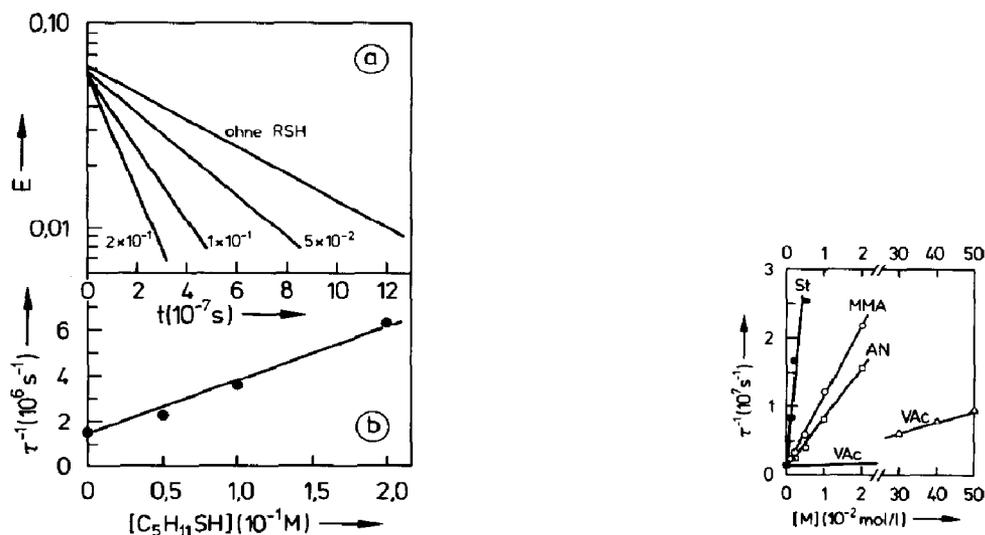


Abb. 5. Der Einfluss von Pentanthiol auf den Abfall der T-T-Absorption in benzolischen, O_2 -freien DB-Lösungen. (a) Halblogarithmische Auftragung der Extinktion bei $\lambda = 380 \text{ nm}$ als Funktion der Zeit nach dem Blitz; (b) Die reziproke Lebensdauer als Funktion der Thiol-Konzentration.

Abb. 6. Die Abhängigkeit der reziproken Lebensdauer des Abfalls der Absorption bei $\lambda = 380 \text{ nm}$ von der Konzentration zugesetzter ungesättigter Verbindungen. Desoxybenzoin in Benzol in Abwesenheit von O_2 . [DB]: $1 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$.

TABELLE 3

Geschwindigkeitskonstanten k_q der Löschung der anfänglichen Absorption in benzolischer Lösung ($l \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) (Fehlergrenze: $\pm 10\%$)

Monomeres	Desoxybenzoin	Methyldeoxybenzoin	Phenyldeoxybenzoin
Styrol	$6,5 \times 10^9$	$1,5 \times 10^9$	$1,9 \times 10^8$
Methylmethacrylat	$1,0 \times 10^9$	$2,0 \times 10^8$	$1,3 \times 10^7$
Acrylnitril	$7,0 \times 10^8$	$3,8 \times 10^8$	$1,8 \times 10^8$
Vinylacetat	$1,7 \times 10^7$	$< 10^7$	$5,7 \times 10^6$

E_0/E linear mit der Monomerkonzentration anstieg. Unter Anwendung der Gl. (2)

$$\frac{E_0}{E} = 1 + \tau_0 k_q [M] \quad (2)$$

wurde k_q berechnet (mit $\tau_0 = 9,1 \times 10^{-8} \text{ s}$). E_0 und E bezeichnen die anfängliche Extinktion in Abwesenheit bzw. in Gegenwart des Monomeren. Die k_q -Werte enthält Tabelle 3. Vinylacetat beeinflusst die Anfangsabsorption nur geringfügig. k_q ist in diesem Falle kleiner als $10^7 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Mit PDB wurde beobachtet, dass die Anfangsabsorption im untersuchten Wellenlängenbereich mit steigender Monomerkonzentration abnimmt. Auftragungen von E_0/E als Funktion der Monomerkonzentration entsprechend Gl. (2) ergaben in allen Fällen Geraden. Mit $\tau_0 = 2,8 \times 10^{-7} \text{ s}$ berechnete k_q -Werte enthält die Tabelle 3. Der Aufbau der Absorption nach dem Blitz im Bereich unterhalb 350 nm wurde durch die Monomeren beschleunigt. Abgesehen vom Fall des Acrylnitrils wurde ferner festgestellt, dass auch der Abfall der Absorption bei Wellenlängen oberhalb von 350 nm durch die Monomeren beschleunigt wurde. Die reziproke Lebensdauer hing linear von der Monomerkonzentration ab ($\tau^{-1} = \tau_0^{-1} + k_q [M]$). Die aus diesen Ergebnissen ermittelten k_q -Werte differieren nur im Rahmen der Fehlergrenze von den in Tabelle 3 angegebenen Messungen.

3.3.2. Einfluss der ungesättigten Verbindungen auf die langlebigen Zwischenprodukte

Untersuchungen mit PDB ergaben, dass der grösste Teil der Absorption zwischen 300 nm und 350 nm innerhalb von etwa $150 \mu\text{s}$ verschwindet. Die verbleibende Absorption fällt vergleichsweise langsam ab. Dies ist der Abb. 7(b) zu entnehmen. Der relativ schnelle Abfall erfolgt nach einem Gesetz zweiter Ordnung, wie in Abb. 7(a) dargestellt ist. Setzt man Methylmethacrylat oder Acrylnitril (bis zu Konzentrationen von 1 mol l^{-1}) benzolischen PDB-Lösungen zu, so wird die Zerfallskinetik nicht beeinflusst. Mit Lösungen von PDB in den reinen Monomeren beobachtet man dagegen einen Abfall der Absorption bei 340 nm nach pseudo-erster Ordnung. Man erhält für die Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung ($k_2 = k_1/[M]$) die Werte: $k_2 =$

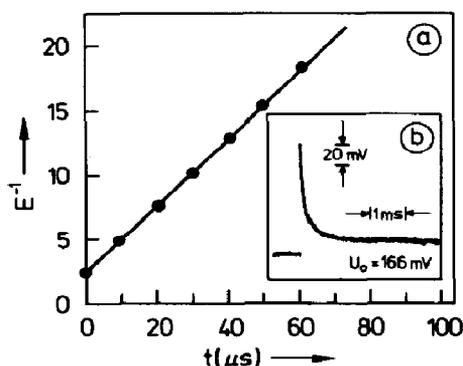


Abb. 7. Die Änderung der optischen Absorption bei 340 nm nach dem Blitz. PDB in O_2 -freier benzolischer Lösung ($8 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$). Absorbierte Dosis pro Blitz: $6,6 \times 10^{-5} \text{ Einstein l}^{-1}$. (a) Reziproke Extinktion als Funktion der Zeit; (b) Oszillographenbild.

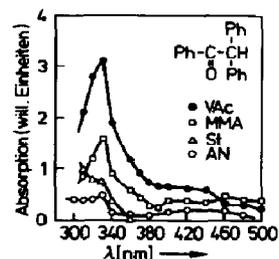


Abb. 8. Optische Absorptionsspektren, beobachtet unmittelbar nach Blitzende mit PDB ($8 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$), gelöst in Vinylacetat (●), Methylmethacrylat (□), Styrol (Δ) und Acrylnitril (○). O_2 -freie Lösungen. Absorbierte Dosis pro Blitz: $6,0 \times 10^{-6} \text{ Einstein l}^{-1}$.

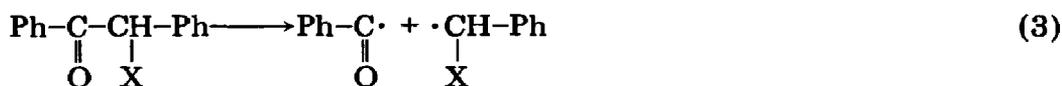
$1,5 \times 10^3 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ für AN und $k_2 = 5 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ für MMA. Die in den reinen Monomeren unmittelbar nach Blitzende erhaltenen Spektren zeigt Abb. 8. Man erkennt, dass in Vinylacetat, Methylmethacrylat und Acrylnitril ähnliche anfängliche Spektrum beobachtet wurden wie mit benzolischer Lösung (Maximum bei 338 nm). Im Falle des Styrols erhält man ein anderes Spektrum mit einem Maximum im Wellenlängenbereich unterhalb von 300 nm. In Styrol liegen offensichtlich bei Blitzende andere Produkte vor als in Lösungen der anderen ungesättigten Substanzen.

4. Diskussion

4.1. Zuordnung der optischen Absorptionsspektren

Aufgrund der erhaltenen Ergebnisse ordnen wir die unmittelbar nach Blitzende mit benzolischen Lösungen beobachteten, schnell abfallenden Spektren den triplett-angeregten Desoxybenzoinen zu (T-T-Spektren). Die wesentlichen Argumente für diese Zuordnung sind: (a) der Abfall des überwiegenden Anteils der anfänglichen Absorption im Wellenlängenbereich oberhalb von 360 nm nach erster Ordnung, (b) die hohe Reaktivität gegenüber Sauerstoff; aus den in An- und Abwesenheit von O_2 gemessenen Abfallkonstanten wird geschätzt, dass $k_{O_2 + T} > 10^9 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ist, (c) die Verminderung der Lebensdauer durch Piperlylen. Die Versuche mit PDB ergaben $k_{T + \text{Piperlylen}} \approx 5 \times 10^8 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Die in den Abb. 1(a) und 1(b) dargestellten, mit einer gewissen zeitlichen Verzögerung nach dem Blitz mit benzolischen Lösungen erhaltenen Spektren ordnen wir im wesentlichen den substituierten Benzylradikalen zu, die bei der α -Spaltung entstehen



X: H(DB), CH₃(MDB) oder C₆H₅(PDB)

Wie die Reaktion (3) zeigt, entsteht in allen Fällen bei der α -Spaltung das Benzoylradikal, dessen Absorptionsspektrum nach Shida *et al.* [8] dem Spektrum des Benzaldehyds ähnlich ist. Das langwelligste Maximum liegt bei etwa 275 nm. Im Bereich zwischen 310 und 380 nm absorbiert das Benzoylradikal mit $\epsilon < 600 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Der Literatur [9] ist ferner zu entnehmen, dass das Benzylradikal (PhCH₂) ein Absorptionsmaximum bei 318 nm besitzt ($\epsilon_{318} = 1,9 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bzw. $1,8 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ [10]). Für das Methylphenylcarbinylnradikal (Ph(CH₃)CH) ist $\lambda_{\text{max}} = 322 \text{ nm}$ und für das Diphenylcarbinylnradikal (Ph₂CH) beträgt $\lambda_{\text{max}} = 338 \text{ nm}$. Für die beiden letztgenannten Radikale sind die Extinktionskoeffizienten nicht bekannt. Jedoch dürften sie für ϵ_{max} grösser als $2 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ sein. Für das Triphenylcarbinylnradikal betrüge bei $\lambda_{\text{max}} = 341 \text{ nm}$ $\epsilon_{341} \approx 4 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Es folgt daraus, dass im Bereich der Maxima der Spektren (2) in Abb. 1(a) und (b) die Absorption der Benzoylradikale gegenüber der der substituierten Benzylradikale vernachlässigbar ist.

4.2. Triplett-Lebensdauer

Der Tabelle 2 ist zu entnehmen, dass die Triplettlebensdauer in benzolischer Lösung in der Reihenfolge MDB < PDB < DB zunimmt. Eine Bestimmung der Triplett-Lebensdauer der genannten Verbindungen wurde zuvor von Heine *et al.* [3] vorgenommen. Sie untersuchten den Einfluss von Naphthalin auf die Benzaldehydausbeute bei stationären Bestrahlungsversuchen und nahmen an, dass für die Reaktion Triplett + Naphthalin $k_q = 5 \times 10^9 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ist. Jene Werte [3] werden zum Vergleich in Tabelle 2 angeführt. Für DB und MDB wurde eine relativ gute Übereinstimmung der k_q -Werte festgestellt. Eine ausserhalb der Fehlergrenze liegende Diskrepanz besteht jedoch im Falle des PDB. Hier ist die durch Produktlöschung erhaltene Triplett-Zerfallskonstante etwa 25 mal grösser als die während dieser Arbeit bestimmte Konstante.

Die von uns getroffene Zuordnung des Spektrums und die durch Verfolgung seines Zerfalls erhaltene Triplettlebensdauer fanden jedoch eine Bestätigung durch die Tatsache, dass der bei Wellenlängen oberhalb von 360 nm gemessene Abfall der Absorption zeitlich exakt korrelierbar ist mit dem Aufbau der Absorption des Diphenylcarbinylnradikals bei 338 nm. Es ergab sich, dass

$$\ln \frac{E_{\infty} - E_t}{E_{\infty}}$$

linear mit der Zeit abnahm. E_t und E_{∞} bezeichnen die Extinktion der Radikale bei 338 nm zur Zeit t und nach Abschluss der Reaktion:



Es gilt: $[T]_t = [R\cdot]_\infty - [R\cdot]_t$ und $[T]_0 = [R\cdot]_\infty$. Daraus folgt unter Berücksichtigung von $E = \epsilon d[R\cdot]$

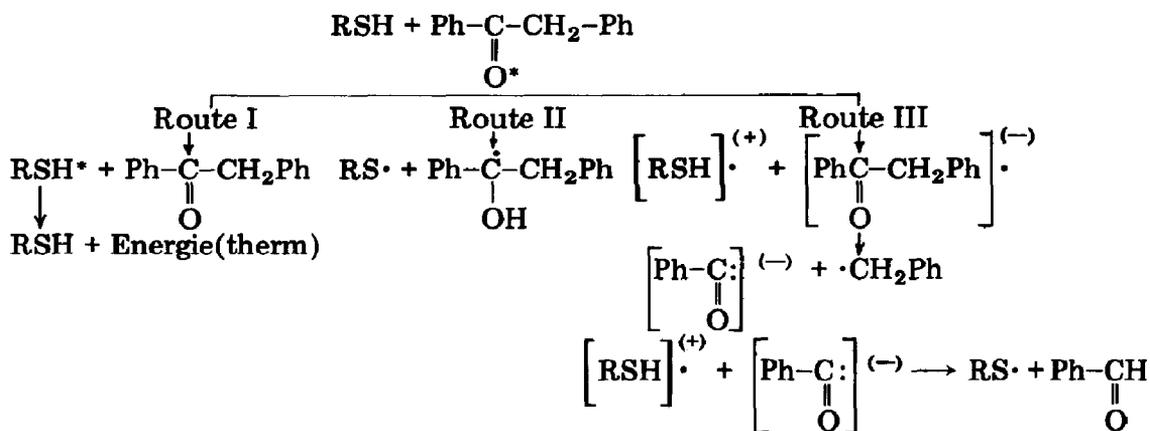
$$\ln \frac{[T]_t}{[T]_0} = \ln \frac{[R\cdot]_\infty - [R\cdot]_t}{[R\cdot]_\infty} = \ln \frac{E_\infty - E_t}{E_\infty} = -k_1 t \quad (5)$$

Man erhielt so $k_1 = 3,8 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$. Dieser Wert stimmt mit dem in Tabelle 2 angegebenen Wert überein.

4.3. Thiolversuche

Pentanthiol reagiert mit den Triplets des DB mit $k_2 = 2 \times 10^7 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Diese Reaktion verursacht eine Zunahme der Restabsorption im Bereich zwischen 300 und 360 nm. Ein derartiger Effekt wäre zu erwarten, wenn die Reaktionen der Routen II und/oder III des folgenden Schemas wesentlich zur Desaktivierung der Triplets durch das Thiol beitragen.

Schema: Mögliche Routen bei der Reaktion von Thiol mit triplett-angeregtem Desoxybenzoin



4.4. Versuche mit ungesättigten Verbindungen

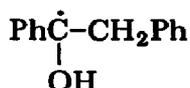
Die verwendeten Verbindungen (Acrylnitril, Methylmethacrylat, Styrol und Vinylacetat) reagieren mit Triplet-angeregten Desoxybenzoinen. Die Löschkonstanten sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Beim System DB-Styrol erfolgt die Löschung als begegnungskontrollierte Reaktion. E_T (Styrol) = 62 kcal mol⁻¹ [11] ist erheblich kleiner als E_T (DB) = 72 kcal mol⁻¹ [3]. Die Tripletenergien der anderen ungesättigten Verbindungen sind nicht bekannt, doch dürften in fast allen anderen Fällen die E_T -Werte der ungesättigten Verbindungen grösser sein als die der Desoxybenzoinen. Die in gewissen Fällen beachtlich hohen k_q -Werte dürften eventuell darauf zurückzuführen sein, dass intermediär Komplexe (Exciplexe) zwischen den ungesättigten Verbindungen und den Triplets der Desoxybenzoinen gebildet werden.

4.5. Reaktionen der Diphenylcarbinylnradikale

Das Schicksal der bei der α -Spaltung entstandenen Radikale wurde im Rahmen dieser Untersuchung eingehender nur im Falle des PDB verfolgt. Für benzolische Lösungen ergab sich, dass $k_2/\epsilon d = 3,1 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$. Mit $\epsilon = 2 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ und $d = 0,6 \text{ cm}$ resultiert $k_2 \approx 4 \times 10^9 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, d.h. die Diphenylcarbinylnradikale verschwinden durch annähernd begegnungskontrollierte Prozesse. Die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion des Diphenylcarbinylnradikals mit den ungesättigten Monomeren haben relativ kleine Werte ($k_{\text{MMA}} = 5 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_{\text{AN}} = 1,5 \times 10^3 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$), was aufgrund der ausgeprägten Stabilisierung der Radikale erwartet wird.

4.6. Reaktivität der Triplets gegenüber Tetrahydrofuran

Bei der Bestrahlung von DB in THF wurde unmittelbar nach Blitzende nicht das für das Benzylradikale charakteristische Maximum bei 315 nm gefunden. Wie das Spektrum (3) der Abb. 1(a) erkennen lässt, nimmt im untersuchten Wellenlängenbereich die Absorption mit abnehmender Wellenlänge stetig zu. Es wird vermutet, dass DB-Triplets während des Blitzes mit THF reagieren, wobei vermutlich Ketylradikale



gebildet werden. Die Reaktivität der Triplets gegenüber THF nimmt, wie Tabelle 2 zeigt, in der Reihenfolge DB > MDB > PDB ab.

Dank

Die Autoren danken Herrn Dr. G. Beck für die hilfreiche Unterstützung beim Betrieb des Rubinlasers. Der Fa. Bayer AG, speziell den Herren Dr. H.-G. Heine und Dr. W. Hartmann, sind wir zu Dank verbunden für die Überlassung von α -Phenyldeoxybenzoin.

Literatur

- 1 R. Kuhlmann und W. Schnabel, *Polymer*, 18 (1977) 1163.
- 2 R. Kuhlmann und W. Schnabel, *Angew. Makromol. Chem.*, 70 (1978) 145.
- 3 H.-G. Heine, W. Hartmann, D. R. Kory, J. G. Magyar, C. E. Hoyle, J. K. McVey und F. D. Lewis, *J. Org. Chem.*, 39 (1974) 691.
- 4 F. D. Lewis, C. H. Hoyle und J. G. Magyar, *J. Org. Chem.*, 40 (1975) 488.
- 5 F. D. Lewis und J. G. Magyar, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 5973.
- 6 V. Meyer und L. Oelkers, *Chem. Ber.*, 21 (1888) 1295.
- 7 R. Kuhlmann und W. Schnabel, *Polymer*, 17 (1976) 419.
- 8 T. Shida, S. Iwata und M. Imamura, *J. Phys. Chem.*, 78 (1974) 741.
- 9 A. Habersbergerova, I. Janovsky und P. Kourim, *Radiat. Res. Rev.*, 4 (1972) 123;
- A. Habersbergerova, I. Janovsky und J. Teply, *Radiat. Res. Rev.*, 1 (1968) 109.
- 10 W. H. Hamill, J. P. Guarino, M. R. Ronayne und J. A. Ward, *Discuss. Faraday Soc.*, 36 (1963) 169; J. B. Gullivan und W. H. Hamill, *Trans. Faraday Soc.*, 61 (1965) 1960.
- 11 D. F. Evans, *J. Chem. Soc.*, (1960) 1735.
- 12 J. E. Hodgkins und E. D. Megarity, *J. Am. Chem. Soc.*, 87 (1965) 5322.