

Quantenausbeuten der photochemischen cis-trans-Isomerisierung monosubstituierter Stilbene

H. Güsten und L. Klasinc^{†)}

Institut für Strahlenchemie, Kernforschungszentrum Karlsruhe

(Received in Germany 20 March 1968; received in UK for publication 3 April 1968)

Zahlreiche Autoren haben sich mit der photochemischen cis-trans-Isomerisierung des Stilbens befaßt. Die zum Teil unterschiedlichen Werte für die gemessenen Quantenausbeuten der trans+cis- und cis+trans-Isomerisierung sind in Tab. I zusammengefaßt.

Tabelle I

Quantenausbeuten der cis-trans-Isomerisierung des Stilbens

Lösungsmittel	Wellenlänge (m μ)	$Q_{t \rightarrow c}$	$Q_{c \rightarrow t}$	Gleichgewicht (% cis)	Bemerkung, Literatur
n-Hexan	313	1.00			1)
	313	0.47			Neu berechnet nach 5)
Isooctan	254	0.35	0.32		2)
Cyclohexan	313	0.90			3)
n-Hexan	313	0.27	0.04		4)
	334	0.27	0.04		
Methylpentan	333	0.67			5)
n-Hexan	313	0.59	0.32	93	6)
	254	0.67	0.28	41	
Benzol	300-313	0.36			Entgaste Lösungen 7)
Cyclohexan	300-313	0.32			
	254	0.79			
Cyclohexan/Methyl- cyclohexan (1:1)	313	0.50	0.30	93	mit und ohne O ₂ gleiche Werte 8,9)
Methanol/Äthanol (1:1)	313	0.50	0.35		9)
Benzol	405	0.42	0.22		140 Atm. O ₂
	(S ₀ →T)				10)

†) Gast des Instituts "Ruder Bošković", Zagreb, Jugoslawien

Bei den Messungen von Smakula¹⁾ und Hauser³⁾ wurde die Gegenumwandlung, die photochemische cis→trans-Isomerisierung nicht berücksichtigt. Yamashita⁴⁾ hat seine Messungen nach der unsicheren Tangentenmethode^{11,12)} ausgewertet, die besonders im Falle der photochemischen cis→trans-Isomerisierung zu fehlerhaften Quantenausbeuten führt. Bei manchen Autoren ist nicht klar, ob sie die Quantenausbeuten der cis→trans-Isomerisierung gemessen oder über das photochemische cis→trans-Gleichgewicht und der gemessenen trans→cis-Quantenausbeute errechnet haben. Die Berechnung kann richtige Werte liefern, bedingt jedoch die genaue Kenntnis der molaren Extinktion des trans- und des cis-Stilbens, ohne die eine genaue Bestimmung des photochemischen cis→trans-Gleichgewichtes nicht möglich ist.

Im Rahmen unserer Arbeiten zur Photochemie der Stilbene^{11,13-15)} haben wir die Quantenausbeuten für die trans→cis- und cis→trans-Isomerisierung monosubstituierter Stilbene gemessen und die Werte für das unsubstituierte Stilben nochmals überprüft. Die Ausrechnung der Quantenausbeuten nach dem Verfahren von Zimmerman¹⁸⁾ wurde mit einer elektronischen Datenverarbeitungsanlage (IBM 7074) durchgeführt. Bei der Berechnung der Quantenausbeuten wurde die aus dem cis-Stilben erfolgende Photocyclodehydrierung zu den Phenanthrenderivaten¹⁵⁾ berücksichtigt. Mit Ausnahme des m-Methoxystilbens stellt sich unabhängig sowohl von der trans- wie von der cis-Seite das photochemische cis→trans-Gleichgewicht ein. Der Anteil des gebildeten Phenanthrens liegt dabei um 1%.

Experimentelle Einzelheiten zur Belichtungsapparatur, Meßmethodik^{11,13)} sowie die Darstellung und die molaren Extinktionen der trans- und cis-Stilbene wurden schon früher mitgeteilt^{15,16)}. Der Lichtstrom wurde sowohl lichtelektrisch mit einem geeichten Strahlungsthermoelement wie auch aktinometrisch gemessen. Der Vergleich der beiden Methoden der Lichtstrommessung zeigt, daß die Lichtstrommessung mit dem geeichten Strahlungsthermoelement 7 - 10% zu hohe Quantenströme mißt. Folgende Aktinometer für die Wellenlänge 313 m μ wurden verwendet:

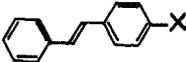
- 1) das $K_3Fe(C_2O_4)_3$ in 1 n H_2SO_4 nach Parker und Hatchard¹⁷⁾,
- 2) die trans→cis-Isomerisierung des Azobenzols in Isooctan mit einer Quantenausbeute von 0.1^{18,19)},
- 3) die Photodissoziation des 4-Methoxybenzoldiazonium-sulfats-(1) in n/10 HCl mit einer Quantenausbeute von 0.38²⁰⁾.

Bei Anwendung des 4-Methoxybenzoldiazonium-sulfats-(1) als Aktinometer erhielten Schulte-Frohlinde und von Sonntag²¹⁾ bei der Photoreduktion des Anthrachinons in Isopropanol-Wasser (1:1) eine Quantenausbeute von 1.0, in alkalischer Isopropanol-Lösung eine Quantenausbeute von 2.0.

Die Werte haben die optimale Größe, die für nicht über Radikalketten verlaufende Reaktionen erwartet werden kann. Sie bilden damit für die Eichung des Lichtstromes eine untere Begrenzung.

Tabelle II

Quantenausbeuten der cis-trans-Isomerisierung para-substituierter Stilbene in Cyclohexan in Gegenwart von Luftsauerstoff bei Raumtemperatur. Einstrahlungswellenlänge: 313 m μ .

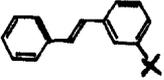
	$Q_{t \rightarrow c}$	$Q_{c \rightarrow t}$	Gleichgewicht (% cis)
H	0.40 0.30 ^{+))}	0.22 -	93 69 ^{+))}
NH ₂	0.49	0.30	81
OCH ₃	0.40	0.29	85
F	0.42	0.40	89
Cl	0.41	0.21	91
Br	0.39	0.35	88
CN	0.46	0.41	81
NO ₂	0.45	0.36	68

+) Unter Ausschluß von Luftsauerstoff gemessen. Wie sehr die parallel verlaufende Photocyclisierung zu 4a,4b-Dihydrophenanthren die Lage des photochemischen cis-trans-Gleichgewichtes und damit die gemessene Quantenausbeute beeinflusst, ist unsicher.

Interessant ist, daß unsere Quantenausbeuten für das unsubstituierte Stilben am besten mit den unter ganz anderen Bedingungen gemessenen Quantenausbeuten von Bylina und Grabowski¹⁰⁾ übereinstimmen. Unter Ausschluß von Sauerstoff verschiebt sich das photochemische cis-trans-Gleichgewicht mehr zur trans-Seite hin und die Quantenausbeute der trans-cis-Isomerisierung wird um 25% kleiner. Sie deckt sich mit dem von Krongauz unter Sauerstoffausschluß gemessenen Wert⁷⁾.

Tabelle III

Quantenausbeuten der cis-trans-Isomerisierung meta-substituierter Stilbene in Cyclohexan in Gegenwart von Luftsauerstoff. Einstrahlungswellenlänge: 313 m μ .

	$Q_{t \rightarrow c}$	$Q_{c \rightarrow t}$	Gleichgewicht (% cis)
OCH ₃	0.31	0.19	77
CH ₃	0.40	0.21	92
F	0.39	0.34	91
Cl	0.40	0.23	90
Br	0.38	0.40	89
CN	0.39	0.44	83
NO ₂	0.45	0.41	87

Im Gegensatz zu anderen Photoreaktionen, wie die Photolyse von substituierten Diazoketonen²²⁾ und die Photodissoziation von substituierten Diazonium-Salzen²⁰⁾ oder die Photocyclodehydrierung von substituierten cis-Stilbenen¹⁵⁾ sind die Quantenausbeuten der trans-cis- und cis-trans-Isomerisierung nur wenig von der Substitution abhängig.

Wir danken Herrn Priv.-Doz.-Dr. D. Schulte-Frohlinde für die Förderung dieser Arbeit.

Literatur

- 1) A. Smakula, Z. physik. Chem. B25, 90 (1934)
- 2) G.N. Lewis, T.T. Magel und D. Lipkin, J. Amer. Chem. Soc. 62, 2973 (1940)
- 3) I. Hausser, Naturwissenschaften 36, 315 (1949)
- 4) S. Yamashita, Bull. Chem. Soc. Japan 34, 490 (1961)
- 5) R.H. Dyck und D.S. McClure, J. Chem. Phys. 36, 2326 (1962)
- 6) H. Stegemeyer, J. Phys. Chem. 66, 2555 (1962)
- 7) V.A. Krongauz, Dokl. Akad. Nauk. SSSR. 155, 658 (1964)
- 8) S. Malkin und E. Fischer, J. Phys. Chem. 68, 1153 (1964)
- 9) D. Gegiou, K.A. Muszkat und E. Fischer, J. Chem. Soc., im Druck
- 10) A. Bylina und Z.R. Grabowski, Trans. Faraday Soc., im Druck
- 11) H. Güsten, Repr.No. KFK-244 (1964); AEC Accession No. 13402
- 12) W. Boguth und R. Reppes, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 71, 1046 (1967)

- 13) D. Schulte-Frohlinde, H. Blume und H. Güsten, J. Phys. Chem. 66, 2486 (1962)
- 14) D. Schulte-Frohlinde und H. Güsten, Z. physik. Chem. (Frankfurt/M) 45, 209 (1965)
- 15) H. Jungmann, H. Güsten und D. Schulte-Frohlinde, Chem. Ber., im Druck
- 16) H. Güsten und M. Salzwedel, Tetrahedron 23, 173, 187 (1967)
- 17) C.A. Parker und C.G. Hatchard, Proc. Roy. Soc. A235, 518 (1956)
- 18) G. Zimmerman, L. Chow und U. Paik, J. Amer. Chem. Soc. 80, 3528 (1958)
- 19) S. Yamashita, H. Ono und O. Toyama, Bull. Chem. Soc. Japan 55, 1849 (1962)
- 20) D. Schulte-Frohlinde und H. Blume, Z. physik. Chem. (Frankfurt/M), im Druck
- 21) D. Schulte-Frohlinde und C. von Sonntag, Z. physik. Chem. (Frankfurt/M) 45, 314 (1965)
- 22) W. Kirmse und L. Horner, Liebigs Ann. Chem. 525, 34 (1959)