

KFK-244

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Juli 1964

KFK 244

Strahlenchemisches Laboratorium

Über den Mechanismus der
thermischen, photochemischen und strahlenchemischen
cis-trans-Isomerisierung

Hans Güsten

Bestandteil des KFK 244

13. Nov. 1964



KERNREAKTOR

BAU- UND BETRIEBS-GESELLSCHAFT M. B. H.

KARLSRUHE

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Juli 1964

K F K 244

Strahlenchemisches Laboratorium

Über den Mechanismus der
thermischen, photochemischen und strahlenchemischen
cis-trans-Isomerisierung

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H.
Zentralbücherei

13. Nov. 1964

von

Hans Güsten

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe

Inhaltsverzeichnis

<u>Einleitung</u>	Seite
Allgemeines zum Mechanismus der cis-trans-Isomerisierung	
ERSTER TEIL	
<u>Die thermische cis-trans-Isomerisierung</u>	
A. <u>Einführung</u>	5
1. Historisches über die thermische cis-trans-Isomerisierung	5
2. Theorien über den Mechanismus der thermischen cis-trans-Isomerisierung	5
3. Kritik an der Triplett-Theorie	9
4. Ausgangspunkt der Arbeit	10
B. <u>Meßergebnisse und Synthesen</u>	12
1. Indirekter Nachweis der autokatalytischen cis-trans-Isomerisierung des Maleinsäure-dimethylesters	12
2. Lösungsmittelabhängigkeit der thermischen cis-trans-Isomerisierung	13
a) Kinetische Daten	
b) Katalytische Effekte	
c) Salzeffekt	
3. Substituentenabhängigkeit der thermischen cis-trans-Isomerisierung	17
a) p-Substitution im Styrylrest	
b) Substitution am quartärnierten N-Atom	
c) Einfluß des Anions	

	Seite
4. Synthese des cis-p-Methoxystyryl-N-methyllepidin-methosulfats	20
a) "cis-Styryl-chinoline" nach Horwitz	
b) Synthese des cis-p-Methoxystyryl-N-methyllepidin-methosulfats	
c) Phototropie des Chinaldinrots	
C. <u>Diskussion</u>	25
1. Mechanismus der thermischen cis-trans-Isomerisierung	25
a) Transition-state Theorie	
b) Die gelenkte katalytische cis-trans-Isomerisierung	
c) Autokatalytische cis-trans-Isomerisierung des Maleinsäure-dimethylesters	
2. Lösungsmittelabhängigkeit der thermischen cis-trans-Isomerisierung	30
a) Bedeutung der Z-Werte	
b) Chinolinium-Salze als innermolekulare ionoide Farbstoffe	
c) Chinolinium-Salze in Lösung als Ionenpaare	
3. Mechanismus der thermischen cis-trans-Isomerisierung quartärer Stilbazolium-Salze	36
D. <u>Experimenteller Teil</u>	42
1. Reinigung der Lösungsmittel	42
2. Synthesen	43
3. Thermische Kinetik	50
a) Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit	
b) Ausführung der Messungen	

	Seite
E. <u>Zusammenfassung</u>	53
F. <u>Literaturverzeichnis</u>	55

ZWEITER TEIL

Die photochemische cis-trans-Isomerisierung

A. <u>Einführung</u>	64
1. Theorien über die photochemische cis-trans-Isomerisierung	64
2. Ausgangspunkt der Arbeit	67
B. <u>Meßergebnisse</u>	68
1. Quantenausbeuten in Abhängigkeit von der Substitution und dem Lösungsmittel	68
a) Stilben	
b) 4,4'-Dinitro-stilben	
c) 4-Nitro-4'-methoxy-stilben	
d) 4-Nitro-3'-methoxy-stilben	
e) 3-Nitro-3'-methoxy-stilben	
f) 4-Nitro-4'-amino-stilben	
g) 4-Nitro-4'-dimethylamino-stilben	
h) 3-Nitro-4'-dimethylamino-stilben	
2. Quantenausbeuten in Abhängigkeit von der Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes	74
3. Quantenausbeuten in Abhängigkeit von der Viskosität des Lösungsmittels	75
4. Quantenausbeuten in Abhängigkeit von der Temperatur	76

	Seite
5. Quantenausbeuten in Abhängigkeit von der Konzentration	77
6. Fluoreszenzquantenausbeuten in Abhängigkeit von der Konzentration	82
a) Konzentrationslöschung	
b) Fremdlöschung	
7. Quantenausbeuten von 4-Nitro-4'-methoxy-stilben in Abhängigkeit von der Konzentration eines Löschers	85
C. <u>Diskussion</u>	87
1. Ursache für das unterschiedliche photochemische Verhalten der cis- und trans-Formen der Stilbene	87
a) Feinstruktur der Absorptionsspektren	
b) Fluoreszenzverhalten	
c) Verhalten bei der Photodimerisierung	
d) Lösungsmittelabhängigkeit der Quantenausbeuten	
e) Temperaturabhängigkeit der Quantenausbeuten	
f) Konzentrationsabhängigkeit der Quantenausbeuten	
2. Struktur der cis-Stilbene	92
3. Mechanismus der photochemischen cis-trans-Isomerisierung	93
a) Isomerisierung über Singulett-Zustände	
b) Nachweis der photochemischen Aktivität des Triplett-Zustandes	
c) Isomerisierung über Triplett-Zustände	
a) nach Zimmerman und Fischer	
b) nach Förster	

4. Mechanismus der Konzentrationsabhängigkeit der Fluoreszenz und der Photochemie	102
a) Fluoreszenz-anomalien in konzentrierten Lösungen	
b) Photo-Addukt-biradikale nach Schenck	
c) Elektronenübergänge in konzentrierten Lösungen	
D. <u>Experimenteller Teil</u>	109
1. Substanzen und Lösungsmittel Darstellung und Reinigung	109
2. Apparatives und Meßmethodik zur Spektroskopie	114
a) Absorptionsmessungen im UV- und sichtbaren Bereich	
b) Fluoreszenzmessungen	
3. Messung der Quantenausbeuten Grundlagen	116
a) Anzahl der in der Zeiteinheit umgesetzten Moleküle	
b) Anzahl der in der Zeiteinheit absorbierten Quanten	
(1) Aktionometrie	
(2) Photoelektrische Methode	
4. Berechnung der Quantenausbeuten	119
a) Tangenten-Methode	
b) nach Schulte-Frohlinde	
c) nach Zimmerman	
5. Apparatives und Meßtechnik zur Photochemie	127
a) Lichtquelle	
b) Stabilisierung der Lichtquelle	

c) Filter	
d) Absorption der Wärmestrahlung	
e) Küvetten	
f) Lichtstrommessung	
g) Kontrolle des Lichtstromes während der Messung	
h) Entfernungsfaktor	
6. Kontrolle der Lichtstromeichung	135
E. <u>Zusammenfassung</u>	136
F. <u>Literaturverzeichnis</u>	138
G. <u>Anhang</u>	145

DRITTER TEIL

Die strahlenchemische cis-trans-Isomerisierung

A. <u>Einführung</u>	150
1. Energieabsorption in der Photo- und der Strahlenchemie	150
2. Möglichkeiten einer strahlenchemischen cis-trans-Isomerisierung	151
3. Ausgangspunkt der Arbeit	153
B. <u>Meßergebnisse</u>	154
1. Direkte strahlenchemische cis-trans- Isomerisierung	154
2. Strahlenchemische cis-trans-Isomeri- sierung durch Energieübertragung	155

	Seite
C. <u>Diskussion</u>	160
1. Energieübertragung vom Lösungsmittel zum Primärszintillator	160
a) nach Kallmann und Furst	
b) nach Birks	
c) nach Förster	
2. Energieübertragung vom Primärszintillator zum Sekundärszintillator. Nachweis der strahlenden Energieübertragung	162
3. Absolutbetrag der Energieübertragung	165
4. Mechanismus der strahlenchemischen cis-trans-Isomerisierung	169
D. <u>Experimenteller Teil</u>	171
1. Substanzen	171
2. Lösungsmittelreinigung	171
3. Apparatives und Meßmethodik zur Strahlenchemie	172
4. Dosimetrie der Strahlenquellen	174
E. <u>Zusammenfassung</u>	178
F. <u>Literaturverzeichnis</u>	179

E i n l e i t u n g

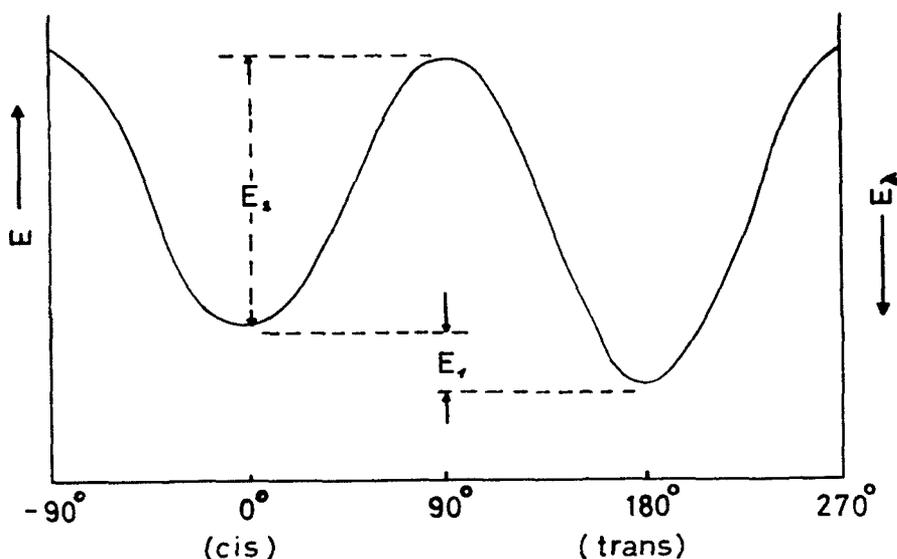
Allgemeines zum Mechanismus der cis-trans-Isomerisierung⁺⁾

a) Die thermische cis-trans-Isomerisierung

Die thermische cis-trans-Isomerisierung unterscheidet sich von allen monomolekularen Umlagerungen vom Typ $A \rightarrow B$ (z.B. Racemisierung, Atropisomerie, Wagner-Meerwein-Umlagerung) dadurch, daß zur Erreichung der Isomerisierung lediglich eine π -Bindung "dissoziieren" muß. Durch die Energieaufnahme wird das π -Elektronenpaar der C=C-Doppelbindung in zwei Einzelelektronen in zwei einfach besetzten Bahnen aufgespalten. Die Aufhebung der C=C-Doppelbindung bewirkt nun freie Drehbarkeit um die Achse der verbleibenden σ -Bindung, sodaß Isomerisierung erfolgen kann. Allein auf Grund der Elektronenstruktur der π -Bindung wird die freie Drehbarkeit im Grundzustand des Moleküls verhindert.

Ein Maß für die Höhe des Potentialberges, der bei der Doppelbindung die freie Drehbarkeit behindert, ist die Aktivierungsenergie für die thermische cis-trans-Isomerisierung. Da sich während des Elementaraktes der Isomerisierung in erster Näherung nur die Energie der π -Elektronen ändert, ergibt sich die Aktivierungsenergie aus der Differenz der π -Elektronenenergie im ebenen, normalen Molekül und der π -Elektronenenergie im Übergangszustand, wo das π -Elektronensystem in zwei unabhängige Teile aufgespalten wird. Mit zunehmender Entfernung aus der ebenen Lage nimmt die π -Bindungsenergie ab, wird bei einem Verdrehungswinkel von 90° am niedrigsten, um dann beim Umklappen in die zweite stabile Lage wieder anzuwachsen.

⁺⁾ In der vorliegenden Arbeit wird - statt des Ausdrucks "cis-trans-Umlagerung" - die Bezeichnung "cis-trans-Isomerisierung" verwendet. Dadurch soll der molekulare Vorgang exakter bezeichnet werden. Auch die angelsächsische Literatur verwendet "cis-trans isomerization", niemals "cis-trans rearrangement".



Energiediagramm für die thermische cis-trans-Isomerisierung in Abhängigkeit vom Rotationswinkel.

E_1 = Energiedifferenz zwischen der trans- und der cis-Form im Grundzustand⁺⁾

E_2 = Aktivierungsenergie

Trotz ausgedehnter kinetischer Untersuchungen über die thermische cis-trans-Isomerisierung herrscht bisher noch keine völlige Klarheit über die Elektronenstruktur des auf dem Gipfel des Potentialberges liegenden Übergangszustandes und über die Höhe dieses Potentialberges.

In der vorliegenden Arbeit wird zur weiteren Klärung des Isomerisierungsmechanismus die thermische cis-trans-Isomerisierung an verschiedenen substituierten Stilbenen untersucht, wobei besonders der Einfluß von Elektronen-Acceptoren und Elektronen-Donatoren als Substituenten auf die Isomerisierung geprüft werden soll.

+)

Die Energiedifferenz zwischen trans- und cis-Stilben beträgt z.B. ca. 6 kcal/Mol.

b) Die photochemische und die strahlenchemische cis-trans-Isomerisierung

Die photochemische cis-trans-Isomerisierung unterscheidet sich von der thermischen Isomerisierung nur dadurch, daß die Zufuhr der Energie durch Lichtquanten erfolgt. Im allgemeinen führt die Anregung durch Lichtabsorption unter Erhaltung des Elektronenspins zum kurzlebigen ersten angeregten Singulett (Spin $\uparrow\downarrow$, Lebensdauer 10^{-9} sec), dem fluoreszenzfähigen Anregungszustand. Dieser kann mehr oder weniger leicht unter Umklappen der Spins in den energieärmeren, wegen des Übergangsverbots metastabilen, ersten angeregten Triplett-Zustand (Spin $\uparrow\uparrow$, Lebensdauer 10^{-4} sec und länger) übergehen, der nach Lewis und Kasha als phosphoreszenzfähiger Anregungszustand erkannt worden ist⁺⁾ .

In der vorliegenden Arbeit werden durch eingehende Untersuchungen der photochemischen cis-trans-Isomerisierung an substituierten Stilbenen Beiträge zur Frage nach dem photochemischen Isomerisierungsmechanismus und dem chemischen Verhalten elektronisch angeregter Zustände geliefert. Ferner wird untersucht, ob durch Zuführung von strahlenchemischer Energie ebenfalls cis-trans-Isomerisierung erzielt werden kann.

+)

Nähere Einzelheiten über elektronisch angeregte Zustände:
C.Reid, "Excited States in Chemistry and Biology",
Butterworth, London, 1957

J.P.Simons, Quart. Reviews 13, 3 (1959)

E.Lippert, W.Lüder, F.Moll, W.Nägele, H.Boos, H.Prigge und
I.Seibold-Blankenstein, Angew. Chem. 73, 695 (1961)

ERSTER TEIL

Die thermische cis-trans-Isomerisierung.

A. E i n f ü h r u n g =====

1. Historisches über die thermische cis-trans-Isomerisierung

Das kinetische Werk von Kistiakowsky und seinen Mitarbeitern (1,2,3,4,5,6) zeigt, daß die thermische cis-trans-Isomerisierung substituierter Äthylene Beispiele für homogene unimolekulare Reaktionen sind. Dies gilt auch für die thermische cis-trans-Isomerisierung um die N=N-Doppelbindung. In Tabelle 1 sind die kinetischen Daten der in der Literatur gefundenen cis-trans-Isomerisierungen aufgeführt.

2. Theorien über den Mechanismus der thermischen cis-trans-Isomerisierung

Die Geschwindigkeit der thermischen cis-trans-Isomerisierung in Abhängigkeit von der Temperatur folgt der Arrhenius-Gleichung⁺). Nach der Stoßtheorie¹⁹⁾ sind für gewöhnliche, thermische cis-trans-Isomerisierungen Aktionskonstanten von der Größenordnung 10^{12} sec^{-1} zu erwarten. Da die cis-trans-Isomerisierungen eine unimolekulare Kinetik und einen einfachen Torsionsmechanismus um die C=C-Doppelbindung aufweisen, sind sie für theoretische Berechnungen geeignet. Eyring²⁰⁾ und Mitarbeiter²¹⁾ unternahmen qualitative Betrachtungen über die Potentialflächen der Reaktionen und berechneten die Aktionskonstanten nach der Methode des aktivierten Übergangszustandes. Dabei unterschieden sie aus dem experimentellen Material (Tabelle 1) zwei verschiedene Mecha-

+)
$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

E_a = Aktivierungsenergie

A = Aktionskonstante, auch kurz A-Faktor genannt.

Tabelle 1 Kinetische Daten einiger thermischer cis-trans-Isomerisierungen

Nr.	Substanz	A exp. (sec ⁻¹)	A ber.	Ea exp. (kcal/Mol)	Ea ber.	T _f (°C)	Zustand	Literatur
1	Zimtsäurenitril	4 · 10 ¹¹	a) 2,0 · 10 ¹² b) 7,8 · 10 ¹¹	46,0 b) 44,2	308-378	Gas	(6)	
2	Stilben	6 · 10 ¹²	a) 1,4 · 10 ¹² b) 2,1 · 10 ¹²	42,8 b) 45,9	280-338	Gas	(3)	
3	Zimtsäuremethylester	2,7 · 10 ¹⁰	36,7	214-223	flüssig	(7)		
		3,5 · 10 ¹⁰	a) 1,7 · 10 ¹² b) 2,5 · 10 ¹¹	41,6 b) 40,9	290-387	flüssig	(4)	
4	p-Methoxy-stilben	1,7 · 10 ¹⁰	35,5	272-300	flüssig	(8)		
5	p-Nitro-stilben	1,7 · 10 ¹⁰	34,0	210-272	flüssig	(8)		
6	p-Nitro-p'-methoxy-stilben	1,3 · 10 ⁸	28,8	210-293	flüssig	(8)		
7	p-Nitro-p'-amino-stilben	10 ⁵	17,1	97-138	in Xylol	(8)		
8	p-Amino-stilben Hydrochlorid	10 ⁶	15,5	40-80	in Äthanol	(9)		
9	Azobenzol	10 ¹¹	23,0	25-80	in Benzol	(10)		
10	Benzoldiazonium-cyanide	10 ¹² - 10 ¹⁵	21 - 26	15-45	in Benzol	(11)		
11	Triphenyl-formazan	6 · 10 ⁶	11	0-40	in Toluol	(12)		

Tabelle 1 Fortsetzung

Nr.	Substanz	A exp. (sec^{-1})	A ber.	Ea exp. (kcal/Mol)	Ea ber.	T ($^{\circ}\text{C}$)	Zustand	Literatur
12	1,2-Dichloräthylen	$4,9 \cdot 10^{12}$	b) 10^{13}	41,9 b) 46,8	293-335	Gas	(13)	
		$2,1 \cdot 10^{12}$		16	300-350	Gas	(14)	
		10^{15}		52,1	300-350	Gas	(15)	
13	Maleinsäure-dimethylester	$1,3 \cdot 10^5$	a) $3,66 \cdot 10^5$ (kl) $1,9 \cdot 10^5$ (q)	26,5 b) 49,4-55,3	270-380	Gas	(1,2)	
		$1,0 \cdot 10^5$		24,7	190-240	flüssig	(16)	
		$2,0 \cdot 10^3$		23,8	190-240	in Anisol	(16)	
14	Citraconsäure-dimethylester	10^5		25	280-360	Gas	(3)	
15	Buten-(2)	$2 \cdot 10^0$	a) $2,54 \cdot 10^5$ (kl) $2,7 \cdot 10^3$ (q) b) $8 \cdot 10^{12}$	18 b) 55,5-62-4	390-420	Gas	(5)	
16	Crotonitril	10^{11}		51,3	300-560	Gas	(17)	
17	Crotonsäure-methylester	10^{13}		57,8	400-560	Gas	(18)	

a) Die A-Faktoren wurden von Eyring und Mitarbeitern (20) berechnet.

b) Die A-Faktoren und Aktivierungsenergien wurden von Murgulescu und Simon (22) berechnet.

(kl) = klassisch (q) = quantenmechanisch

nismen für die thermische cis-trans-Isomerisierung, eine "normale" Isomerisierung mit normalen Aktionskonstanten ($10^{11} - 10^{13} \text{ sec}^{-1}$) und Aktivierungsenergien um 40 kcal/Mol und eine "nicht adiabatische" Isomerisierung mit niedrigen Aktionskonstanten ($\sim 10^5 \text{ sec}^{-1}$) und Aktivierungsenergien von 20 - 25 kcal/Mol.

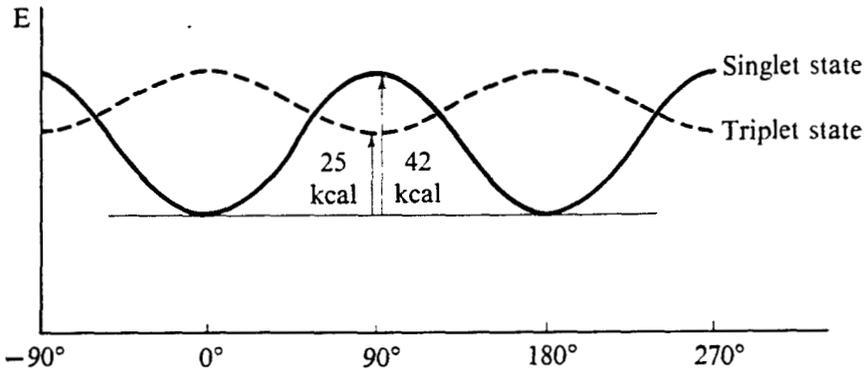


Abb. 1 Energiediagramm der angeregten Zustände bei der thermischen cis-trans-Isomerisierung.

Während die "normale" Isomerisierung im Singulett-Zustand erfolgt, sollen die Isomerisierungen mit niedrigen Aktionskonstanten durch eine diskontinuierliche π -Elektronenanregung in den niedrigsten Triplet-Zustand verlaufen. Der statistisch unwahrscheinliche Wechsel der Multiplizität vom Singulett- in den Triplet-Zustand soll dabei Anlaß für die kleinen Aktionskonstanten sein. Der Abfall der Aktionskonstanten ($\sim 10^6$) liegt nämlich in der gleichen Größenordnung wie die Abnahme der Übergangswahrscheinlichkeit von Singulett-Triplet- im Vergleich mit Singulett-Singulett-Übergängen, wie sie spektroskopisch bekannt ist. Unter der Annahme von 40 - 45 kcal/Mol für den Singulett-Mechanismus und 20 - 25 kcal/Mol für den Triplet-Mechanismus erzielten Eyring und seine Mitarbeiter eine gute Übereinstimmung zwischen den experimentellen und errechneten Aktionskonstanten. In neuester Zeit haben Murgulescu und Simon²²⁾ die Aktionskonstanten und die E_a -Werte der im gasförmigen Zustand gemessenen cis-trans-Isomerisierungen erneut rechnerisch überprüft und zum Teil erhebliche Abweichungen von den Werten von Eyring erhalten (Tabelle 1).

3. Kritik an der Triplett-Theorie

Die Triplett-Theorie von Eyring ist nicht ohne Kritik geblieben. Schulte-Frohlinde²³⁾ vermutet, daß die thermischen cis-trans-Isomerisierungen mit kleinen Aktionskonstanten nicht monomolekular verlaufen, sondern komplexer, nämlich katalytischer Natur sind. Er nimmt an, daß die während der Reaktion entstehenden Zersetzungsprodukte eine Autokatalyse verursachen, die nicht nur die Aktivierungsenergie, sondern auch die Aktionskonstante erniedrigt. Schulte-Frohlinde konnte dies für die katalytische cis-trans-Isomerisierung bei den Azobenzolen zeigen. Wird die Aktionskonstante unter der Voraussetzung einer monomolekularen Isomerisierung errechnet, so werden sehr niedrige Aktionskonstanten erzielt. Berechnet man die Aktionskonstanten in Abhängigkeit von der Katalysatorkonzentration unter der Voraussetzung einer bimolekularen Reaktion, so werden diese erheblich größer.

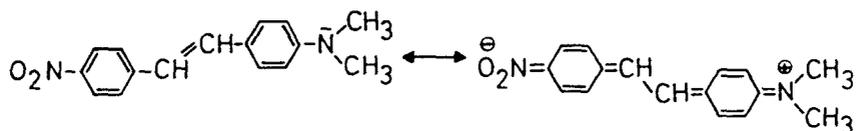
Bei der thermischen cis-trans-Isomerisierung des deuterierten Äthylens haben Rabinovitch und Mitarbeiter²⁴⁾ cis→trans-Katalyse durch Zersetzungsprodukte nachweisen können. Für die thermische trans→cis-Isomerisierung des trans-1,2-Dichloräthylens⁺) ist von Rabinovitch und Hulatt²⁵⁾, sowie von Steel²⁶⁾ eine Radikalkettenreaktion nachgewiesen worden, so daß diese Isomerisierung nicht länger als eine monomolekulare Reaktion betrachtet werden kann. Inzwischen ist die Umlagerung des Buten-(2) von mehreren Autoren^{27,28,29,30)} überprüft worden und mit Aktivierungsenergien von 52 - 65 kcal/Mol und Aktionskonstanten von $10^{11} - 10^{14} \text{ sec}^{-1}$ einwandfrei als zum Singulett-Mechanismus gehörig erkannt worden. Bei Drucken unter 10 Torr liegt eine echte monomolekulare Reaktion vor. Bei höheren Drucken sinken jedoch E_a -Wert und A-Faktor ab, weil Nebenreaktionen und Oberflächeneffekte die Geschwindigkeit der Isomerisierung beeinflussen.

+) Bei den 1,2-Halogen-substituierten Äthylenen ist die cis-Form die thermodynamisch stabilere Form.
Siehe: Geometrische Isomerenpaare mit bevorzugter cis-Struktur, H.G. Viehe, Chem.Ber. 93, 1697 (1960)

4. Ausgangspunkt der Arbeit

Als letztes in der Literatur bekannte Beispiel für die thermische cis-trans-Isomerisierung im Triplett-Zustand gilt die Isomerisierung des Maleinsäure-dimethylesters. Da die neuen Berechnungen von Murgulescu und Simon²²⁾ für den Maleinsäure-dimethylester eine Aktivierungsenergie von 49 - 55 kcal/Mol ergeben haben, ist anzunehmen, daß diese Isomerisierung ebenfalls im Singulett-Zustand stattfindet, zumal die dem Maleinsäure-dimethylester so ähnliche Crotonsäure-methylester eine normale Kinetik zeigt (Tab.1, Nr. 17). Um eine endgültige Klarheit über den Mechanismus der thermischen cis-trans-Isomerisierung und über die Höhe des bei der thermischen Isomerisierung zu überwindenden Potentialberges zu erhalten, sollten Anhaltspunkte für die autokatalytische Zersetzung des Maleinsäure-dimethylesters gesucht werden.

Wie sich ferner aus den Werten in Tabelle 1 (Nr. 4,5,6,7,8) ergibt, nimmt innerhalb der substituierten Stilbene die Aktivierungsenergie und die Aktionskonstante mit wachsendem polaren Gegensatz der Substituenten ab. Die Isomerisierung erscheint energetisch erleichtert. Besonders stark ist der Effekt bei dem p-Aminostilben Hydrochlorid. Calvin und Alter⁸⁾ deuten diesen Substituenteneffekt durch die Annahme von Mesomerie im Übergangszustand unter Beteiligung des ganzen Moleküls, wobei sie für die Isomerisierungen mit den niedrigen A-Konstanten eine teilweise Isomerisierung im Triplett-Zustand annehmen.



Die Mesomerie im Übergangszustand soll die Aktivierungsenergie herabsetzen.

Der von Calvin gefundene Effekt ist elektronentheoretisch jedoch schwer verständlich, weil diese Mesomerie zwar die Energie des Grundzustandes erniedrigt, jedoch nicht einzusehen ist, wie die Energie des Übergangszustandes erniedrigt werden soll. Durch die Trennung des Moleküls in zwei Hälften mit von einander unabhängigen π -Elektronensystemen im Übergangszustand muß die Mesomerieenergie, um vom Grundzustand in den Übergangszustand zu gelangen, wieder vollständig aufgebracht werden. Bei substituierten Azobenzolen ist von Schulte-Frohlinde ²³⁾ dementsprechend auch kein solcher Effekt gefunden worden.

Um nähere Information über den von Calvin und Alter gefundenen Substituenteneffekt zu gewinnen, sollte die thermische cis-trans-Isomerisierung substituierter Stilbene studiert werden. Es sollte dabei untersucht werden, ob Substituenteneffekte eine thermische Isomerisierung im Triplett-Zustand bewirken können, oder ob Katalyse durch Zersetzungsprodukte vorliegt. Als Modellsubstanzen werden quartäre Amine gewählt, da der zu erwartende Effekt hier besonders stark sein sollte ⁹⁾ (Tab. 1). Dabei wird der Aminstickstoff - in Erweiterung des Befundes von Schmid ⁹⁾ (Tab. 1, Nr. 8) - in den aromatischen Ring gelegt. Als Modellsubstanzen werden die quartärnierten Styrylchinoline ⁺) gewählt.

⁺) Im weiteren Verlauf der Arbeit werden die quartärnierten Styrylchinoline als Gruppenbezeichnung auch quartäre Stilbazolium-Salze genannt.

B. M e ß e r g e b n i s s e u n d S y n t h e s e n

1. Indirekter Nachweis der autokatalytischen cis-trans-Isomerisierung des Maleinsäure-dimethylesters

Zum Nachweis der Radikale oder Zersetzungsprodukte bei der autokatalytischen cis-trans-Isomerisierung des Maleinsäure-dimethylesters wurde in einem Kreuzversuch die thermische cis-trans-Isomerisierung des cis-Stilbens in Maleinsäure-dimethylester als Lösungsmittel spektral-photometrisch gemessen. Aus den Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten $k_1 = 2,81 \cdot 10^{-6} \text{ sec}^{-1}$ bei 214 °C und $k_1 = 4,1 \cdot 10^{-6} \text{ sec}^{-1}$ bei 220 °C errechnen sich aus der Arrhenius-Gleichung folgende kinetische Daten:

Tabelle 2

Kinetische Daten für die thermische cis-trans-Isomerisierung.

Substanz	Aktivierungsenergie (kcal/Mol)	Aktionskonstante (sec^{-1})	Literatur
cis-Stilben (flüssig)	36,7	$2,7 \cdot 10^{10}$	(7)
cis-Stilben in Maleinsäure- dimethylester	30,6	$1,2 \cdot 10^8$	Eigene Messung
Maleinsäure- dimethylester (flüssig)	24,7	$1,0 \cdot 10^5$	(16)

Zum Vergleich sind nochmals die kinetischen Daten für die spontane thermische cis-trans-Isomerisierung von cis-Stilben und Maleinsäure-dimethylester in flüssiger Phase angegeben. Die Werte wurden für eine monomolekulare Reaktion errechnet.

2. Lösungsmittelabhängigkeit der thermischen cis-trans-Isomerisierung

Die Reaktionsgeschwindigkeit der thermischen cis-trans-Isomerisierung der quartären Stilbazolium-Salze ist außerordentlich stark von der Polarität des Lösungsmittels abhängig.

Tabelle 3

Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der thermischen cis-trans-Isomerisierung von p-Methoxystyryl-N-äthyllepidinjodid bei 25 °C.

Lösungsmittel	Halbwertszeit (min)	k(sec ⁻¹)
Pyridin	0,31	3,75 · 10 ⁻²
Methylenchlorid	45	2,56 · 10 ⁻⁴
Aceton	47	2,54 · 10 ⁻⁴
Dimethylformamid	61	1,89 · 10 ⁻⁴
Aceton + 1 % H ₂ O	232	5,0 · 10 ⁻⁵
Aceton + 2 % H ₂ O	760	1,52 · 10 ⁻⁵
tertiär Butanol	870	1,33 · 10 ⁻⁵
Aceton + 5 % H ₂ O	1980	5,83 · 10 ⁻⁶
Aceton + 10% H ₂ O	~ 14700	7,85 · 10 ⁻⁷
H ₂ O	∞	-

Je polarer das Lösungsmittel wird, umso langsamer wird die cis-trans-Isomerisierung. Einen besonders starken Effekt verursachen geringe Mengen Wasser.

Versucht man einen Zusammenhang zwischen den Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und den Daten für die Polarität der Lösungsmittel zu finden, so erhält man weder mit der Dielektrizitätskonstante noch mit dem Brechungsindex eine Beziehung. Trägt man dagegen die gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten der thermischen cis-trans-Isomerisierung des p-Methoxystyryl-N-äthyllepidinjodids gegen die Kosower'schen Z-Werte³¹⁾ auf, so erhält man eine streng lineare Beziehung.

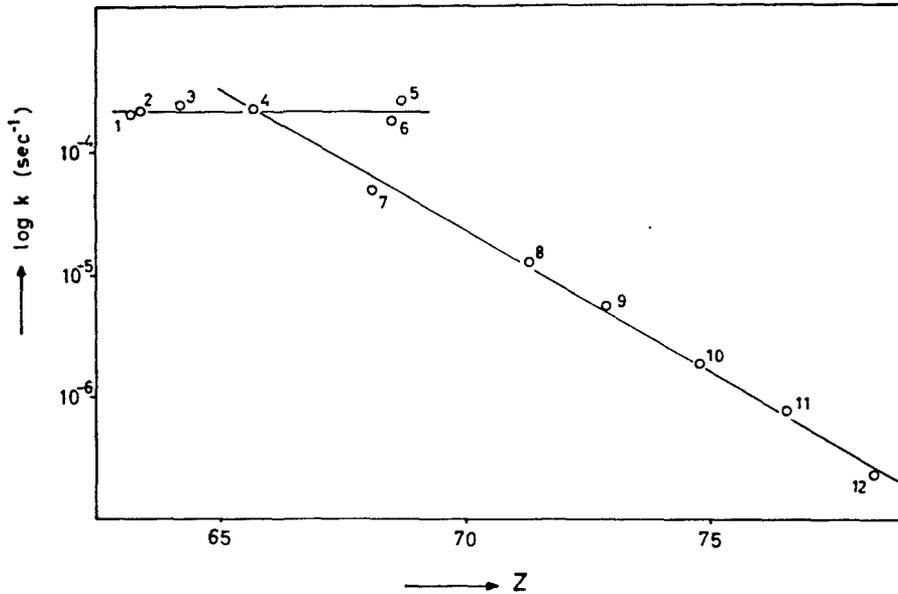


Abb. 2 Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der thermischen cis-trans-Isomerisierung des p-Methoxystyryl-N-äthyllepidin-jodids gegen die Z-Werte der verwendeten Lösungsmittel.

- | | |
|------------------------------------|-----------------------------------|
| 1 = Chloroform | 2 = cis-1,2-Dichloräthylen |
| 3 = Methylenchlorid | 4 = Aceton |
| 5 = N-Dimethylacetamid | 6 = Dimethylformamid |
| 7 = Aceton + 1% H ₂ O | 8 = tert. Butanol |
| 9 = Aceton + 5% H ₂ O | 10 = Aceton + 7% H ₂ O |
| 11 = Aceton + 10% H ₂ O | 12 = n-Propanol |

(Der k-Wert für n-Propanol wurde aus der Kinetik bei 50, 60 und 70 °C über die Arrhenius-Gleichung extrapoliert).

Auffallend ist der lineare Verlauf der k-Werte mit den Z-Werten für die hydroxylhaltigen Lösungsmittel. Aus der graphischen Extrapolation von $Z = f(k)$ ergibt sich für reines Wasser (Z-Wert = 94,6) eine Reaktionsgeschwindigkeitskonstante von $k = 4 \cdot 10^{-11} \text{ sec}^{-1}$, was einer Halbwertszeit von 5500 Jahren entspricht! Für nicht hydroxylhaltige und aprotische Lösungsmittel ist die Reaktionsgeschwindigkeit der thermischen cis-trans-Isomerisierung nahezu gleich.

a) Kinetische Daten

Im Gegensatz zur Reaktionsgeschwindigkeit hat die Polarität des Lösungsmittels kaum Einfluß auf die Aktivierungsenergie der thermischen cis-trans-Isomerisierung.

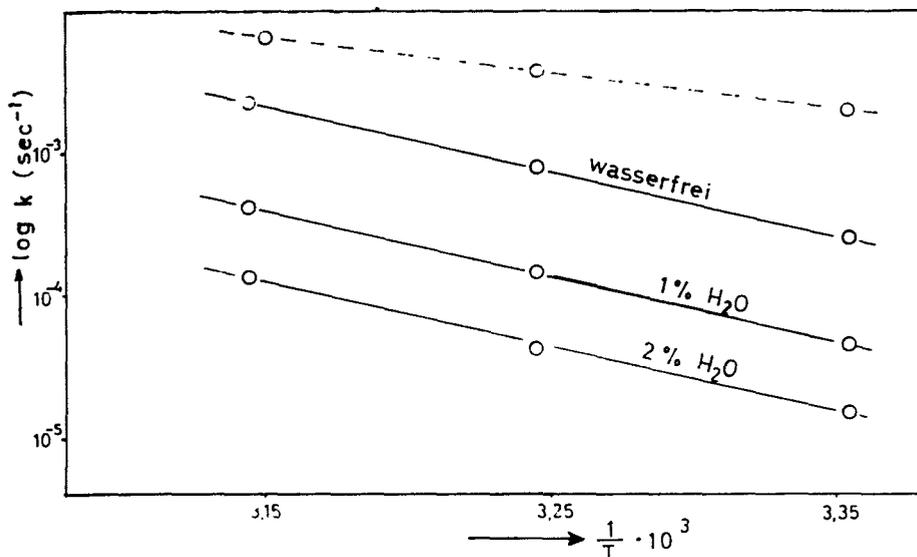


Abb. 3 log k-Werte in Abhängigkeit von $1/T$ für die thermische cis-trans-Isomerisierung des p-Methoxystyryl-N-äthyllepidin-jodids in Aceton.

Tabelle 4

Kinetische Daten für die thermische cis-trans-Isomerisierung des p-Methoxystyryl-N-äthyllepidin-jodids in verschiedenen Lösungsmitteln.

Lösungsmittel	log A (sec^{-1})	E_a (kcal/Mol)	Halbwertszeit bei 25 °C (min)
Aceton	11,2	21,0	47
Aceton + 1 % H ₂ O	10,3	20,1	232
Aceton + 2 % H ₂ O	10,4	20,8	760
Methylenchlorid	11,4	20,4	45
n-Propanol	9,0	19,8	~ 40 000 ⁺⁾
N,N-Dimethylformamid	9,3	17,4	39,5

⁺⁾ Siehe Fußnote auf Seite 13.

b) Katalytische Effekte

Da die thermische cis-trans-Isomerisierung eine Reaktion 1. Ordnung ist, ist es zu ihrer kinetischen Untersuchung nicht notwendig, die reine cis-Form zu isolieren. In Fällen großer thermischer Labilität der cis-Form genügt es, die cis-Form durch Belichten anzureichern und unmittelbar nach beendeter Einstrahlung spektralphotometrisch die thermische Rückumwandlung zu messen. Die übliche Belichtungszeit beträgt 30 Sekunden.

Belichtet man jedoch die Proben jeweils 20 Minuten, so erfolgt die thermische Isomerisierung in wasserfreiem Aceton schneller, wobei der Endwert der Extinktion für 100 % trans-Form nicht mehr ganz erreicht wird. Errechnet man aus diesen Versuchen die Daten der Arrhenius-Gleichung, so wird für die thermische cis-trans-Isomerisierung des p-Methoxystyryl-N-äthyllepidin-jodids eine Aktivierungsenergie von 11,2 kcal/Mol und ein A-Faktor von $4 \cdot 10^5 \text{ sec}^{-1}$ gefunden.

Diese Daten und der schnellere Verlauf der thermischen cis-trans-Isomerisierung sprechen für eine Katalyse (siehe Abb. 3, gestrichelte Linie). Besonders beim p-Nitrostyryl-N-äthyllepidin-jodid macht sich die Katalyse schon bei kurzer Belichtungszeit bemerkbar. Belichtet man 2 Minuten statt der üblichen 30 Sekunden, so nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit schon um den Faktor 10 zu. Beim p-Methoxystyryl-N-äthyllepidin-jodid erfolgt bei Belichtungszeiten von 2 Minuten noch keine Änderung der Halbwertszeit.

c) Salzeffekt

Die Reaktionsgeschwindigkeit der thermischen cis-trans-Isomerisierung der quartären Stilbazolium-Salze zeigt einen starken negativen Salzeffekt.

+) Der Wert wurde über die Arrhenius-Gleichung aus den kinetischen Daten bei höherer Temperatur errechnet.

Tabelle 5

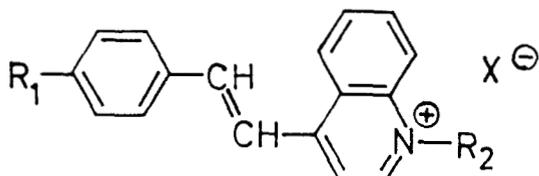
Negativer Salzeffekt bei der thermischen cis-trans-Isomerisierung des p-Methoxystyryl-N-äthyllepidin-jodids in Aceton bei 25 °C.

Konzentration an KJ (Mol/l)	Halbwertszeit (min)	k(sec ⁻¹)
5 · 10 ⁻⁵	53	2,18 · 10 ⁻⁴
2,5 · 10 ⁻⁴	75,5	1,53 · 10 ⁻⁴
10 ⁻³	167	6,93 · 10 ⁻⁵

Während ein Zusatz von 5 · 10⁻⁵ Mol/l KJ kaum Einfluß auf die normale Reaktionsgeschwindigkeit hat (siehe Tab. 3), nimmt diese bei höheren Zusätzen an KJ stark ab.

3. Substituentenabhängigkeit der thermischen cis-trans-Isomerisierung

Zur Klärung des von Calvin und Alter⁸⁾ gefundenen Substituenteneffektes bei der thermischen cis-trans-Isomerisierung wurde die thermische Isomerisierung an verschiedenen quartären p-substituierten Stilbazolium-Salzen in wasserfreiem Aceton untersucht. Dabei wurden drei verschiedene Änderungen am Grundgerüst des quartärnierten Styryllepidins vorgenommen. Geändert wurde der Substituent im Styrylrest (R₁) sowie der am quartärnierten Stickstoff (R₂). Außerdem wurde der Einfluß der verschiedenen Anionen (x) geprüft.



a) p-Substitution im Styrylrest

Die untersuchten p-Substituenten im Styrylrest zeigen nur geringfügige Unterschiede in der Reaktionsgeschwindigkeit ihrer thermischen cis-trans-Isomerisierung.

Tabelle 6

k-Werte der thermischen cis-trans-Isomerisierung substituierter Styryllepidin-jodäthylate in Aceton bei 25 °C.

Substituent	Halbwertszeit (min)	k (sec ⁻¹)
N(CH ₃) ₂	60	1,93 · 10 ⁻⁴
H	51	2,26 · 10 ⁻⁴
OCH ₃	47	2,54 · 10 ⁻⁴
NO ₂	36	3,21 · 10 ⁻⁴
Cl	30	3,85 · 10 ⁻⁴
OH ⁺)	~ 15	7,7 · 10 ⁻⁴

Eine Substituentenabhängigkeit der kinetischen Daten aus der Arrhenius-Gleichung ist ebenfalls nicht festzustellen.

+) Die OH-Verbindung kann nur in saurer Lösung gemessen werden, da die thermische cis-trans-Isomerisierung eine starke pH-Abhängigkeit zeigt³²⁾. Bei abnehmender Wasserstoffionenkonzentration bildet sich nach Abdissoziieren eines Wasserstoffions ein mesomeres Betain, über das dann die cis-trans-Isomerisierung verläuft. Aus dem Vergleich des k-Wertes der Methoxy-Verbindung mit 3 % H₂O (s. Abb. 2) in Aceton und des k-Wertes der OH-Verbindung mit 3 % n HCl in Aceton zum k-Wert der Methoxy-Verbindung in wasserfreiem Aceton wurde der k-Wert der OH-Verbindung in wasserfreiem Aceton abgeschätzt.

Tabelle 7

Kinetische Daten für die thermische cis-trans-Isomerisierung der p-substituierten Styryllepidin-jodäthylate in Aceton.

Substituent	log A (sec ⁻¹)	E _a (kcal/Mol)
OCH ₃	11,2	21,0
OH	11,3	21,4
H	12,0	22,2
N(CH ₃) ₂ ⁺)	12,3	21,6
NO ₂	11,0	18,5

+) in n/10 HCl

b) Substitution am quartärnierten N-Atom

Elektronensaugende Gruppen am quartärnierten Stickstoff-Atom erhöhen die Reaktionsgeschwindigkeit der thermischen cis-trans-Isomerisierung. Der Effekt ist jedoch geringer als die Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Polarität des Lösungsmittels.

Tabelle 8

k-Werte der thermischen cis-trans-Isomerisierung der quartärnierten p-Methoxystyryl-lepidine in Abhängigkeit von der Substitution am N-Atom in Aceton bei 25 °C.

N - Substituent	Halbwertszeit (min)	k (sec ⁻¹)
Äthyl -	47	2,54 · 10 ⁻⁴
4 - Nitrobenzyl -	7	1,65 · 10 ⁻³
2,4 - Dinitrobenzyl -	4,5	2,56 · 10 ⁻³

c) Einfluß des Anions

Auch die verschiedenen Anionen haben keinen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit der thermischen cis-trans-Isomerisierung des p-Methoxystyryl-N-äthyllepidins.

Tabelle 9

Kinetische Daten der thermischen cis-trans-Isomerisierung des p-Methoxystyryl-lepidin-N-äthylats in Abhängigkeit vom Anion in wasserfreiem Aceton bei 25 °C.

Anion	Halbwertszeit (min)	k (sec ⁻¹)	log A (sec ⁻¹)	E _a (kcal/Mol)
Perchlorat	280	4,13 · 10 ⁻⁵	10,3	20,7
Jodid	47	2,54 · 10 ⁻⁴	11,2	21,0
Tosylat	36	3,21 · 10 ⁻⁴	-	-
Methosulfat	33	3,5 · 10 ⁻⁴	11,1	19,9
Bromid	31,5	3,67 · 10 ⁻⁴	-	-

Lediglich das Perchlorat-Anion verlangsamt die Reaktionsgeschwindigkeit der thermischen cis-trans-Isomerisierung. Auf die Arrhenius-Parameter haben die verschiedenen Anionen keinen Einfluß.

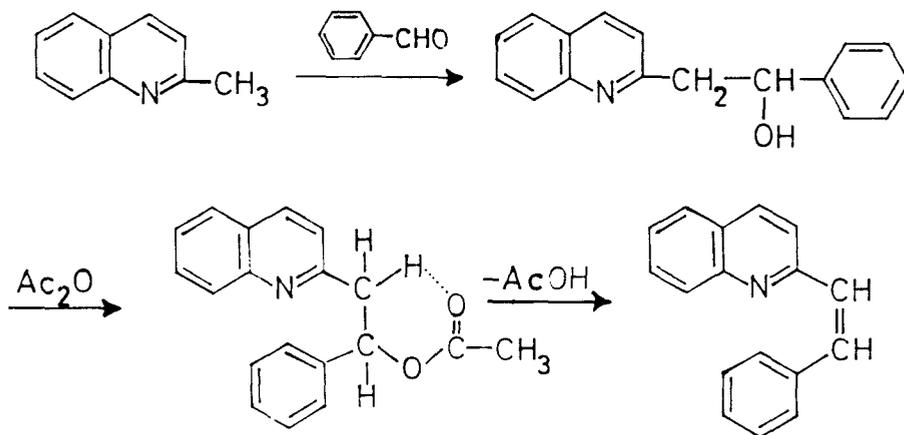
4. Synthese der quartärnierten Styryl-chinoline

Die Synthese der quartärnierten Styryl-chinoline wurde in Analogie zu Schneider und Pothmann³³⁾ sowie zu Kaslow und Stayner³⁴⁾ durchgeführt.

a) "cis-Styrylchinoline" nach Horwitz

Zum Beweis, daß sich beim Belichten der trans-Verbindung die cis-Form anreichert, wurde die cis-Verbindung synthetisiert und ihre Kinetik unabhängig untersucht.

Nach Horwitz³⁵⁾ bilden sich bei der sauren Kondensation eines aromatischen Aldehyds mit Chinaldin mittels Acetanhydrid cis-Styrylchinoline.



Ähnlich der Tschugaeff'schen Xanthogenat-Spaltung zur Olefendarstellung aus Alkoholen, bei der bevorzugt cis-Olefine entstehen, nimmt Horwitz für die Kondensation mit Acetanhydrid einen cyclischen Übergangszustand an, aus dem die cis-Styrylchinoline entstehen. Bei der Basen katalysierten Kondensation dagegen entstehen nur die trans-Verbindungen.

Beim Nacharbeiten der Horwitz'schen Vorschrift konnten weder in der 2- noch in der 4-Styryl-Chinolinreihe cis-Derivate synthetisiert werden. Es werden zwar die gleichen Verbindungen isoliert, die jedoch andere Absorptionsspektren liefern. Die erhaltenen Absorptionsmaxima liegen langwelliger als die von Horwitz synthetisierten Verbindungen, ebenso sind die eigenen molaren Extinktionen größer.

Da die quartärnierten 2- und 4-Styryl-Chinoline photochemisch schon am Tageslicht schnell cis-trans-Isomerisierung zeigen, können die Abweichungen der eigenen spektralen Daten mit denen von Horwitz nur auf seine mangelnde Vorsicht bei der Bereitung der optischen Lösungen beruhen. Die UV- und IR-Spektren (10,40 μ -Bande der trans R-CH=CH-R-Gruppierung) zeigen eindeutig die Entstehung der trans-Styrylchinoline.

Philips et al³⁶⁾ konnten an den 2- und 4-Styrylderivaten des 8-Hydroxychinolins die Ergebnisse von Horwitz ebenfalls nicht bestätigen.

b) Synthese des cis-p-Methoxystyryl-N-methyllepidin-methosulfats

Der Versuch, aus der belichteten methanolischen Lösung der trans-Form die cis-Form durch fraktionierte Kristallisation zu isolieren, führt nur zu einem stark mit der cis-Form angereicherten Produkt. Zur Synthese der cis-Form wird folgender Weg beschrieben: Lepidin und p-Methoxybenzaldehyd werden mit Acetanhydrid zu trans-p-Methoxystyryl-lepidin kondensiert. Die trans-Form wird dann in einer Tauchlampe mit einem Quecksilberhochdruckbrenner belichtet und die entstehende cis-Form durch Säulenchromatographie abgetrennt.

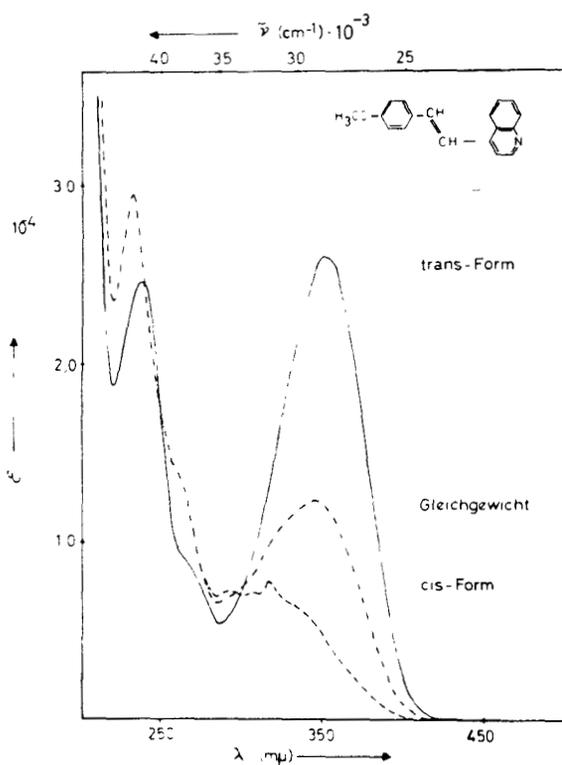


Abb. 3 UV-Spektren von trans- und cis-p-Methoxystyryl-lepidin in Methanol ($c = 3,0 \cdot 10^{-5}$ Mol/l).
(-.-.-.- photochemisches cis-trans-Gleichgewicht bei 366 mμ)

Das cis-p-Methoxystyryl-lepidin wird dann in Benzol gelöst und mit Dimethylsulfat quartärniert. Das thermisch labile cis-p-Methoxystyryl-N-methyllepidin-methosulfat ist in Benzol vollkommen unlöslich und fällt aus.

Aus Wasser läßt sich die cis-Verbindung im Dunkeln umkristallisieren. Im Eisschrank läßt sich die cis-Verbindung in fester Form einige Wochen aufbewahren. Am Tageslicht verfärben sich die kanariengelben Kristalle der cis-Form schnell orange.

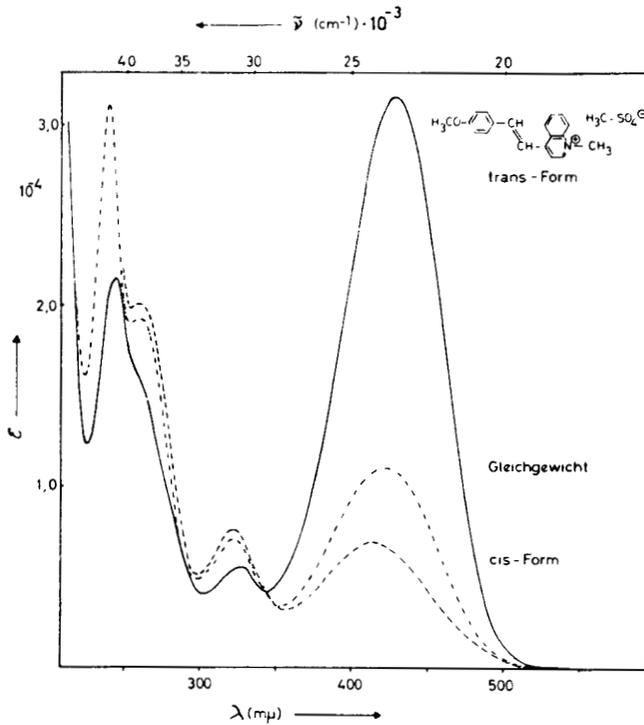


Abb. 4 UV-Spektren von trans- und cis-p-Methoxystyryl-N-methyllepidin-methosulfat in Methanol.
(-.-.-.- photochemisches cis-trans-Gleichgewicht beim Belichten mit einer 500 Watt-Lampe.)

c) Phototropie des Chinaldinrot

Beim Chinaldinrot (p-N-Dimethylaminostyryl-N-äthylchinaldin-jodid) wurde von Brode³⁷⁾ in Chloroform ein phototroper Effekt gefunden, der als eine photochemische trans → cis-Isomerisierung gedeutet wurde. Beim Versuch, die Aktivierungsenergie für die thermische cis-trans-Isomerisierung des p-N-Dimethylaminostyryl-N-äthyllepidin-jodids zu messen, wurde festgestellt, daß sich von dieser Verbindung in 12 verschiedenen Lösungsmitteln keine cis-Form durch Belichten anreichern läßt. Flash-photolytische Untersuchungen bei Zimmertemperatur ergaben, daß das p-N-Dimethylaminostyryl-N-äthyllepidin-jodid und das Chinaldinrot bis zu einer zeitlichen Auflösung von 10^{-5} sec photochemisch stabil sind. Tatsächlich erfolgt nach den Angaben von Brode³⁷⁾ in Chloroform bei Belichtung eine geringe Abnahme der trans-Extinktion. Es

ließ sich zeigen, daß durch den geringen Gehalt an freier Salzsäure in Chloroform die N-Dimethylamino-Gruppe quartärniert wird. Das nun doppelt quartäre Salz geht beim Belichten in die cis-Form über. In Abb. 5 sind die Absorptionsspektren des p-N-Dimethylaminostyryl-N-äthyllepidin-jodids bei verschiedenem pH dargestellt.

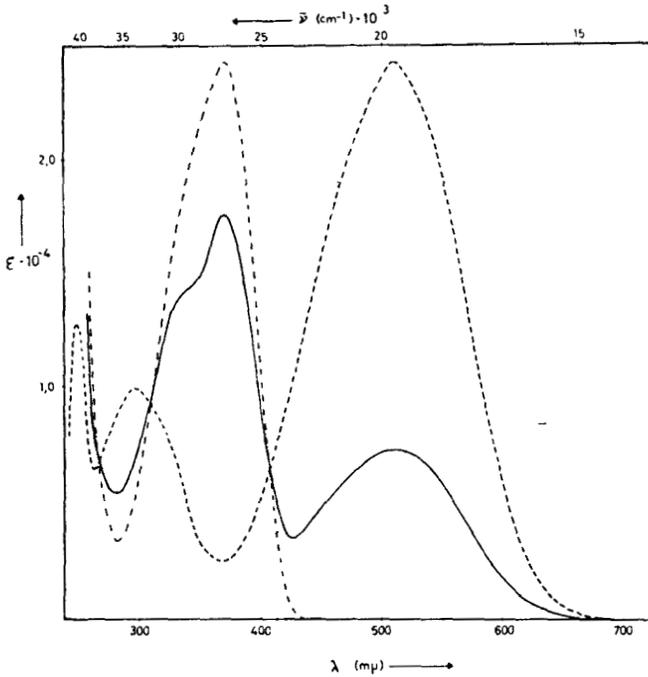


Abb. 5 UV-Spektren des p-N-Dimethylaminostyryl-N-äthyllepidin-jodids bei verschiedenem pH.
(---- pH 7,0 ---- pH 3,0 -.-.- pH 1,0)

Bei pH 7 liegt das den unsymmetrischen Cyaninen ähnliche p-N-Dimethylaminostyryl-N-äthyllepidin-jodid mit λ_{max} 311 μ , bei pH 1 das doppelt quartäre Salz mit λ_{max} 370 μ vor. Die Blockierung der Mesomerie durch Salzbildung bewirkt eine starke hypsochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums. Die 3 isobestischen Punkte des UV-Spektrums bei dem pH 3 mit den beiden anderen Spektren zeigen eindeutig das Vorliegen eines echten Gleichgewichtes, über das auch die photochemische trans \rightarrow cis-Isomerisierung verläuft. Die Kinetik der thermischen cis-trans-Isomerisierung der doppelt quartärnierten Verbindung ist mit $E_a = 21,6 \text{ kcal/Mol}$ und $A = 2 \cdot 10^{12} \text{ sec}^{-1}$ normal.

1. D i s k u s s i o n
=====

1. Mechanismus der thermischen cis-trans-Isomerisierung

a) Transition-state Theorie

Prinzipiell können nach der transition-state Theorie^{38), 39)} - der Theorie des aktivierten Übergangs-Zustands - die Aktionskonstanten monomolekularer und bimolekularer Reaktionen durchaus kleine A-Faktoren besitzen.

Die transition-state Theorie der Reaktionskinetik kann in eine quasi thermodynamische Fassung gebracht werden.

Für monomolekulare Reaktionen gilt dann für die Reaktionsgeschwindigkeit

$$k = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot e^{\left(\frac{\Delta S}{R} - \frac{E_a}{RT}\right)}$$

k_B = Boltzmann Konstante

h = Planck-sches Wirkungsquantum

R = Gaskonstante

ΔS = Aktivierungsentropie

Aus dem Vergleich dieser Gleichung mit der Arrhenius-Gleichung ergibt sich die Bedeutung der einzelnen Größen. Danach ist

$$A = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot e^{\frac{\Delta S}{R}}$$

Damit verknüpft die transition-state Theorie die Aktionskonstante mit der Aktivierungsentropie.

Für $t = 25^\circ\text{C}$ hat die absolute Konstante $\frac{k_B \cdot T}{h}$ den Wert 10^{13} sec^{-1} .

Nimmt man $10^{13} \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$ als normalen Wert für eine monomolekulare Reaktionsgeschwindigkeitskonstante an, so ist $e^{\frac{\Delta S}{R}}$ ein Faktor, der bestimmt, ob eine Reaktion schneller oder langsamer als normal verläuft. Ist die Aktionskonstante normal, also in der Nähe von 10^{13} sec^{-1} ,

so ist die Aktivierungsentropie gleich Null. Zeigt eine Reaktion abnormale Arrhenius-Faktoren⁴⁰⁾, so nimmt die Aktivierungsentropie positive oder negative Werte an. Ist die Aktionskonstante größer als 10^{13} sec^{-1} , so wird ΔS positiver, d.h. der aktivierte Komplex im Übergangszustand ist ungeordneter. Nach der Boltzmann'schen Auslegung der Entropie, nach der ungeordnete Zustandsänderungen statistisch wahrscheinlicher sind, hat der Übergangszustand mehrere Freiheitsgrade. Ist die Aktionskonstante niedriger als 10^{13} sec^{-1} , so wird ΔS negativ, d.h. der aktivierte Komplex im Übergangszustand ist geordneter (weniger wahrscheinlich), zeigt weniger Freiheitsgrade auf und dürfte in seiner Struktur schon nahe am Endprodukt liegen. Die statistische Unwahrscheinlichkeit bedingt eine langsamere Reaktion mit niedrigen Aktionskonstanten.

Die niedrigen Aktionskonstanten bei einigen thermischen cis-trans-Isomerisierungen werden nach der Triplet-Theory durch den im allgemeinen unwahrscheinlichen "verbotenen" Multiplett-Übergang erklärt. Ein solcher Übergang ist erforderlich, wenn der Übergangszustand statt aus einem Singulett - aus einem Triplet-Zustand besteht.

Nach der von Schulte-Frohlinde²³⁾ geäußerten Kritik an der Triplet-Theory ist die Ursache für die niedrigen Aktionskonstanten in einer Autokatalyse durch Zersetzungsprodukte zu suchen. Da bei der Katalyse besonders der "transition-state" stark beeinflusst wird, sollten die kinetischen Daten - besonders die Aktionskonstanten - der gelenkten katalytischen cis-trans-Isomerisierung eine Entscheidung zwischen Triplet-Theory oder Autokatalyse liefern.

b) Die gelenkte⁺) katalytische cis-trans-Isomerisierung

Seit langem ist bekannt, daß die cis-trans-Isomerisierung durch Basen oder Säuren, sowie durch paramagnetische Substanzen O_2 , NO, Jod, Brom oder Alkalimetalle katalysiert wird^{41), 42)}. Eyring und Harman⁴³⁾ nehmen an, daß die paramagnetisch katalytischen Substanzen durch die Bereitstellung eines inhomogenen Magnetfeldes verschieden auf die beiden magnetischen Dipole - verursacht durch die Spins der beiden C=C-Doppelbindungselektronen - einwirken. Die katalytische cis-trans-Isomerisierung findet dann im Triplett-Zustand statt. Diese Deutung ist von McConnell⁴⁴⁾ angezweifelt worden. Nach der Triplett-Theorie sollte zwischen dem Paramagnetismus des Katalysators und seiner Aktivität bei der katalytischen cis-trans-Isomerisierung eine Beziehung zu finden sein. Bei katalytischen Isomerisierungsversuchen an Maleinsäure-dimethylester⁴⁵⁾ und Maleinsäure⁴⁶⁾ konnte jedoch kein Zusammenhang gefunden werden. Versuche von McCoy und Mitarbeitern⁴⁷⁾, mit Jodbenzol als "heavy-atom solvent" eine Vergrößerung des Singulett-Triplett-Überganges zu erreichen und so eine katalytische cis-trans-Isomerisierung am Maleinsäure-dimethylester zu bewirken, ergaben keine Anhaltspunkte für die Richtigkeit der Triplett-Theorie.

In Tabelle 10 sind einige gelenkte katalytische cis-trans-Isomerisierungen zusammengetragen. Die kinetischen Daten aus der Arrhenius-Gleichung sind zum Teil aus den von den Autoren angegebenen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten errechnet.

⁺) Zur Unterscheidung von der Katalyse durch Zersetzungsprodukte wird die katalytische cis-trans-Isomerisierung mit definierten Mengen an zugesetztem Katalysator als "gelenkte" katalytische Isomerisierung bezeichnet.

Tabelle 10

Thermische Kinetik von einigen katalytischen cis-trans-Isomerisierungen.

Substanz	Katalysator	E_a ($\frac{\text{kcal}}{\text{Mol}}$)	A (sec^{-1})	A ($\text{sec}^{-1} \cdot \text{Mol}^{-1}$)	Literatur
Stilben	Jod	25	-	$9,53 \cdot 10^{11}$	(48)
	Selen	38	-	$5 \cdot 10^{13}$	(49)
	Benzoessäure	23	-	-	(7)
Zimtsäure- ester	Jod	26 ± 4	$1,6 \cdot 10^{12}$	$1,6 \cdot 10^{12}$	(50)
Azobenzol	Jod	13,8	$2,1 \cdot 10^{10}$	-	(51)
	Thiophenol	10,4	$6,3 \cdot 10^3$	$6,3 \cdot 10^7$	(23)
	Thioharnstoff	5,5	$4,1 \cdot 10^0$	$5,5 \cdot 10^7$	(23)
Maleinsäure	Autokatalyse	15,3	$5 \cdot 10^2$	-	(16)
Maleinsäure- dimethylester	Piperidin	9,2	-	10^6	(16)

Mit Ausnahme der durch Selen ausgelösten Katalyse wird in allen Fällen die Aktivierungsenergie erniedrigt. Berechnet man die Aktionskonstante in Abhängigkeit von der Katalysatorkonzentration unter der Voraussetzung einer bimolekularen Reaktion, so erhält man erheblich höhere Aktionskonstanten. Auffallend ist, daß dort, wo zwischen Katalysator und Substrat eine echte Komplexbildung möglich ist (π -Komplexe bei Selen, Charge-Transfer bei Jod), die Aktionskonstante die normale Höhe für eine monomolekulare Reaktion zeigt. Bei der "unkontrollierten" Katalyse der Maleinsäure und des Maleinsäuredimethylesters dagegen werden niedrige Aktionskonstanten errechnet.

c) Autokatalytische cis-trans-Isomerisierung
des Maleinsäure-dimethylesters

Die spontane thermische cis-trans-Isomerisierung des Maleinsäure-dimethylesters gilt als letztes Beispiel für eine thermische Isomerisierung im Triplett-Zustand. Da sowohl die spontane wie die katalytische cis-trans-Isomerisierung nach der 1. Ordnung in Bezug auf die Zeit verlaufen, kann man am äußeren Ablauf der Reaktion nicht erkennen, ob eine Katalyse vorliegt. Aus dem Vergleich der thermischen cis-trans-Isomerisierung des cis-Stilbens mit und ohne Maleinsäure-dimethylester (Tab. 2) muß jedoch geschlossen werden, daß die thermische cis-trans-Isomerisierung des cis-Stilbens durch die Zersetzungsprodukte des Maleinsäure-dimethylester katalysiert wird. Offensichtlich ist die thermische Isomerisierung des cis-Stilbens gegen eine Katalyse weniger anfällig als die thermische Isomerisierung des Maleinsäure-dimethylesters.

Die niedrigen Aktionskonstanten sind nicht mit einer Isomerisierung im Triplett-Zustand verbunden, sondern werden durch die katalytischen Reaktionen der eigenen Zersetzungsprodukte verursacht. Die niedrigen Aktionskonstanten von Kistiakowsky und Nelles^{1),2)} sowie von Davies und Evans¹⁶⁾ für die thermische cis-trans-Isomerisierung des Maleinsäure-dimethylesters sind auf die nicht beachtete Zersetzung zurückzuführen. Die Zersetzungsgeschwindigkeit unter den Versuchsbedingungen (661 °K) beträgt nämlich bis zu einem Drittel der Isomerisierungsgeschwindigkeit. Daneben tritt eine Druckabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit auf, die nicht mehr durch die Lindemann'sche Theorie für monomolekulare Reaktionen erklärt werden kann, da die Druckabhängigkeit über den ganzen, mehrere Atmosphären umfassenden Untersuchungsbereich verläuft.

Zum Teil müssen die Fehler auch in der ungenauen Analyse-methode der von Kistiakowsky benutzten Schmelzpunktmethode zu suchen sein. Die exponentielle Abhängigkeit des Gesetzes der 1. Reaktionsordnung bewirkt, daß die aus der Reaktion abgeleitete Reaktionsgeschwindigkeitskonstante sehr empfindlich gegenüber experimentellen Fehlern ist, besonders dann, wenn ein großer Teil des Produktes schon zum Isomerisierungsprodukt

umgewandelt ist. Die üblichen Analysenmethoden früherer Autoren sind ungenau. Die spektralphotometrische Messung dagegen läßt sich genau durchführen.

Will man das Auftreten kleiner Aktionskonstanten bei der thermischen cis-trans-Isomerisierung auf einen monomolekularen Isomerisierungsmechanismus zurückführen, so muß Katalyse und Autokatalyse durch Zersetzungsprodukte ausgeschlossen werden. Von den in der Literatur bekannten thermischen cis-trans-Isomerisierungen (siehe Tab. 1) sind nunmehr keine Isomerisierungen mit niedrigen Aktionskonstanten bekannt, so daß festgestellt werden darf, daß die thermische cis-trans-Isomerisierung nicht im Triplett-Zustand erfolgt. Die früher in der Literatur angegebenen thermischen cis-trans-Isomerisierungen im Triplett-Zustand müssen in den Bereich des chemischen Irrtums geschoben werden. Auch die Bestimmung der Energie des niedrigsten Triplett-Zustandes einfacher Äthylene aus dem Wert für die thermische cis-trans-Isomerisierung nach der Triplett-Theorie²⁴⁾, ⁵²⁾ ist damit unzulässig geworden.

Die thermische cis-trans-Isomerisierung erfolgt vielmehr im Singulett-Zustand. Die von Rabinovitch²⁴⁾ gefundene Aktivierungsenergie von 65 kcal/Mol für die thermische cis-trans-Isomerisierung des deuterierten Äthylens zeigt genau den Wert für die Energie der C=C- π -Bindung in Äthylen⁵³⁾. Die 65 kcal/Mol sind von Rabinovitch²⁴⁾ mit dem niedrigsten Singulett-Zustand des Äthylens identifiziert worden. Beim Stilben ist die Aktivierungsenergie für die thermische cis-trans-Isomerisierung niedriger, da sie um die Mesomerieenergie zweier Benzylradikale von zusammen 30 kcal vermindert werden muß⁵⁴⁾. Beim cis-Stilben ist die Aktivierungsenergie für die thermische cis-trans-Isomerisierung denn auch zu 36,7 kcal/Mol bestimmt worden⁷⁾.

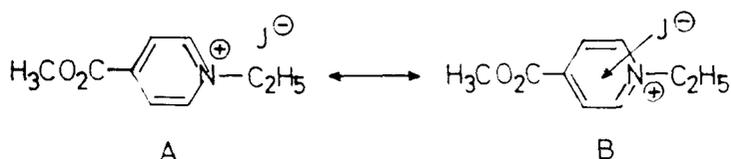
2. Lösungsmittelabhängigkeit der thermischen cis-trans-Isomerisierung

Die überraschend starke Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit der thermischen cis-trans-Isomerisierung der quar-

tären Stilbazolium-Salze über mehrere Zehnerpotenzen von der Polarität des Lösungsmittels (siehe B 2/a) ist für eine monomolekulare Reaktion noch nicht beobachtet worden. Aus dem linearen Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante mit den Z-Werten muß die tiefere Bedeutung der Z-Werte abgeleitet werden.

a) Bedeutung der Z-Werte

Kosower³¹⁾ leitet aus dem solvatochromen Verhalten bestimmter Farbstoffe in verschiedenen Lösungsmitteln allgemeine Gesetzmäßigkeiten ab. Nimmt man an, daß bei der Solvatochromie in erster Näherung der Grundzustand des Farbstoffmoleküls durch eine Wechselwirkung mit Lösungsmitteldipolen energetisch beeinflußt wird, so kann aus der Lage der Absorptionsbande in verschiedenen Lösungsmitteln ein Maß für die polarisierende Kraft der Lösungsmittel festgelegt werden. Als Testfarbstoff verwendete Kosower N-Äthyl-4-carbomethoxy-pyridinium-jodid, dessen langwellige Absorptionsbande als innermolekulare Charge-transfer-Bande im Prinzip dem $\tilde{\pi} - \tilde{\pi}^*$ -Übergang eines vorwiegend polaren, innermolekular ionoiden Farbstoffs entspricht. Die Bande wird dementsprechend mit steigender Polarität des Lösungsmittels durch die weitere Stabilisierung des polaren mesomeren Zustandes A des Grundzustandes AB nach kürzeren Wellenlängen verlagert. Der Übergang zum - in der Regel überwiegend - unpolaren Anregungszustand benötigt daher mehr Energie.



Die Wellenzahl eines elektronischen Übergangs ist durch die Energiedifferenz zwischen Grund- und Anregungszustand bestimmt, die Wellenzahl ist eine der Energie direkt proportionale Größe. Die aus der Lage des Absorptionsmaximums (in cm^{-1}) berechneten molaren Übergangsenergien E_T (in kcal/Mol) nennt Kosower "Z-Werte".

$$E_T = \tilde{\nu} \cdot 2,589 \cdot 10^{-3} \equiv Z$$

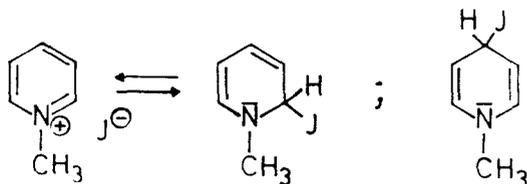
genen Ω -Werten, die aus der Produktverteilung (Logarithmus von endo/exo-Produkt) bei der Diels-Alder-Reaktion von Cyclopentadien mit Methylacrylat in verschiedenen Lösungsmitteln gewonnen wurden⁵⁷⁾.

Beim Vergleich der Z-Werte mit den Absorptionsmaxima der quartären Stilbazolium-Salze erhält man einen fast linearen Verlauf. Der größte gemessene Solvatochromieumfang wird beim p-Dimethylaminostyryl-N-äthyllepidin-jodid zwischen cis-1,2-Dichloräthylen ($\lambda_{\max} = 593 \text{ m}\mu$, Z-Wert = 64,2) und Wasser ($\lambda_{\max} = 510 \text{ m}\mu$, Z-Wert = 94,6) gefunden. Beim p-Methoxystyryl-N-äthyllepidin-jodid liegt der Solvatochromiebereich zwischen 457 - 412 m μ . Ohne sichtlichen Grund fallen einige Lösungsmittel jedoch außerhalb der Geraden. Da außer der reinen Dipol-Dipol-Wechselwirkung noch andere Faktoren den Zustand der Farbstoffmoleküle beeinflussen, muß man annehmen, daß auch andere individuelle Wechselwirkungen, etwa zwischen bestimmten funktionellen Gruppen der Farbstoff- und Lösungsmittelmoleküle, den Lösungszustand beeinflussen. Tatsächlich erhält man für verschiedene innermolekular-ionoide Farbstoffe gewisse Abweichungen, wie Kosower³¹⁾ und Dimroth⁵⁵⁾ zeigen konnten.

b) Chinolinium-Salze als innermolekular-ionoide Farbstoffe

Im Gegensatz zu den quartären Stilbazolium-Salzen zeigen andere in der Literatur bekannte monomolekulare Isomerisierungen keinerlei Zusammenhang zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und der Polarität des Lösungsmittels. Die thermische cis-trans-Isomerisierung des Azobenzols in 16 verschiedenen Lösungsmitteln⁵⁸⁾, sowie die thermische cis-trans-Isomerisierung der Diazocyaniden¹¹⁾ in 8 verschiedenen Lösungsmitteln ergibt mit den den Lösungsmitteln entsprechenden Z-Werten bzw. den E_T -Werten von Dimroth⁵⁵⁾ keinen Zusammenhang. Auch die Reaktionsgeschwindigkeit der Racemisierung des monoquartärnierten o,o'-Bisdimethylamino-biphenyls in 77 verschiedenen Lösungsmitteln ist unabhängig von der Art des Lösungsmittels⁵⁹⁾.

Die starke Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit der thermischen cis-trans-Isomerisierung der quartären Stilbazolium-Salze von der Art des Lösungsmittels muß in dem Verhalten der Chinolinium-Salze als innermolekularionoide Farbstoffe in Verbindung mit der spezifischen Solvatation der Ionen in den verschiedenen Lösungsmitteln gesucht werden. Schon 1911 fand Hantzsch⁶⁰⁾, daß die Jodide der Pyridinium- und Chinolinium-Reihe in fester Form und in Lösung tiefere Farbe als die Chloride haben. Hantzsch⁶¹⁾ nahm einen Übergang vom Salz zum "Pseudosalz" bei Wechsel des Lösungsmittels oder Veränderung der Temperatur an.

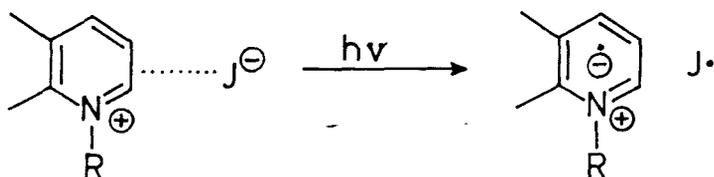


Das im Salz heteropolar gebundene Anion tritt im "Pseudosalz" als Addend mit homöopolarer Bindung ein.

In einer Reihe von Arbeiten über "Bathochromie durch Salzbildung" konnte Kröhnke^{62), 63)} zeigen, daß das Valenzelektron wegen einer Redoxbeziehung zwischen Kation und Anion nicht vollständig beim Anion befindet. Es liegt eine Mesomerie zwischen ionischer Form und homöopolarer Bindung vor, wodurch der Salzcharakter der Verbindung vermindert wird. Kröhnke⁶⁴⁾ hat hierfür den Begriff "interionare Mesomerie" geprägt.

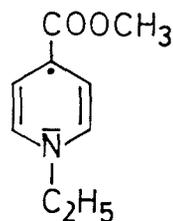
Daß in den Pyridinium- und Chinolinium-Salzen diese zur Salzbildung gegensinnige Akzeptor-Donator-Beziehung vorliegt, ist an einem großen experimentellen Material belegt worden^{62), 63)}. Neuerdings sind diese Befunde an den Pyridinium-⁶⁵⁾, Chinolinium-⁶⁶⁾ und Acridinium-Salzen⁶⁷⁾ experimentell und theoretisch erhärtet worden. In Lösungsmitteln mittlerer und kleiner Dielektrizitätskonstanten treten in Konzentrationsbereichen, in denen durch Leitfähigkeitsmessungen Ionenassoziate nachgewiesen werden können, neue, langwellige von der Kation-Absorption verschiedene Absorptionsbanden auf, die als Elektronenüberführungsbanden (Charge-transfer-Banden) gedeutet werden. Dabei wird ein Elektron vom Anion zum niedrigsten unbesetzten

π -Orbital des N-Heterokerns überführt. Es entsteht ein Jod-Atom und ein neutrales N-heterocyclisches Radikal mit einem überzähligen π -Elektron.



nach Briegleb

Bei Leitfähigkeitsmessungen am N-Äthyl-4-carbomethoxy-pyridinium-jodid und am Perchlorat in 1,2-Dichloräthan erhält man nahezu die gleiche Dissoziationskonstante⁶⁸⁾. Da aber das Absorptionsspektrum nur beim Jodid-Anion eine innere Charge-transfer-Absorption liefert, schließt Kosower, daß die Charge-transfer-Stabilisierung im Grundzustand gering ist. Die Isolierung des stabilen N-Äthyl-4-carbomethoxy-piperidinyll-Radikals⁶⁹⁾ ist eine weitere Stütze für diese Anschauung. Die Charge-transfer-Bande ist nicht allein auf das Jodid-Anion beschränkt. Briegleb⁷⁰⁾ hat an Chinolinium-Salzen mit J⁻, Br⁻, N₃⁻, SCN⁻ und C(CN)₃⁻ Anionen Elektronenüberführungsbanden aufgenommen.



c) Chinolinium-Salze in Lösung als Ionenpaare

Die Pyridinium- und Chinolinium-Jodide liegen in stark polaren Lösungsmitteln als freie Ionen vor. Mit Abnahme der Polarität, oder besser der Ionensolvatisierungskraft des Lösungsmittels, nimmt der Grad der Assoziation zu. Besonders in Chloroform und cis-1,2-Dichloräthylen liegen schon bei sehr geringer Konzentration Ionenpaare vor^{71,72,73)}. In Konzentrationsbereichen, in denen praktisch nur Ionenpaare vorliegen, ist die Lage und Intensität der Charge-transfer-Bande konzentrationsunabhängig. In Lösungsmitteln mittlerer Dielektrizitätskonstante stehen Ionenpaare mit freien Ionen

im Gleichgewicht (z.B. Propanol). In diesen Lösungsmitteln nimmt die Intensität der Charge-transfer-Bande mit der Konzentration zu.

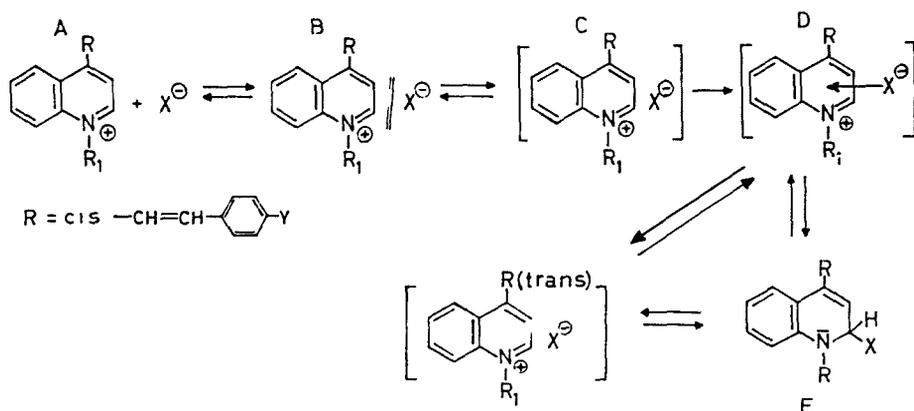
Der Begriff des Ionenpaares ist nicht streng abgegrenzt. Nach Fuoss⁷⁴⁾ ist ein Ionenpaar definiert als ein Paar von Ionen in physikalischem Kontakt. Wo kein unmittelbarer Kontakt vorliegt, sind es freie Ionen, deren Verhalten nach der Debye-Hückel-Theorie behandelt werden kann. Die niedrigen Dielektrizitätskonstanten der gebräuchlichen unpolaren Solventien genügen zur Trennung eines Salzes in Einzelionen nicht, wie z.B. die elektrische Leitfähigkeit erkennen läßt. Nach Griffiths und Symons werden neben den dissoziierten Ionen zwei Arten von Ionenpaaren unterschieden⁷⁵⁾, einmal interne Ionenpaare oder Kontaktionenpaare, zum anderen solvens-getrennte Ionenpaare. Im internen Ionenpaar werden Anion und Kation ohne kovalente Bindung durch elektrostatische Anziehung zusammengehalten und sind von einer gemeinsamen Solvathülle umgeben.

Die solvens-getrennten Ionenpaare werden durch ein oder mehrere Lösungsmittelmoleküle elektrostatisch verkettet. Nach der "Cage-Theorie" der Flüssigkeiten können die zwei Arten von Ionenpaare als Paare von Ionen in demselben oder in verschiedenen "Lösungsmittellöchern" betrachtet werden. Quartäre Ammonium-Verbindungen liegen in Lösungsmitteln mit schlechten Ionen-Solvatisierungsvermögen als interne Ionenpaare vor^{75), 76), 77)}. Nur im internen Ionenpaar sind Anion (=Donator) und Kation (=Akzeptor) so nahe, daß sie innerhalb ihrer van der Waals'schen Radien liegen. Es bildet sich nach Mulliken ein "Contact-Charge-transfer"^{78), 79)} mit einer eigenen Charge-transfer-Absorption, ohne daß ein im Grundzustand stabiler Komplex gebildet wird.

3. Mechanismus der thermischen cis-trans-Isomerisierung quartärer Stilbazolium-Salze

Die Ergebnisse der thermischen cis-trans-Isomerisierung der quartären Stilbazolium-Salze lassen sich am besten -

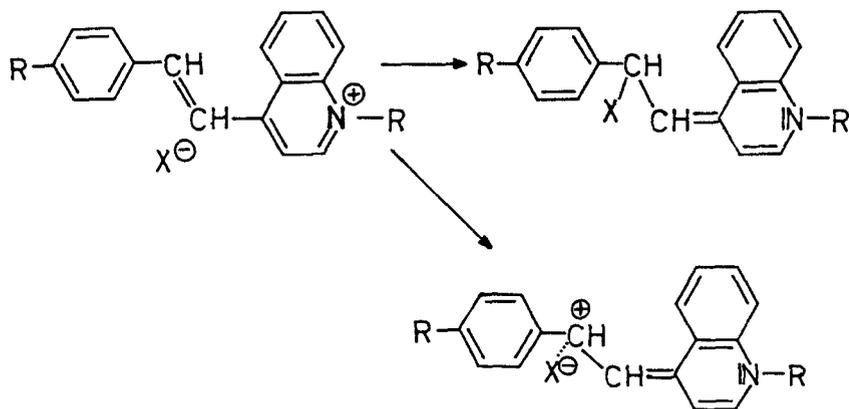
in Übereinstimmung mit den obigen Ausführungen - nach folgendem Formelschema deuten:



Danach steht das dissoziierte Salz (A) und das solvens-getrennte Ionenpaar (B) mit seinem Kontaktionenpaar (C) im Gleichgewicht. Allein im Kontaktionenpaar ist die räumliche Annäherung von Kation und Anion so groß, daß es zur Ausbildung des "contact charge-transfer" (D) kommen kann^{64), 80)}. Dabei können C und D nicht unterschieden werden. Mit dem inneren Charge-transfer-Komplex steht das neutrale Hantzsche "Pseudosalz" (E) im Gleichgewicht. Nach dieser Darstellung muß der innere Charge-transfer-Komplex im Ionenpaar als Zwischenstufe bei der nucleophilen Addition an den Chinolinring angesehen werden⁶⁵⁾. Die Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexe zwischen fremden Molekülen stehen je nach Lösungsmittel ebenfalls im Gleichgewicht mit ihren Ionenpaaren⁸¹⁾. Der angeführte Mechanismus zeigt die umgekehrte Folge, wie sie Winstein⁸²⁾ für die Solvolyse von Alkylhalogeniden aufgestellt hat.

Die experimentellen Ergebnisse lassen sich deuten, wenn angenommen wird, daß die cis-trans-Isomerisierung aus dem Kontaktionenpaar bzw. aus dem Charge-transfer-Komplex erfolgt. Die Frage, auf welche Weise die Bildung des Kontaktionenpaares die thermische cis-trans-Isomerisierung beschleunigt, ist noch nicht geklärt. Eine einfache Deutung ist die Annahme eines kurzlebigen Pseudosalzes durch Anlagerung des Anions an ein C-Atom der C=C-Doppelbindung.

Hierdurch entsteht freie Drehbarkeit und cis-trans-Isomerisierung kann erfolgen.



Nicht ausgeschlossen ist die Möglichkeit, daß das Anion lediglich durch Polarisierung eine Isomerisierung bewirkt. Statt einer homöopolaren Bindung könnte das Carboniumion durch das Anion nach Art eines Charge-transfer-Komplexes stabilisiert sein, der sich von dem normalen Charge-transfer-Komplex nur durch die Stellung des Anions unterscheidet.

Die experimentellen Ergebnisse (siehe B 2 und 3) lassen sich zwanglos dem aufgestellten Mechanismus zuordnen.

- 1.) In den unpolaren aprotischen Lösungsmitteln erfolgt eine rasche cis-trans-Isomerisierung, deren Geschwindigkeit in allen aprotischen Lösungsmitteln nahezu gleich groß ist. Hier liegen die quartären Stilbazolium-Salze vollständig als Kontaktionenpaare vor.
- 2.) In polaren Lösungsmitteln liegt das Gleichgewicht ganz auf der Seite der dissoziierten Ionen. In endlichen Meßzeigen erfolgt keine thermische cis-trans-Isomerisierung mehr. In Lösungsmitteln mittlerer Polarität liegt eine Linearität zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit der thermischen cis-trans-Isomerisierung und den Z-Werten vor⁺⁾ .

⁺⁾ Auch die Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion von Aminen mit Alkylhalogeniden (Menschutkin-Reaktion) verläuft linear mit dem Z-Wert. (E.M. Kosower, J. Amer. chem. Soc. 80, 3267 (1958))

- 3.) Der negative Salzeffekt deutet auf eine Änderung des Solvatisierungsvermögens des Mediums hin. Durch den MWG-Effekt auf das Gleichgewicht zwischen Kontaktionenpaar und freien Ionen wird das Gleichgewicht zu Gunsten der freien Ionen verschoben.
- 4.) Die p-Substitution im Styrylrest hat keinen großen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit der thermischen cis-trans-Isomerisierung. Diese Ergebnisse stehen in Übereinstimmung mit dem vorgeschlagenen Modell, wenn angenommen wird, daß im Grundzustand die Wechselwirkung des p-Substituenten und des quartärnierten N-Atoms gering ist. Nach den IR-spektroskopischen Befunden von Katritzky⁸³⁾ beeinflussen elektronenziehende oder elektronenschiebende Substituenten im Styrylrest das geladene Heteroatom im Chinolinring nur wenig. Die "Anlagerung" des Anions an das C-Atom der C=C-Doppelbindung spaltet das π -Elektronensystem der Stilbazolium-Salze in zwei Hälften. Hierbei tritt eine Neutralisierung der Ladung des heterocyclischen N-Atoms auf. Wir nehmen an, daß die Aktivierungsenergie der Anlagerung im wesentlichen durch die Neutralisierung der Ladung und die damit verbundene Änderung der Solvataion bestimmt wird. Ein Hinweis dafür ist die außerordentlich starke Abhängigkeit der Nucleophilie von der Polarität des Lösungsmittels⁸⁴⁾. Durch die "Anlagerung" des Anions wird der substituierte Phenylrest von der Konjugation vollständig getrennt. Dadurch wird verständlich, daß der Einfluß des p-Substituenten im Styrylrest auf die Reaktionsgeschwindigkeit der thermischen cis-trans-Isomerisierung eine geringere Rolle spielt, als der Einfluß der Substituenten am quartärnierten N-Atom.
- 5.) Durch elektronenziehende Substituenten am quartärnierten N-Atom wird die Reaktionsgeschwindigkeit der thermischen cis-trans-Isomerisierung gesteigert. Eine Substitution am quartärnierten N-Atom sollte nach dem unter Punkt 4 gesagten die Reaktionsgeschwindigkeit deswegen beeinflussen, weil sie die Neutralisierung der Ladung und damit die "Anlagerung" des Anions erleichtert. Je stärker die elektronenziehende Wirkung ist, um so größer sollte die Reaktionsge-

schwindigkeit sein.

-) Die untersuchten Anionen beeinflussen die Reaktionsgeschwindigkeit und die Kinetik in Aceton als Lösungsmittel nicht. Lediglich das Perchlorat-Anion, von dem bekannt ist, daß es keine innere Charge-transfer-Komplexe an Pyridinium⁶⁵⁾ und Chinolinium-Salzen⁷⁰⁾ bildet, zeigt eine deutlich geringere Reaktionsgeschwindigkeit. Nach dem angenommenen Mechanismus sollte ein Zusammenhang zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit der thermischen cis-trans-Isomerisierung und der Nucleophilie des Anions auftreten. Die Nucleophilie hängt jedoch stark vom Lösungsmittel ab. Die in Wasser beobachtete Nucleophilie-Reihe $J^- > Br^- > Cl^-$ kehrt sich in Aceton genau um, sodaß in Aceton das Chlorid-Anion nucleophiler wird als das Jodid-Anion⁸⁵⁾.
-) Erfolgt die thermische cis-trans-Isomerisierung der Stilbazolium-Salze aus dem Kontaktionenpaar, so sollte die mit dem Ionenpaar im Gleichgewicht stehende Additionsverbindung mit dem tertiären Stickstoff bei der thermischen cis-trans-Isomerisierung keine Lösungsmittelabhängigkeit zeigen. Für die in 1,2-Stellung hydrierte Verbindung sollte man eine, den substituierten Stilbenen eigene, langsame thermische cis-trans-Isomerisierung bei hohen Temperaturen erwarten (siehe Tab. 1). Daß das dissoziierte Salz über die Ionenpaare mit seinem Pseudosalz im echten Gleichgewicht steht, haben kürzlich Wallenfels und Schüly⁸⁶⁾ bewiesen. Bei einer Reihe von Pyridinium-Jodiden konnten sie zeigen, daß die Verbindungen auch in festem Zustand in den zwei verschiedenen Formen, echtem Salz und Pseudosalz, vorliegen können. Die echten Additionsverbindungen mit eindeutiger Verknüpfung des eigenen Anions in kovalenter Bindung haben je nach Lösungsmittel mehr oder weniger die Eigenschaft, den Addenden wieder als Anion abzu dissoziieren und in das Salz überzugehen.

Durch Reduktion mit $NaBH_4$ wurde versucht, das p-Methoxystyryl-N-äthyl-1,2-dihydrolepidin darzustellen. Es konnte jedoch keine reine kristalline Verbindung dargestellt wer-

den. Die 1,2-Dihydroxoverbindungen des Chinolins sind äußerst unbeständig und nicht in reiner Form zu isolieren^{87),88)}.

In Lösungen wird ein kurzwelliges Absorptionsspektrum (λ_{\max} 333 und 318 m μ in Methanol) aufgenommen, das eine Ähnlichkeit mit dem von Karrer⁸⁸⁾ beschriebenen 1,2-Dihydrochinolin hat. Beim Belichten erfolgt eine Extinktionsabnahme im Sinne einer photochemischen trans \rightarrow cis-Isomerisierung, im Dunkeln erfolgt kein thermischer Anstieg der Extinktion. Durch Quartärnierung der instabilen hydrierten Verbindung mit HJ wird eine kristalline Verbindung isoliert, dessen Analysendaten auf das Vorliegen des p-Methoxystyryl-N-äthyllepidins mit dem J_3^- -Ion schließen lassen.

In saurer Lösung disproportioniert die hydrierte Verbindung⁸⁸⁾. Durch Oxydation entstehen bei den Pyridinium- und Chinolinium-Jodiden J_3^- -Ionen.

Um dennoch die Kinetik der in 1,2-Stellung hydrierten Stilbazolium-Verbindungen zu studieren, wird folgende Methode angewendet. Nach Briegleb und Mitarbeitern⁸⁹⁾ bilden Chinolinium-Salze mit aliphatischen Aminen in Lösungsmitteln mit niedriger Dielektrizitätskonstante labile Addukte in 2-Stellung. Die Spektren dieser Verbindungen sind denen des 1,2-Dihydrochinolins ähnlich. Die Stilbazolium-Salze bilden in Chloroform und Aceton mit Butylamin ebenfalls Addukte. Nach der cis-Anreicherung durch Belichten erfolgt im Dunkeln keine thermische cis-trans-Isomerisierung.

D. Experimenteller Teil
=====

Die UV-Absorptionsspektren wurden mit dem selbstregistrierenden Doppelstrahlgerät Cary 14 der Fa. Applied Physics Corporation, Monrovia (Californien), die IR-Spektren mit dem Perkin Elmer 21 mittels der KBr-Preßtechnik aufgenommen. Die Schmelzpunkte wurden in der Schmelzpunktsbestimmungsapparatur nach Dr. Tottoli bestimmt.

1. Reinigung der Lösungsmittel

Da Spuren Wasser die Reaktionsgeschwindigkeit der thermischen cis-trans-Isomerisierung stark herabsetzen, werden die Lösungsmittel extrem getrocknet.

a) Maleinsäure-dimethylester

Maleinsäure p.a. (Fluka) wird in absolutem Methanol mit einer scharf getrockneten, ätherischen Diazomethanlösung (aus Diactin nach der Vorschrift von de Boer⁹⁰) umgesetzt. Nach beendeter Umsetzung wird die Lösung zur Entfernung des ausgefallenen Polymethylens filtriert und der Maleinsäure-dimethylester im Vakuum destilliert. Das Rohprodukt wird mit MgSO_4 getrocknet und anschließend auf -20°C abgekühlt und vom ausgefallenen Fumarsäure-dimethylester filtriert und nochmals im Vakuum unter Reinstickstoff destilliert, $K_{p11} 92^\circ\text{C}$, $n_D^{15} 1,4442$ (Lit. (91) 1,4441).

b) cis-Stilben

cis-Stilben purum (Fluka) wird an neutralem Aluminiumoxyd chromatographiert und anschließend im Vakuum unter Reinstickstoff destilliert, $K_{p12} 141^\circ\text{C}$, $n_D^{20} 1,6220$ (Lit. (8) 1,6200).

c) Aceton

Aceton p.a. wird über eine Säule mit Molekularsieb A 4 gegossen und anschließend mit ca. 30 g pulverisiertem Molekularsieb über eine Kolonne destilliert.

Die übrigen Lösungsmittel, wie Methylenchlorid, Chloroform, cis-1,2-Dichloräthylen, N-Dimethylacetamid und tertiär Butanol sind puriss und werden zur Trocknung über eine Molekularsiebsäule gegossen und anschließend destilliert.

2. Synthesen

Die Synthesen der quartären Stilbazolium-Salze werden in Analogie zu Schneider und Pothmann³³⁾ mittels Basenkondensation sowie Kaslow und Stayner³⁴⁾ mittels saurer Kondensation (Acetanhydrid) durchgeführt.

a) p-Methoxystyryl-N-äthyllepidin-jodid

5,5 g (20 mMol) Lepidinjodäthylat wird mit 2,2 g (20 mMol) Anisaldehyd und 5 Tropfen Piperidin in 10 ml Methanol 3 Stunden am Rückfluß gekocht. Das erkaltete Reaktionsprodukt wird abgesaugt, mit Äther gewaschen und aus Methanol/Aceton im Verhältnis 1 : 1 umkristallisiert. Ausbeute: 2,5 g (34 % d.Th.). Gelb-orange Nadeln, Schmp. 206 - 207°C (Zers.)

$C_{20}H_{20}ONJ$ (417.3) Ber.	C 57.56	H 4.81	N 3.36
Gef.	C 57.62	H 4.79	N 3.61

Absorptionsspektrum: λ_{max} 429 m μ , ϵ 3,29 \cdot 10⁴ (Methanol)

b) p-Hydroxystyryl-N-äthyllepidin-jodid

Braunrote Kristalle, Schmp. 161 - 162 °C (Zers.) aus Methanol.

c) p-Hydroxystyryl-N-äthyllepidin-chlorid

p-Oxystyryl-N-äthyllepidin-betain: Das in heißem, schwach essigsäuren Wasser gelöste p-Hydroxystyryl-N-äthyllepidin-jodid wird mit 2n NaOH im Überschuß versetzt. Beim Abkühlen fällt das Betain in blauen, metallisch glänzenden Nadeln aus. Aus Alkohol/Wasser umkristallisiert, schmelzen die blauvioletten Kristalle bei 232 - 235 °C (Zers.). Bei 210 °C erfolgt starkes Sintern, wahrscheinlich durch Verlust von Kristallwasser. Das Betain wird in 2n HCl gelöst und zur Kristallisation gebracht. Es scheiden sich rote Flitter ab, die aus Wasser umkristallisiert werden, Schmp. 260 - 261 °C (Zers.)

C ₁₉ H ₁₈ NOCl (311.7)	Ber.	C 73.19	H 5.82	N 4.49
	Gef.	C 73.28	H 5.95	N 4.21

Absorptionsspektrum: λ_{\max} 440 m μ , ϵ 3,22 · 10⁴ (Methanol)

d) p-Dimethylaminostyryl-N-äthyllepidin-jodid

Violette Nadeln, Schmp. 171 - 173 °C (Zers.)
aus Wasser.

C ₂₁ H ₂₃ N ₂ J (430.3)	Ber.	N 6.51	J 29.49
	Gef.	N 6.61	J 29.61

Absorptionsspektrum: λ_{\max} 545 m μ , ϵ 4,2 · 10⁴ (Methanol)

e) p-Dimethylaminostyryl-N-äthylchinaldin-jodid

"Chinaldinrot", violette Kristalle,
Schmp. 249 - 250 °C (Zers.) aus Wasser.

Absorptionsspektrum: λ_{\max} 525 m μ , ϵ 5,70 · 10⁴ (Methanol)

Absorptionsspektrum nach Horwitz³⁵⁾:

λ_{\max} 524 m μ , ϵ 1,51 · 10⁵ (Methanol)

f) Styryl-N-äthyllepidin-jodid

Gelbbraune Kristalle, Schmp. 208 - 209 °C
(Zers.) aus Methanol.

$C_{19}H_{18}NJ$	(387.3)	Ber.	C 58.93	H 4.69	N 3.62
		Gef.	C 58.80	H 4.74	N 3.79

Absorptionsspektrum: λ_{max} 388 m μ , ϵ $2,87 \cdot 10^4$ (Methanol)

g) p-Chlorstyryl-N-äthyllepidin-jodid

p-Chlorstyryl-lepidin: Schmp. 128 °C aus
Äthanol/Wasser.

$C_{17}H_{12}NCl$	(256.8)	Ber.	C 76.84	H 4.55	N 5.27
		Gef.	C 76.28	H 4.57	N 4.97

Quartänierung mit Äthyljodid liefert rote Kristalle,
Schmp. 204 - 206 °C (Zers.) aus Aceton.

$C_{19}H_{17}NCl J$	(421.7)	Ber.	C 54.12	H 4.06	N 3.32
		Gef.	C 53.94	H 4.07	N 3.41

Absorptionsspektrum: λ_{max} 391 m μ , ϵ $3,01 \cdot 10^4$ (Methanol)

h) p-Nitrostyryl-N-äthyllepidin-jodid

Rote Blättchen, Schmp. 232 - 234 °C (Zers.)
aus Methanol.

$C_{19}H_{17}N_2O_2J$	(432.1)	Ber.	C 52.79	H 3.96	N 6.48
		Gef.	C 52.34	H 4.10	N 6.00

Absorptionsspektrum: λ_{max} 375 m μ , ϵ $3,12 \cdot 10^4$ (Methanol)

i) p-Nitrostyryl-N-methyllepidin-methosulfat

p-Nitrostyryl-lepidin: 7,2 g (50 mMol)
Lepidin und 7,55 g (50 mMol) p-Nitrobenzaldehyd werden
mit 4,0 g Acetanhydrid 4 Stunden kondensiert. Das Reak-
tionsprodukt wird in kaltes Wasser gegossen, abgesaugt
und mit Äthanol gewaschen. Nach Umkristallisieren aus
Methanol mit A-Kohle werden 11,2 g (77 % d.Th.) einer
gelben Verbindung isoliert, Schmp. 223 - 224 °C.

$C_{17}H_{12}O_2N_2$ (262.2) Ber. C 73.90 H 4.38 N 10.14
Gef. C 74.50 H 4.52 N 9.90

Absorptionsspektrum: λ_{\max} 348 m μ , ϵ $2,56 \cdot 10^4$ (Methanol)

Die isolierte Verbindung ist die trans-Form. Beim Belichten mit der Hg-Linie 366 m μ erfolgt Abnahme der Extinktion im Sinne einer photochemischen trans \rightarrow cis-Isomerisierung. Das p-Nitrostyryl-lepidin wird mit Dimethylsulfat in Benzol quartärniert. Gelbe Kristalle, Schmp. 216 - 217 °C aus Methanol.

$C_{19}H_{18}N_2O_6S$ (402.3) Ber. C 56.70 H 4.51 N 6.96 S 7.97
Gef. C 55.92 H 4.52 N 6.74 S 7.33

Absorptionsspektrum: λ_{\max} 375 m μ , ϵ $3,37 \cdot 10^4$ (Methanol)

j) p-Nitrostyryl-N-methylchinaldin-methosulfat

p-Nitrostyryl-chinaldin: Der nach der Vorschrift von Horwitz³⁵⁾ durchgeführte Ansatz wird in zwei Teile geteilt. Der erste Teil wird nach der Vorschrift von Horwitz aufgearbeitet. Gelbe Kristalle, Schmp. 168 - 169 °C aus Benzol, Schmp. nach Horwitz: 172 - 173 °C. Die andere Hälfte wird in Benzol gelöst und an Aluminiumoxyd (basisch) chromatographiert. Es entwickelt sich nur eine lange gelbe Zone. Nach Eluieren mit Aceton wird aus Benzol umkristallisiert, Schmp. 168 - 169 °C.

$C_{17}H_{12}O_2N_2$ (262.2) Ber. C 73.90 H 4.38 N 10.14
Gef. C 73.87 H 4.42 N 10.37

Absorptionsspektrum: λ_{\max} 351 m μ , ϵ $3,80 \cdot 10^4$ (Methanol)

Beim Belichten mit der Hg-Linie 366 m μ erfolgt eine starke Abnahme der Extinktion im Sinne einer photochemischen trans \rightarrow cis-Isomerisierung.

Das p-Nitrostyryl-chinaldin wird mit Dimethylsulfat in Benzol quartärniert und in Äthanol umkristallisiert.

Gelbe flockige Kristalle, Schmp. 303 - 305 °C,

Schmp. von Horwitz: 303 - 310 °C.

Absorptionsspektrum: λ_{\max} 355 m μ , ϵ $3,77 \cdot 10^4$ (Methanol)

Absorptionsspektrum nach Horwitz:

$$\lambda_{\max} 342 \text{ m}\mu, \epsilon 2,30 \cdot 10^4 \text{ (Methanol)}$$

Läßt man die Lösung des p-Nitrostyryl-N-methylchinaldinmethosulfats bei Tageslicht stehen, so nimmt die Extinktion stark ab und das Absorptionsmaximum verschiebt sich zu kürzeren Wellenlängen.

k) p-Methoxystyryl-N-äthyllepidin-perchlorat

p-Methoxystyryl-N-äthyllepidin-jodid wird in der Hitze in Wasser gelöst und zu einer heißen wässrigen Lösung von AgClO_4 getropft und das ausgefallene AgJ abfiltriert. Rote Kristalle, Schmp. 171 - 172 °C (Zers.) aus Wasser.

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{NO ClO}$ (389.9)	Ber.	C 61.62	H 5.17	N 3.59
	Gef.	C 61.92	H 5.33	N 3.60

Absorptionsspektrum: $\lambda_{\max} 431 \text{ m}\mu, \epsilon 2,64 \cdot 10^4$ (Methanol)

l) p-Methoxystyryl-N-äthyllepidin-bromid

p-Methoxystyryl-lepidin: 3,62 g (25 mMol) Lepidin und 3,4 g (25 mMol) p-Methoxybenzaldehyd werden mit 2,0 g Acetanhydrid 5 Stunden am Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wird der Kristallbrei auf einen Tonteller gegossen. Das Reaktionsprodukt wird in Benzol gelöst und an neutralem Aluminiumoxyd chromatographiert. Bei der Säulenchromatographie konnte keine cis-Verbindung entdeckt werden, wie sie Horwitz³⁵⁾ für die saure Kondensation für Styrylchinoline angibt. Es entsteht nur die trans-Verbindung (Abb. 3). Hellgelbe Nadeln, Schmp. 89 - 90 °C aus verdünntem Methanol; Ausbeute: 3,2 g (40 % d.Th.)

$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{NO}$ (261.3)	Ber.	C 82.43	H 5.79	N 5.36
	Gef.	C 82.88	H 5.79	N 5.57

Absorptionsspektrum (Abb 3): $\lambda_{\max} 351 \text{ m}\mu, \epsilon 2,67 \cdot 10^4$
(Methanol)

Das p-Methoxystyryl-lepidin wird mit Äthylbromid quarterniert. Rote Kristalle, Schmp. 182 - 184 °C aus Aceton.

$C_{20}H_{20}NO Br$ (370.3) Ber. C 64.87 H 5.44 N 3.78 Br 21.58
Gef. C 64.70 H 5.33 N 4.00 Br 21.58

Absorptionsspektrum: λ_{max} 432 m μ , ϵ $3,16 \cdot 10^4$ (Methanol)

m) p-Methoxystyryl-N-äthyllepidin-tosylat

2,4 g (17 mMol) Lepidin, 2,3 g (17 mMol) Anisaldehyd, 3,3g (17 mMol) p-Toluolsulfonsäure-äthylester und 3 Tropfen Piperidin werden 8 Std. auf 150 °C erhitzt. Das erkaltete Reaktionsgemisch wird mit Aceton versetzt, wobei die Verbindung ausfällt.

Leuchtend rote Kristalle, Schmp. 159 - 161 °C aus Methyläthylketon und Isopropanol.

$C_{27}H_{27}NO_4 S$ (461.6) Ber. C 70.25 H 5.90 N 3.04 S 6.95
Gef. C 70.32 H 5.84 N 2.96 S 6.97

Absorptionsspektrum: λ_{max} 432 m μ , ϵ $3,42 \cdot 10^4$ (Methanol)

n) p-Methoxystyryl-N-methyllepidin-methosulfat

p-Methoxystyryl-lepidin wird in Benzol mit Dimethylsulfat auf dem Wasserbad quartärniert. Die quartärnierte Verbindung ist in Benzol unlöslich und fällt aus. Orangefarbene Kristalle, Schmp. 172 - 174 °C aus Methanol.

$C_{19}H_{18}NO CH_3SO_4$ (387.5) Ber. C 62.00 H 5.46 N 3.62 S 8.28
Gef. C 61.86 H 5.50 N 3.66 S 8.08

Absorptionsspektrum (Abb. 4):

λ_{max} 429 m μ , ϵ $3,16 \cdot 10^4$ (Methanol)

o) p-Methoxystyryl-N-(p-nitrobenzyl)lepidin-jodid

p-Methoxystyryl-lepidin wird mit p-Nitrobenzyl-jodid (dargestellt nach der Vorschrift von Finkelstein⁹²) in wenig Aceton am Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wird abgesaugt und aus Äthanol umkristallisiert. Rotbraune Mikrokristalle, Schmp. 184 - 186 °C. Kurz vor dem Schmelzpunkt wird die Verbindung schwarz.

$C_{25}H_{21}N_2O_2J$ (524.4) Ber. C 57.26 H 4.04 N 5.34 J 24.20
Gef. C 56.63 H 4.14 N 5.27 J 23.77

Absorptionsspektrum: λ_{max} 445 m μ , ϵ $3,74 \cdot 10^4$ (Methanol)

p) p-Methoxystyryl-N-(2,4-Dinitrobenzyl)-lepidin-jodid

2,25 g (5 mMol) N-(2,4-Dinitrobenzyl)-lepidin-jodid, 0,7 g (5 mMol) Anisaldehyd, 0,3 g Piperidin-hydrojodid und 0,2 g Piperidin werden 7 Stunden auf 150 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen werden 3 Tropfen HJ zugetropft und durch Reiben mit dem Glasstab zum Kristallisieren gebracht. Nach Umkristallisieren aus Alkohol erhält man ein ockergelbes Produkt, Schmp. 206 - 207 °C. Kurz vor dem Schmelzpunkt wird die Verbindung schwarz.

$C_{25}H_{20}N_3O_5J$ (569.4) Ber. J 22.29
Gef. J 22.07

Absorptionsspektrum: λ_{max} 447 m μ , ϵ $3,95 \cdot 10^4$ (Methanol)

q) cis-p-Methoxystyryl-N-methyllepidin-methosulfat

cis-p-Methoxystyryl-lepidin: 3 g trans-p-Methoxystyryl-lepidin werden in 300 ml Benzol unter Stickstoff mit dem Licht einer Quecksilberhochdrucklampe HBO 200 24 Stunden bestrahlt. Anschließend wird im Dunkeln an Aluminiumoxyd (basisch) chromatographiert. Säulendimension: 50 x 2,5 cm. Die blaßgelbe cis-Zone wandert schneller als die kräftig gelbe trans-Form. Die beiden Zonen werden getrennt und mit Aceton eluiert. Die cis-Form fällt als schwach gelbes viskoses Öl an, das auch bei tiefer Temperatur nicht kristallisiert.

$C_{18}H_{15}NO$ (261.3) Ber. C 82.73 H 5.79 N 5.36
Gef. C 82.23 H 5.90 N 5.46

Absorptionsspektrum (Abb. 3):

λ_{max} 316 m μ , ϵ $7,6 \cdot 10^3$ (Methanol)

Das cis-p-Methoxystyryl-lepidin wird in Benzol mit Dimethylsulfat auf dem Wasserbad quartärniert. Es scheidet sich ein orangefarbenes Öl ab, das im Eisschrank zu gelben Kristallen kristallisiert. Beim Absaugen über Filter-

papier lagert sich die gelbe cis-Verbindung spontan in die orangefarbene trans-Form um. Auch am diffusen Tageslicht färbt sich die cis-Form langsam orange. Im Eisschrank ist die cis-Form mehrere Wochen stabil. Schmp. 168-169 °C. Während des Erhitzens lagert sich die cis-Form um.

Absorptionsspektrum (Abb. 4):

$$\lambda_{\max} 413 \text{ m}\mu, \epsilon 6,85 \cdot 10^3 \text{ (Methanol)}$$

r) p-Methoxystyryl-N-äthyllepidin-trijodid

0,5 g p-Methoxystyryl-N-äthyllepidin-bromid werden in 50 ml Wasser gelöst und unter Stickstoffbegasung eine Lösung von 100 mg NaBH_4 in 30 ml Carbonatlösung (1 g Na_2CO_3 , 1 g NaHCO_3 in 50 ml H_2O) langsam zugetropft. Es scheidet sich ein braunes Produkt ab. Dieses wird mit Äther extrahiert und unter Stickstoff mit 0,5 ml HJ (66 %ig) versetzt und am Rückfluß gekocht. Es scheidet sich ein gelbes Öl ab, das beim Stehen rotbraun und kristallin wird. Die braungelben Kristalle, Schmp. 167 - 168 °C aus Äthanol, sind gut löslich in Aceton, schwer löslich in Alkohol, Essigester und Dimethylformamid.

Analyse: Gef. C 35.87 H 3.10 N 1.89 J 56.53

Für diese Daten errechnet sich eine Summenformel von $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{NO J}_3$.

3. Thermische Kinetik

a) Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der thermischen cis-trans-Isomerisierung der quartären Stilbazolium-Salze in Lösung werden durch Messen der Extinktion in Abhängigkeit von der Zeit bei einer geeigneten Wellenlänge und bei konstanter Temperatur bestimmt. Die Darstellung der Funktion $\log (E_t - E_\infty)$ gegen die Meßzeit t ergibt die für die Reaktion 1. Ordnung charakteristische Gerade, aus der über die Halbwertszeit τ die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k mit $k = \frac{\ln 2}{\tau}$ bestimmt wird.

Die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bei mindestens drei verschiedenen Temperaturen gestattet es, mit Hilfe der Arrhenius-Gleichung, die Aktivierungsenergie E_a und die Aktionskonstante A zu berechnen

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

$$E_a = \frac{2,3 \cdot R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \cdot \log \frac{k_2}{k_1} \quad (1)$$

$$\log A = \frac{E_a}{2,3 RT} + \log k$$

Die graphische Darstellung der dekadischen Logarithmen der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten gegen die reziproke absolute Temperatur ergibt eine Gerade, deren Steigung $E_a/2,3 R$ angibt.

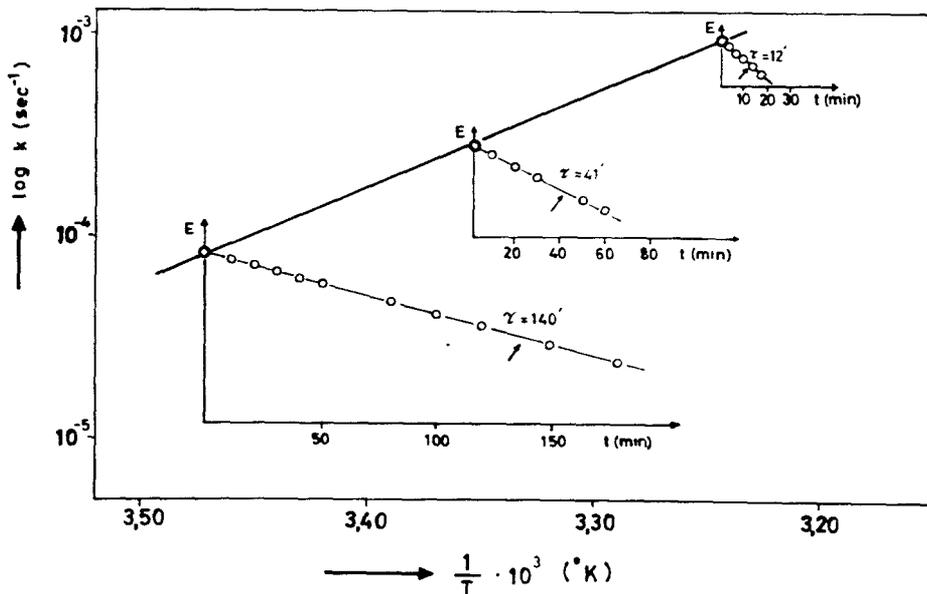


Abb. 6 $\log k$ -Werte für die thermische cis-trans-Isomerisierung von p-Dimethylaminostyryl-N-äthyllepidin-jodid in n/10 HCl in Abhängigkeit von $1/T$. An den einzelnen Werten für $\log k$ sind die Funktionen $\log (E_t - E_\infty)$ gegen die Meßzeit t aufgetragen, aus denen die $\log k$ -Werte berechnet wurden.

Die Aktivierungsenergie wird am einfachsten rechnerisch nach Gl. 1 bestimmt, jedoch ist die graphische Darstellung von $\log k$ gegen $1/T$ zur Überprüfung der gemessenen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten unerlässlich.

b) Ausführung der Messung

Die Extinktion der Lösung wird spektroskopisch in einem Zeiss-Spektralphotometer PMQ II gemessen. Zur Messung bei verschiedenen konstanten Temperaturen wird ein temperierbarer Küvettenhalter verwendet. Die Temperaturkonstanz wird mit einem Colora-Ultrathermostaten mit $\pm 0,1$ °C erreicht. Als Meßgefäße dienen Quarzküvetten von 1 cm Schichtdicke mit eingeschliffenem Stopfen zur Vermeidung von Verdunstungsfehlern. Die trans-Verbindung der Stilbazolium-Salze wird im Dunkeln in der Meßküvette gelöst und bei der Meßtemperatur die Extinktion für die reine trans-Form gemessen. Dann wird die Lösung 30 sec. mit einer 500-Watt-Lampe im Abstand von 15 cm belichtet und anschließend, nach Einsetzen der Küvette in den temperierbaren Küvettenhalter, 5 Minuten bis zum Temperaturengleich gewartet. Danach wird der Anstieg der Extinktion bis zum Wert für die reine trans-Form gemessen.

Die Messungen sind gut reproduzierbar. Aus der Reproduzierbarkeit ergibt sich die Genauigkeit der Bestimmung der Halbwertszeit, und damit der Reaktionsgeschwindigkeit, der Aktivierungsenergie und der Aktionskonstante mit ± 3 %.

E. Zusammenfassung

=====

1. Es werden 17 neue Stilbazolium-Salze dargestellt und die Reaktionsgeschwindigkeiten ihrer thermischen cis-trans-Isomerisierung in 12 verschiedenen Lösungsmitteln gemessen.
2. Es wird eine Synthese für quartäre instabile cis-Stilbazolium-Salze beschrieben.

Die von Horwitz beschriebene Synthese von cis-Stilbazolium-Salzen ist nicht richtig. Nach ihr entsteht nicht die cis-, sondern immer die trans-Verbindung.

3. Die Reaktionsgeschwindigkeit der thermischen cis-trans-Isomerisierung quartärer Stilbazolium-Salze ist außerordentlich stark von der Polarität des Lösungsmittels abhängig. In aprotischen Lösungsmitteln ist sie unabhängig vom Lösungsmittel; in protischen Lösungsmitteln verläuft die Reaktionsgeschwindigkeit linear mit dem Z-Wert. Der Unterschied der Reaktionsgeschwindigkeit in den beiden Lösungsmittelklassen beträgt bis zu 7 Zehnerpotenzen.
4. Die Solvatation hat bei den Stilbazolium-Salzen - gemessen an normalen Stilbenen - einen starken Einfluß auf die Kinetik. Die Aktivierungsenergie für die thermische cis-trans-Isomerisierung beträgt 20 kcal/Mol. Die Aktionskonstanten sind mit $10^{10} - 10^{12} \text{ sec}^{-1}$ normal.
5. Die thermische cis-trans-Isomerisierung quartärer Stilbazolium-Salze erfolgt aus innermolekularen Charge-transfer-Komplexen zwischen Anion und Kation, solvatisiert im Kontaktionenpaar.

Allgemeine Schlußfolgerungen.

6. Die thermische cis-trans-Isomerisierung von Verbindungen mit C=C-Doppelbindungen erfolgt im Singulett-Zustand. Die Höhe des zu überwindenden Potentialberges beträgt - je nach der Mesomerungsmöglichkeit des substituierten Äthylens im Übergangszustand - zwischen 35 und 65 kcal/Mol.

7. Die Triplett-Theorie der thermischen cis-trans-Isomerisierung muß als Irrtum angesehen werden. Niedrige Parameter der Arrhenius-Gleichung (A-Faktor und Aktivierungsenergie) haben ihre Ursache in einer Autokatalyse durch Zersetzungsprodukte.

F. L i t e r a t u r v e r z e i c h n i s
=====

- 1) G.B. Kistiakowsky und M. Nelles,
Z. physik. Chem., "Bodenstein-Festband", 152, 369 (1931)
- 2) M. Nelles und G.B. Kistiakowsky,
J. Amer. chem. Soc. 54, 2208 (1932)
- 3) G.B. Kistiakowsky und W.R. Smith,
J. Amer. chem. Soc. 56, 638 (1934)
- 4) G.B. Kistiakowsky und W.R. Smith,
J. Amer. chem. Soc. 57, 269 (1935)
- 5) G.B. Kistiakowsky und W.R. Smith,
J. Amer. chem. Soc. 58, 766 (1936)
- 6) G.B. Kistiakowsky und W.R. Smith,
J. Amer. chem. Soc. 58, 2428 (1936)
- 7) F.W.J. Taylor und A.R. Murray,
J. chem. Soc. (London) 1938, 2078
- 8) M. Calvin und H.W. Alter,
J. chem. Physics 19, 768 (1951)
- 9) P. Schmid,
U.S. At. Energy Comm., UCRL - 8883 (1959)
- 10) G.S. Hartley,
J. chem. Soc. (London) 1938, 633
- 11) R.J.W. Le Fèvre und J. Northcott,
J. chem. Soc. (London) 1949, 944
- 12) R. Kuhn und H.M. Weitz,
Chem. Ber. 86, 1199 (1953)

- 13) J.L. Jones und R.L. Taylor,
J. Amer. chem. Soc. 62, 3480 (1940)
- 14) B. Tamamushi, H. Akiyama und K. Ishii,
Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 47, 340 (1941)
- 15) M.J. Molera und E. Ariza,
Anales Real. Soc. Espan. Fis. Quim. (Madrid),
Ser. B 54, 247 (1958); C 131, 428 (1960)
- 16) M. Davies und F.P. Evans,
Trans. Faraday Soc. 51, 1506 (1955)
- 17) J.N. Butler und R.D. McAlpine,
Can. J. Chem. 41, 2487 (1963)
- 18) J.N. Butler und G.J. Small,
Can. J. Chem. 41, 2492 (1963)
- 19) K.J. Laidler,
"Chemical Kinetics", McGraw-Hill Book Co., New York, 1950
- 20) J.L. Magee, W. Shand jr. und H. Eyring,
J. Amer. chem. Soc. 63, 677 (1941)
- 21) H.M. Meilburt, R.A. Harman, A.V. Tobolky und H. Eyring,
Ann. N.Y. Acad. Sci. 44, 371 (1943)
- 22) J.G. Murgulescu und Z. Simon,
Z. physik. Chem. (Leipzig) 221, 29 (1962)
- 23) D. Schulte-Frohlinde,
Liebig's Ann. Chem. 612, 138 (1958)
- 24) J.E. Douglas, B.S. Rabinovitch und F.S. Looney,
J. chem. Physics 23, 315 (1955)
- 25) B.S. Rabinovitch und M.J. Hulatt,
J. chem. Physics 27, 592 (1957)

- 26) C. Steel,
J. physic. Chem. 64, 1588 (1960)
- 27) W.F. Anderson, J.A. Bell, J.M. Diamond und K.R. Wilscn,
J. Amer. chem. Soc. 80, 2384 (1958)
- 28) B.S. Rabinovitch und K.W. Michel,
J. Amer. chem. Soc. 81, 5065 (1959)
- 29) R.B. Cundall und T.F. Palmer,
Trans. Faraday Soc. 57, 1936 (1961)
- 30) A. Lifshitz, J.H. Bauer und E.L. Resler jr.,
J. chem. Physics 38, 2056 (1963)
- 31) E.M. Kosower,
J. Amer. chem. Soc. 80, 3253 (1958)
- 32) D. Schulte-Frohlinde,
unveröffentlicht
- 33) W. Schneider und A. Pothmann,
Ber. dtsh. chem. Ges. 74, 471 (1941)
- 34) C.E. Kaslow und R.O. Stayner,
J. Amer. chem. Soc. 67, 1717 (1945)
- 35) L. Horwitz,
J. Amer. chem. Soc. 77, 1687 (1955)
- 36) J.P. Philips, R. Breese und E.M. Barrall,
J. org. Chemistry 24, 1104 (1959)
- 37) W.R. Brode,
Chem. Soc. (London) 1956, Spec. Publ. No. 4, 1
- 38) W.F.K. Wynne-Jones und H. Eyring,
J. chem. Physics 3, 492 (1935)

- 39) A.A. Forst und R.G. Pearson,
"Kinetics and Mechanism", John Wiley, New York, 1960
- 40) B.G. Gowenlock,
Quart. Reviews 14, 133 (1960)
- 41) G.R. Clemo und S.B. Graham,
J. chem. Soc. (London) 1930, 213
- 42) P.W. Selwood,
Chem. Reviews 38, 41 (1946)
- 43) H. Eyring und R.A. Harman,
J. chem. Physics 10, 557 (1942)
- 44) H. McConnell,
J. chem. Physics 20, 1043 (1952)
- 45) W.I. Gilbert, J. Turkevich und E.S. Wallis,
J. org. Chemistry 3, 611 (1939)
- 46) E. Gelles und E.S. Pitzer,
J. Amer. chem. Soc. 77, 1974 (1955)
- 47) E.F. McCoy, S.S.G. parfitt und I.G. Ross,
J. physic. Chem. 64, 1079 (1960)
- 48) S. Yamashita,
Bull. chem. Soc. Japan 34, 487 (1961)
- 49) J.D. Fitzpatrick und M. Orchin,
J. org. Chemistry 22, 1177 (1957)
- 50) E.A.R. Visscher und E.C. Kooyman,
J. Catalysis 2, 421 (1963)
- 51) S. Yamashita,
Bull. chem. Soc. Japan 34, 842 (1961)
- 52) B.S. Rabinovitch und F.S. Looney,
J. chem. Physics 23, 2439 (1955)

- 53) H.A. Staab,
"Einführung in die theoretische organische Chemie",
Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße, S. 172 (1959)
- 54) W.A. Waters,
"The Chemistry of Free Radicals", Oxford, At the Clarendon Press, S. 58 (1950)
- 55) K. Dimroth, C. Reichardt, T. Siepmann und F. Bohlmann,
Liebigs Ann. Chem. 661, 1 (1963)
- 56) E. Grunwald und S. Winstein,
J. Amer. chem. Soc. 70, 846 (1948)
- 57) J.A. Berson, Z. Hamlet und W.A. Mueller,
J. Amer. chem. Soc. 84, 297 (1962)
- 58) J. Halpern, G.W. Brady und C.A. Winkler,
Can. J. Chem. 28B, 140 (1950)
- 59) J.E. Leffler und W.H. Graham,
J. physic. Chem. 63, 687 (1959)
- 60) A. Hantzsch,
Ber. dtsh. chem. Ges. 44, 1783 (1911)
- 61) A. Hantzsch,
Ber. dtsh. chem. Ges. 52, 1544 (1919)
- 62) F. Kröhnke,
Chem. Ber. 83, 35, 40 (1950)
- 63) F. Kröhnke,
Chem. Ber. 90, 2236 (1957)
- 64) F. Kröhnke,
J. prakt. Chem. (4) 6, 235 (1958)
- 65) E.M. Kosower und P.E. Klinedinst jr.,
J. Amer. chem. Soc. 78, 3493, 5700 (1956)

- 66) S.F. Mason,
J. chem. Soc. (London) 1960, 2437
- 67) V. Zanker und H. Cnobloch,
Z. Naturforsch. 17B, 819 (1962)
- 68) E.M. Kosower,
Privatmitteilung
- 69) E.M. Kosower und E.J. Poziomek,
J. Amer. chem. Soc. 85, 2035 (1963)
- 70) G. Briegleb, W. Jung und W. Herre,
Z. physik. Chem. (Frankfurt/M.) 38, 253 (1963)
- 71) E.M. Kosower und J.A. Skorcz,
Advances in Molecular Spectroscopy I, 413 (1962),
Pergamon Press
- 72) E.M. Kosower, J.A. Skorcz, W.M. Schwarz und J.W. Patton,
J. Amer. chem. Soc. 82, 2188 (1960)
- 73) E.M. Kosower, D. Hoffmann und K. Wallenfels,
J. Amer. chem. Soc. 84, 2755 (1962)
- 74) R.M. Fuoss,
J. Amer. chem. Soc. 80, 5059 (1958)
- 75) T.R. Griffiths und M.C.R. Symons,
Mol. Phys. 3, 90 (1960)
- 76) J. Blandamer, T.E. Cough, T.R. Griffiths und M.C.R. Symons,
J. chem. Physics 38, 1034 (1963)
- 77) H. Sadek und R.M. Fuoss,
J. Amer. chem. Soc. 76, 5905 (1954)
- 78) R.S. Mulliken,
Recueil Trav. chim. Pays-Bas 75, 845 (1956)

- 79) L.E. Orgel und R.S. Mulliken,
J. Amer. chem. Soc. 79, 4839 (1957)
- 80) F. Kröhnke,
Chem. Ber. 87, 1126 (1954)
- 81) G. Briegleb,
"Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexe", Springer
Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1961
- 82) S. Winstein,
Experientia Suppl. II 1955, 137
- 83) A.R. Katritzky, A.J. Boulton und D.J. Short,
J. chem. Soc. (London) 1960, 1516, 1519, 2954
- 84) R. Gompper,
Angew. Chem. 76, 412 (1964)
- 85) A.J. Parker,
Quart. Reviews 16, 163 (1962)
- 86) K. Wallenfels und H. Schüly,
Liebigs Ann. Chem. 621, 86 (1959)
- 87) H. Schmid und P. Karrer,
Helv. chim. Acta 32, 960 (1949)
- 88) K. Sutter-Kostic und P. Karrer,
Helv. chim. Acta 39, 677 (1956)
- 89) G. Briegleb, W. Liptay und W. Jung,
Z. Naturforsch. 19b, 97 (1964)
- 90) J. de Boer und M.J. Backer,
Recueil Trav. chim. Pays-Bas 73, 229 (1954)
- 91) J. de Wolf und L. van De Straete,
Bull. Soc. chim. Belg. 44, 288 (1935)
- 92) H. Finkelstein,
Ber. dtsh. chem. Ges. 43, 1528 (1909)

Nachtrag zu Teil I

Nach der vollendeten Niederschrift wurde mir die Arbeit von W.W. Kwie und W.C. Gardiner jr., "Thermal Isomerisation of Dimethyl Maleate", Tetrahedron Letters 1963, 405 bekannt. Beim Nacharbeiten der thermischen cis-trans-Isomerisierung des Maleinsäure-dimethylesters mit besserer Analysentechnik (Gaschromatographie) und rechnerischer Extrapolation auf kleine Drucke errechneten die Autoren eine Aktivierungsenergie von 35,5 kcal/Mol und einen A-Faktor von $10^{9,2} \text{ sec}^{-1}$.

ZWEITER TEIL

Die photochemische cis-trans-Isomerisierung.

A. E i n f ü h r u n g

1. Theorien über die photochemische cis-trans-Isomerisierung

Zu Beginn unseres Jahrhunderts stellte Stoermer^{1),2)} fest, daß sich beim Belichten von Substanzen, die in cis- und trans-Formen vorkommen, die thermodynamisch instabilere Form in der Lösung anreichern läßt. Im Jahre 1919 wurden von Warburg³⁾ die ersten Quantenausbeuten von photochemischen cis-trans-Isomerisierungen an Malein- und Fumarsäure gemessen, mit dem Ziel, die einige Jahre zuvor von Einstein⁴⁾ veröffentlichte Quantenhypothese des Lichtes auf photochemische Reaktionen anzuwenden.

1931 stellte Olson^{5),6)} die erste auf quantentheoretischer Grundlage beruhende Theorie der photochemischen cis-trans-Isomerisierung auf. In ihr wird freie Rotation um die C=C-Doppelbindung im angeregten Zustand gefordert. Trans- und cis-Form haben einen gemeinsamen angeregten Zustand.

Diese Theorie wurde von Lewis und Mitarbeitern⁷⁾ 1940 am Beispiel des Stilbens widerlegt. Sie stellten fest, daß trans-Stilben fluoresziert, cis-Stilben dagegen nicht. Daraus folgt, daß trans- und cis-Stilben nicht zu demselben Zustand angeregt werden können, in dem jeder Unterschied zwischen der cis- und der trans-Form aufgehoben ist. Im Gegenteil: im angeregten Zustand besteht eine hohe Potentialschwelle zwischen den beiden stereoisomeren Formen. Da das cis-Stilben kurzwelliger absorbiert als die trans-Form, enthält das angeregte cis-Stilben mehr Energie als das angeregte trans-Stilben.

Lewis postulierte daher eine Isomerisierung aus einem angeregten Rotationsschwingungszustand des Elektronen-

grundzustandes. Die Isomerisierung erfolgt hier also erst im Grundzustand, nachdem die elektronische Anregungsenergie in Schwingungs- und Rotationsenergie umgewandelt ist. Im wesentlichen ist die Isomerisierung eine thermische; die nötige Energie wird von dem absorbierten Lichtquant geliefert. Lewis stellte ferner fest, daß die Summe der Quantenausbeuten der cis→trans- und der trans→cis-Isomerisierung eins beträgt. Das bedeutet, daß ein gemeinsamer Zwischenzustand bei der photochemischen Isomerisierung durchlaufen wird, in dem die beiden isomeren Formen nicht mehr unterscheidbar sind.

1952 postulierte Förster⁸⁾, daß dieser gemeinsame Zwischenzustand ein gemeinsamer Triplet-Zustand sein könne. Die Förster'sche Vorstellung ist in dem Potentialkurvenschema (Abb. 1) durch Pfeile dargestellt.

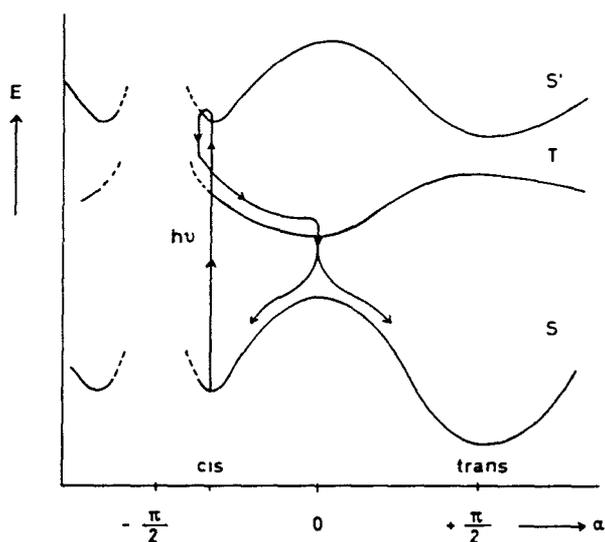


Abb. 1 Schematische Darstellung der photochemischen cis-trans-Isomerisierung nach Förster⁸⁾.

Ordinate: Potentielle Energie.

Abszisse: Verdrillungswinkel der Molekülhälften.

Danach existieren zwei getrennte primäre (Singulett) Anregungszustände für die trans- bzw. cis-Form. Von beiden ist der Übergang in einen gemeinsamen metastabilen sekundären (Triplet) Anregungszustand möglich, von dem aus der Übergang in den Grundzustand der cis- und der trans-Form möglich ist. Im gemeinsamen Triplet-Zustand stehen die beiden Mole-

külteile beiderseits der Doppelbindung um 90° verdreht senkrecht aufeinander.

Schon früher hatten Hückel⁹⁾ und Mulliken¹⁰⁾ verdrillte Übergangszustände bei der cis-trans-Isomerisierung angenommen. Die Förster'sche Anschauung wird von Birnbaum und Style¹¹⁾ sowie Schulte-Frohlinde¹²⁾ vertreten.

In einer 1962 veröffentlichten Arbeit kommen Dyck und McClure¹³⁾ zu dem Schluß, daß die photochemische cis-trans-Isomerisierung in einem Triplet-Zustand erfolgt, der aber nicht unbedingt identisch sein muß mit dem Triplet-Zustand, der aus der $S_0 \rightarrow T$ -Absorption bekannt ist.

1958 fanden Zimmerman und Mitarbeiter¹⁴⁾, daß die Summe der Quantenausbeuten für die photochemische cis-trans-Isomerisierung von Azobenzol kleiner als eins ist. Sie schlossen daraus auf das Vorliegen einer thermischen Isomerisierung im angeregten Zustand. Später fanden Fischer¹⁵⁾ und Malkin und Fischer¹⁶⁾ eine Temperaturabhängigkeit für die Quantenausbeute der trans \rightarrow cis-Isomerisierung von Azobenzol, Azonaphthalin und Stilben zwischen -80 und -110°C . Daraus ergibt sich, daß ein thermischer Schritt mit einer Aktivierungsenergie von 2 - 4 kcal/Mol an der photochemischen trans \rightarrow cis-Isomerisierung beteiligt sein muß. Malkin und Fischer interpretieren diesen Schritt als thermische Isomerisierung im Triplet-Zustand.

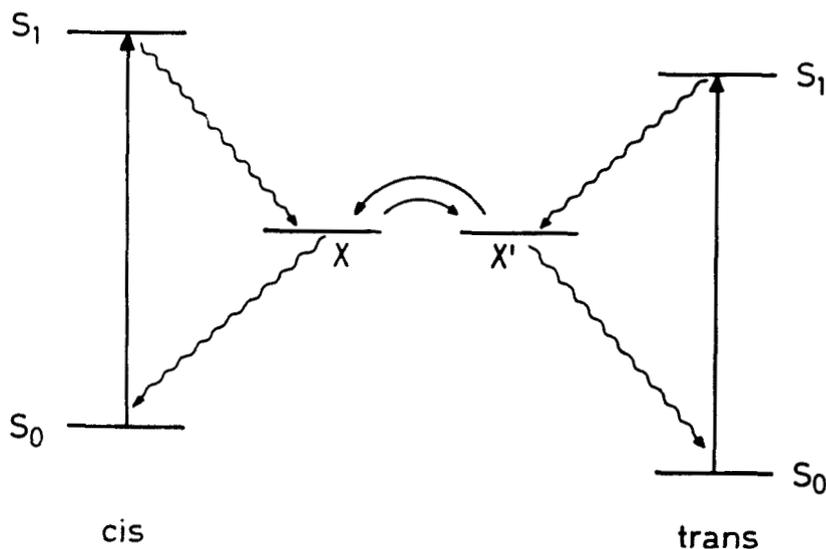


Abb. 2 Schema der photochemischen cis-trans-Isomerisierung nach Malkin und Fischer¹⁶⁾.
x = Triplet-Zustand.

Beide Isomere weisen in diesem Zustand eine gewisse Energiedifferenz auf und werden thermisch über eine relativ niedrige Potentialschwelle ineinander umgewandelt.

Stegemeyer^{17,18)} konnte dieses Modell durch Messen der Aktivierungsenergien der Photoisomerisierung am Stilben stützen.

2. Ausgangspunkt der Arbeit

Über den Mechanismus der photochemischen cis-trans-Isomerisierung konnten bisher keine allgemein anerkannten Anschauungen entwickelt werden. Um weitere Anhaltspunkte zu gewinnen, sollte das photochemische Verhalten der beiden stereoisomeren Formen substituierter Stilbene näher studiert werden. Aus den Unterschieden sollten Rückschlüsse auf den Mechanismus der photochemischen cis-trans-Isomerisierung möglich sein.

Es wurden deshalb die photochemische cis → trans- und die trans → cis-Isomerisierung von Stilbenen in Abhängigkeit von der Substitution, dem Lösungsmittel, der Temperatur, der Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes, der Viskosität und der Konzentration gemessen.

Durch Messen der Quantenausbeuten kann dabei auf den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der photochemischen Reaktion des angeregten Stilben-Moleküls geschlossen werden. Das ergibt sich aus der Definition der Quantenausbeute als dem Quotienten aus der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der betrachteten photochemischen Reaktion und der Summe der Reaktionsgeschwindigkeiten aller konkurrierender Reaktionen des angeregten Moleküls (z.B. Fluoreszenz, Phosphoreszenz, strahlungslose Desaktivierung, chemische Reaktionen).

$$Q = \frac{k_q}{\sum_{q=1}^n k_q}$$

Q = Quantenausbeute

k_q = Geschwindigkeitskonstante der betrachteten Reaktion des angeregten Moleküls.

$\sum_{q=1}^n k_q$ = Summe der Geschwindigkeitskonstanten aller Reaktionen des angeregten Moleküls.

Außerdem sollte es möglich sein, auch den Elektronenzustand zu bestimmen, aus dem die Photo-Isomerisierung des angeregten Stilbenmoleküls erfolgt.

B. M e ß e r g e b n i s s e ¹⁹⁾

1. Quantenausbeuten in Abhängigkeit von der Substitution und dem Lösungsmittel

Die Quantenausbeute der trans-cis-Isomerisierung von unsubstituiertem Stilben wird nicht durch die Polarität des Lösungsmittels beeinflusst.

Tabelle 1

a) Quantenausbeuten der photochemischen cis-trans-Isomerisierung von Stilben.

Lösungs- mittel	(m μ)	Gleich- gewicht	$Q_{t \rightarrow c}$	$Q_{c \rightarrow t}$	Q_s
n-Hexan (18)	313	93	0,59	0,32	0,91
Benzol ⁺⁾	313	93	0,46	0,33	0,79
Methanol ⁺⁾	313	93,5	0,48	0,32	0,80

Die Werte für die Photoisomerisierung des Stilbens in n-Hexan wurden der Arbeit von Stegemeyer¹⁸⁾ entnommen. Die übrigen in der Literatur angegebenen Quantenausbeuten des Stilbens in n-Hexan von Smakula²⁰⁾, Hausser²¹⁾, Lewis⁷⁾ und Yamashita²²⁾ sind fehlerhaft. Smakula und Hausser geben nur Quantenausbeuten für die trans \rightarrow cis-Isomerisierung an; die cis \rightarrow trans-Umwandlung wurde nicht berücksichtigt. Lewis und Yamashita bestimmten ihre Quantenausbeuten mittels der unsicheren und fehlerhaften Tangentenmethode (siehe Abschnitt D, 4/a).

⁺⁾ Eigene Messungen

Tabelle 2

b) Quantenausbeuten der photochemischen cis-trans-Isomerisierung von 4,4'-Dinitro-stilben (Erregerwellenlänge: 366 m μ).

Lösungsmittel	Gleichgewicht % cis	$Q_{t \rightarrow c}$	$Q_{c \rightarrow t}$	Q_s
Benzol	80	0,27	0,34	0,61
Chloroform	83	0,29	0,34	0,63
Methanol	80,5	0,29	0,34	0,63
Dimethylformamid	82	0,31	0,33	0,64

Auch beim 4,4'-Dinitro-stilben wird die photochemische Isomerisierung nicht durch die Art des Lösungsmittels beeinflusst. Ersetzt man jedoch eine Nitrogruppe durch einen elektronenspendenden Substituenten, so tritt eine starke Abhängigkeit der trans \rightarrow cis-Quantenausbeute von der Polarität des Lösungsmittels auf. In der 4,4'-Stellung ist dieser Substituenteneinfluß besonders stark, weniger ausgeprägt dagegen in der 4,3'- und 3,3'-Stellung.

Tabelle 3

c) Quantenausbeuten der photochemischen cis-trans-Isomerisierung von 4-Nitro-4'-methoxy-stilben (Erregerwellenlänge: 366 m μ).

Lösungsmittel	Gleichgewicht % cis	$Q_{t \rightarrow c}$	$Q_{c \rightarrow t}$	Q_s
Benzin ¹²⁾	91	0,67	0,24	0,91
Siliconöl	86,5	0,42	0,40	0,82
Benzol	73	0,36	0,40	0,76
Toluol	74	0,36	0,41	0,77
Styrol	69	0,32	0,48	0,80
α -Methylnaphthalin	58	0,20	0,34	0,54
Paraffin ¹²⁾	74	0,34	0,26	0,70
Chloroform ¹²⁾	56	0,17	0,37	0,54
Äthanol ¹²⁾	60	0,13	0,40	0,53
Aceton	40	0,084	0,37	0,45
Methanol	29	0,07	0,48	0,55
Dimethylformamid ¹²⁾	17	0,035	0,42	0,45

d) 4-Nitro-3'-methoxy-stilben (Erregerwellenlänge: 366 m μ).

Lösungsmittel	Gleichgewicht % cis	Q _t → c	Q _c → t	Q _s
Cyclohexan	89	0,61	0,25	0,86
Benzol	85,5	0,38	0,40	0,78
p-Xylol	83,5	0,39	0,41	0,80
α -Methylnaphthalin	81	0,32	-	-
Methanol	82,5	0,28	0,40	0,68
Dimethylformamid	69	0,20	0,38	0,58

e) 3-Nitro-3'-methoxy-stilben (Erregerwellenlänge: 313 m μ).

Lösungsmittel	Gleichgewicht % cis	Q _t → c	Q _c → t	Q _s
Cyclohexan	86	0,45	0,20	0,65
Methanol	89	0,23	0,16	0,39

Mit dem Übergang vom symmetrisch gebauten Stilben und 4,4'-Dinitro-stilben zu den Stilbenen, die an den Enden des Moleküls eine auxochrome und eine antiauxochrome Gruppe tragen, erhöht sich die Konjugation und damit die langwellige Lichtabsorption. In der Reihe der Nitro-methoxysubstituierten Stilbene nimmt die Farbe mit abnehmender Konjugation stark ab, sodaß das 3-Nitro-3'-methoxy-stilben sogar ein kurzwelligeres Absorptionsmaximum hat als das unsubstituierte Stilben.

Da die jeweilige cis-Form noch ca. 20 m μ kurzwelliger absorbiert als seine trans-Form, läßt sich beim 3-Nitro-3'-methoxy-stilben die Quantenausbeute nur noch in den die cis-Form nicht überdeckenden Lösungsmitteln Cyclohexan und Methanol messen.

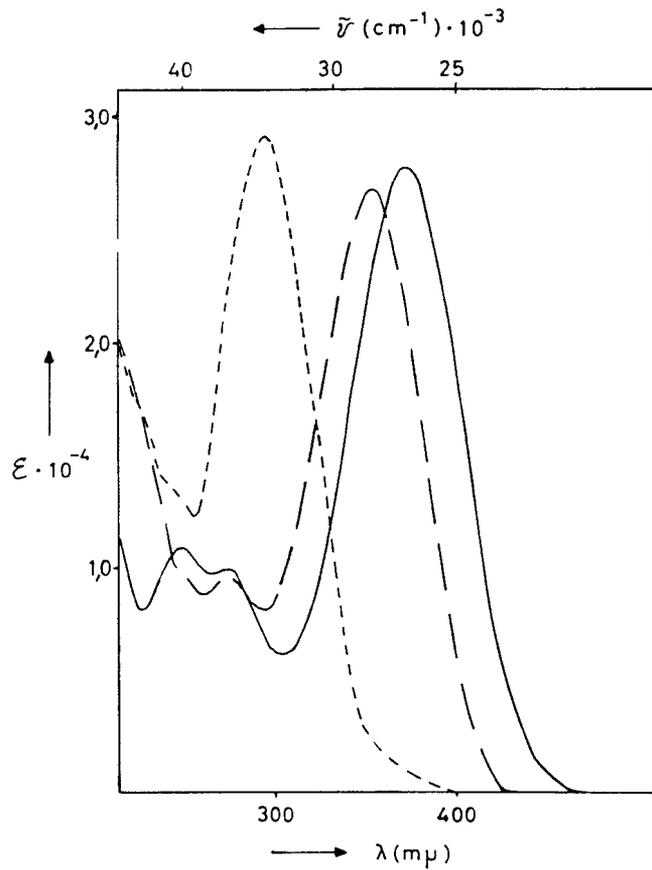
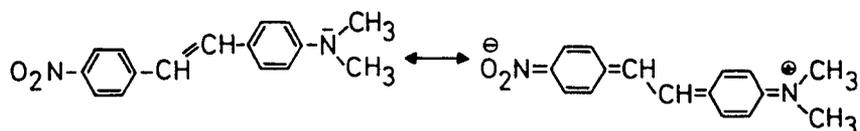


Abb. 3 Absorptionsspektren der verschiedenen Nitro-, methoxy'-substituierten Stilbene in Methanol.
 ————— 4-Nitro-4'-methoxy-stilben ($c = 3,30 \cdot 10^{-5}$ Mol/l)
 - - - - 4-Nitro-3'-methoxy-stilben
 - - - - 3-Nitro-3'-methoxy-stilben.

Je stärker die Konjugation im Stilbenmolekül wird, um so stärker ist die $\text{trans} \rightarrow \text{cis}$ -Quantenausbeute von der Polarität des Lösungsmittels abhängig. Während beim schwach gelben 4,4'-Dinitro-stilben, das an der ultravioletten Grenze des Sichtbaren absorbiert, keine Beeinflussung vorliegt, weist die starke rote Farbe des 4-Nitro-4'-dimethylamino-stilbens auf eine merocyanineartige Mesomerie hin:



Dementsprechend ist die trans-Form schon in dem wenig polaren Dioxan photostabil. Dasselbe gilt für das 3-Nitro-4'-dimethylamino-stilben. Allerdings deutet das viel kurzwelligere Absorptionsmaximum auf eine stark abgeschwächte merocyaninartige Mesomerie hin.

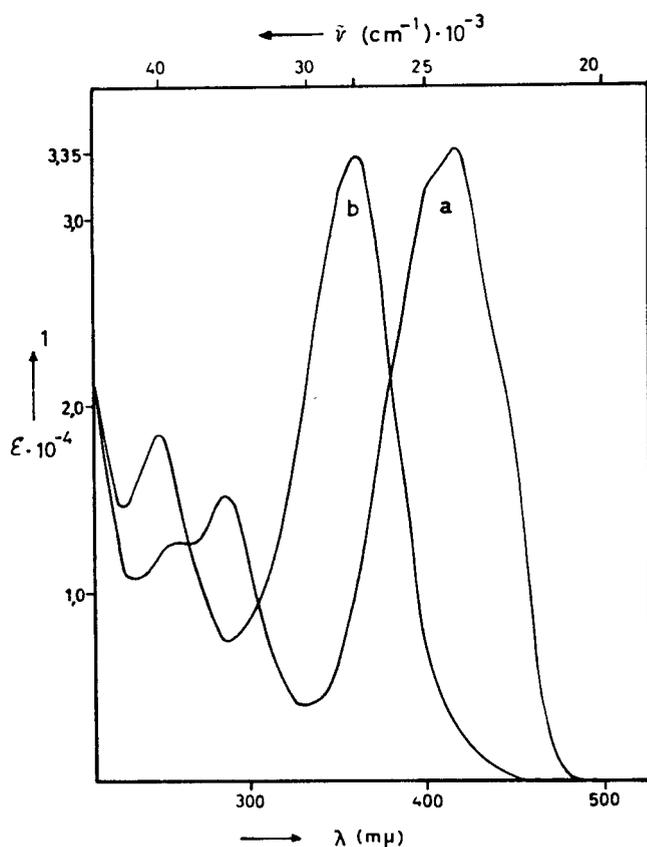


Abb. 4 Absorptionsspektren von trans-4-Nitro-4'-dimethylamino-stilben und trans-3-Nitro-4'-dimethylamino-stilben in Cyclohexan.

a = 4-Nitro-4'-dimethylamino-stilben ($c = 2,8 \cdot 10^{-5} \text{ Mol/l}$)

b = 3-Nitro-4'-dimethylamino-stilben ($c = 2,8 \cdot 10^{-5} \text{ Mol/l}$)

Tabelle 4

Quantenausbeuten der photochemischen cis-trans-Isomerisierung von

f) 4-Nitro-4'-amino-stilben (Erregerwellenlänge: 366 m μ).

Lösungsmittel	Gleichgewicht % cis	$Q_{t \rightarrow c}$	$Q_{c \rightarrow t}$	Q_s
Cyclohexan	75	0,44	0,36	0,80
Benzol	34	0,10	0,44	0,54
Dioxan	0	0	0,41	0,41
Äthanol	0	0	0,30	0,30
Dimethylformamid	0	0	0,20	0,20

g) 4-Nitro-4'-dimethylamino-stilben (Erregerwellenlänge: 366 m μ).

Lösungsmittel	Gleichgewicht % cis	$Q_{t \rightarrow c}$	$Q_{c \rightarrow t}$	Q_s
Cyclohexan	52,5	0,20	0,40	0,60
Benzol	6,5	0,016	0,40	0,42
Dioxan	0	0	0,40	0,40
Äthanol	0	0	0,31	0,31
Dimethylformamid	0	0	0,15	0,15

h) 3-Nitro-4'-dimethylamino-stilben (Erregerwellenlänge: 366 m μ).

Lösungsmittel	Gleichgewicht % cis	$Q_{t \rightarrow c}$	$Q_{c \rightarrow t}$	Q_s
Cyclohexan	89	0,3	0,23	0,53
Benzol	57	0,025	0,09	0,12
Äthanol	0	0	0,072	0,072
Dimethylformamid	0	0	0,05	0,05

Auffallenderweise sind die Quantenausbeuten der cis \rightarrow trans-Isomerisierung in erster Näherung sowohl vom Lösungsmittel als auch von der Substitution unabhängig. Sie betragen etwa 0,40.

2. Quantenausbeuten in Abhängigkeit von der Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes

Die Quantenausbeuten der cis-trans-Isomerisierung von 4-Nitro-4'-dimethylamino-stilben sind unabhängig von der Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes. Dies gilt auch, wenn in zwei verschiedene Banden eingestrahlt wird.

Tabelle 5

Quantenausbeuten der cis-trans-Isomerisierung von 4-Nitro-4'-dimethylamino-stilben in Abhängigkeit von der Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes.

a) Lösungsmittel: Cyclohexan

Wellenlänge m μ	Gleichgewicht % cis	Q _{t \rightarrow c}	Q _{c \rightarrow t}	Q _s
313	19,0	0,14	0,45	0,59
366	52,5	0,20	0,40	0,60
405	60,5	0,16	0,42	0,58
436	64,0	0,16	0,37	0,53

b) Lösungsmittel: Benzol

Wellenlänge m μ	Gleichgewicht % cis	Q _{t \rightarrow c}	Q _{c \rightarrow t}	Q _s
313	3,0	0,015	0,42	0,44
366	6,0	0,016	0,39	0,41
405	11,0	0,015	0,40	0,42
436	13,5	0,013	0,40	0,41

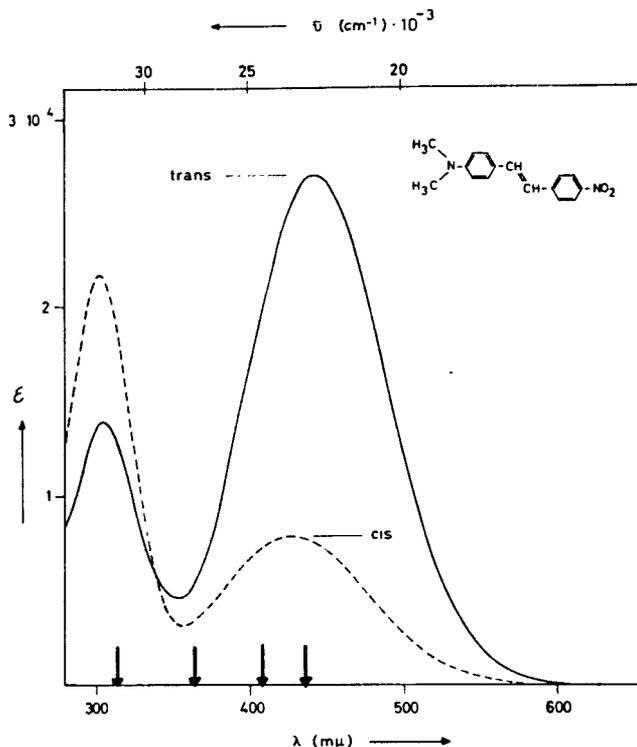


Abb. 5 Absorptionsspektren von trans- und cis-4-Nitro-4'-dimethylamino-stilben in Dimethylformamid. Eingetragen sind die Wellenlängen des eingestrahelten Lichtes. ($c = 3,1 \cdot 10^{-5}$ Mol/l).

3. Quantenausbeuten in Abhängigkeit von der Viskosität des Lösungsmittels

Das Stilbenmolekül mit seinen sperrigen Phenylgruppen benötigt Raum bei der Photoisomerisierung. Eine Erhöhung der Viskosität sollte daher die Drehung um die C=C-Bindung erschweren. Einen Hinweis dafür kann man aus der photochemischen cis-trans-Isomerisierung in eingefrorenen Lösungsmitteln bei 77 °K entnehmen^{16), 20)}. In "rigid media" nimmt die Quantenausbeute ab.

Wie aus Tabelle 6 hervorgeht, wird die Quantenausbeute durch eine Änderung der Viskosität um den Faktor $2 \cdot 10^4$ kaum beeinflusst.

Tabelle 6

Einfluß der Viskosität des Lösungsmittels auf die Quantenausbeuten der Photoisomerisierung von 4-Nitro-4'-methoxystilben in Siliconöl AK.

Viskosität in Centistoke	Gleichgewicht % cis	$Q_{t \rightarrow c}$	$Q_{c \rightarrow t}$
0,65	86,5	0,42	0,40
1000	83,5	0,40	0,34
12500	83,5	0,40	0,31

Der Versuch, die Quantenausbeute in auspolymerisiertem Styrol zu messen, mißlang. Das 4-Nitro-4'-methoxystilben wird wahrscheinlich als Copolymeres eingebaut.

4. Quantenausbeuten in Abhängigkeit von der Temperatur

Die Quantenausbeute von 4-Nitro-4'-methoxystilben ($c = 2 \cdot 10^{-5}$ Mol/l) ist unabhängig von der Temperatur im gemessenen Bereich von +20 bis +80 °C (Lösungsmittel: m-Xylol).

In Übereinstimmung mit diesem Ergebnis finden Malkin und Fischer¹⁶⁾, daß das unsubstituierte Stilben in unpolaren Lösungsmitteln erst unterhalb -100 °C eine Temperaturabhängigkeit der Quantenausbeute zeigt.

Kürzlich wurde jedoch von Stegemeyer¹⁷⁾ eine Temperaturabhängigkeit der Quantenausbeute bei der photochemischen cis-trans-Isomerisierung des unsubstituierten Stilben im Bereich von +20 bis +80 °C gemessen. Als Ursache wird eine thermische Umlagerung im Triplett-Zustand nach dem Zimmerman - Fischer - Modell angenommen.

Diese Deutung ist zumindest für den Temperaturbereich bis -100 °C aus folgenden Gründen nicht richtig:

Unabhängig voneinander stellten Smakula²⁰⁾, Malkin und Fischer¹⁶⁾, wir (Tabelle 1) und Stegemeyer¹⁸⁾ selbst, beim

Stilben bei +25 °C in verdünnten Lösungen ($\sim 10^{-5}$ Mol/l) ein photochemisches Gleichgewicht mit 93 % cis-Form für die Wellenlänge 313 m μ fest.

Bei seinen Versuchen über die Temperaturabhängigkeit der Quantenausbeute bestrahlte Stegemeyer¹⁷⁾ reines cis-Stilben in flüssiger Phase (~ 5 Mol/l) und erhielt bei 25 °C ein photochemisches Gleichgewicht mit nur 6 % cis-Form. Dieser Prozentsatz wird in verdünnter Lösung jedoch nach Malkin und Fischer¹⁶⁾ erst bei -180 °C erreicht!

Da die photochemische Isomerisierung des unsubstituierten Stilbens keine Lösungsmittelabhängigkeit zeigt (Tab. 1), kann die Ursache für die verschiedenen Lagen der photochemischen Gleichgewichte nur durch eine Konzentrationsabhängigkeit der Quantenausbeute hervorgerufen werden.

5. Quantenausbeute in Abhängigkeit von der Konzentration²³⁾

Mit steigender Konzentration nimmt die Quantenausbeute der photochemischen trans \rightarrow cis-Isomerisierung des 4-Nitro-4'-methoxy-stilbens bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 366 m μ ab. Parallel dazu verschiebt sich das photochemische cis-trans-Gleichgewicht zugunsten der trans-Form.

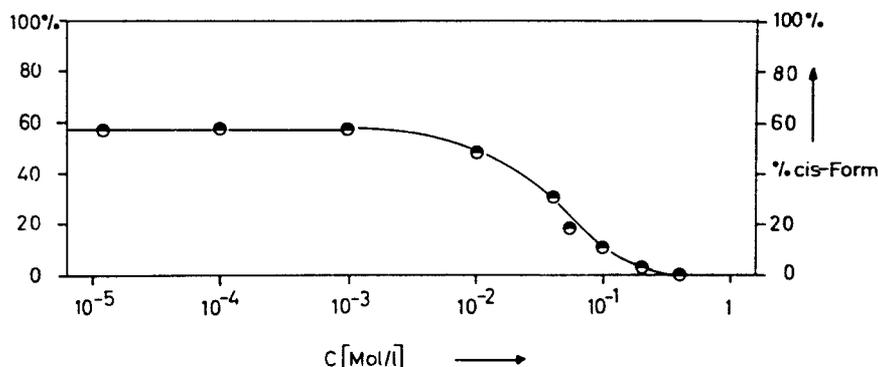


Abb. 6 Lage des photochemischen cis-trans-Gleichgewichtes von 4-Nitro-4'-methoxy-stilben in Abhängigkeit von der Konzentration.

Lösungsmittel: α -Methylnaphthalin.

Oberhalb einer Konzentration von 0,3 Mol/l findet keine trans → cis-Isomerisierung mehr statt. Derselbe Effekt konnte am Beispiel des 4-Nitro-3'-methoxy-stilbens gezeigt werden.

Tabelle 7

Quantenausbeuten der trans → cis-Isomerisierung von 4-Nitro-3'-methoxy-stilben in α -Methylnaphthalin in Abhängigkeit von der Konzentration.

C (Mol/l)	$Q_{t \rightarrow c}$	Gleichgewicht % cis
$1,0 \cdot 10^{-5}$	0,32	80,5
$1,0 \cdot 10^{-4}$	0,31	81,0
$5,0 \cdot 10^{-4}$	0,30	77,5
$5,0 \cdot 10^{-3}$	0,29	77,5
$1,0 \cdot 10^{-2}$	0,25	75,5
$5,0 \cdot 10^{-2}$	0,22	58,5
$1,0 \cdot 10^{-1}$	0,18	41,0
$5,0 \cdot 10^{-1}$	0,13	22,0
$7,5 \cdot 10^{-1}$	0,04	4,0
$1,0 \cdot 10^0$	0	0

Die gefundene Abhängigkeit der Lage des photochemischen Gleichgewichtes und der Quantenausbeute von der Konzentration ist für die präparative Photochemie von Bedeutung. In bestimmten Fällen sollten Bestrahlungen bei Konzentrationen größer als 10^{-2} Mol/l vermieden werden, weil sonst sehr geringe Ausbeuten des Belichtungsproduktes entstehen.

Die Kinetik der photochemischen trans → cis-Isomerisierung ist bis in höchste Konzentrationen unabhängig von der Konzentration. Sie ist von der ersten Ordnung.

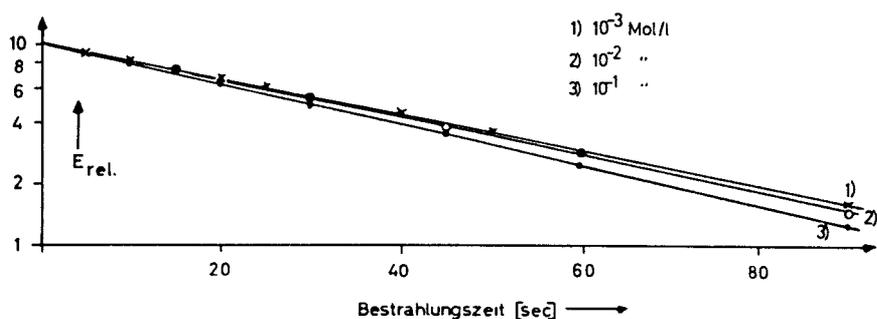


Abb. 7 Kinetik der photochemischen trans → cis-Isomerisierung von trans-4-Nitro-4'-methoxy-stilben in α -Methylnaphthalin.
Belichtungswellenlänge: 366 m μ .

Bei der photochemischen cis → trans-Isomerisierung dagegen weicht bei höheren Konzentrationen ($> 10^{-2}$ Mol/l) die Kinetik von der ersten Ordnung ab.

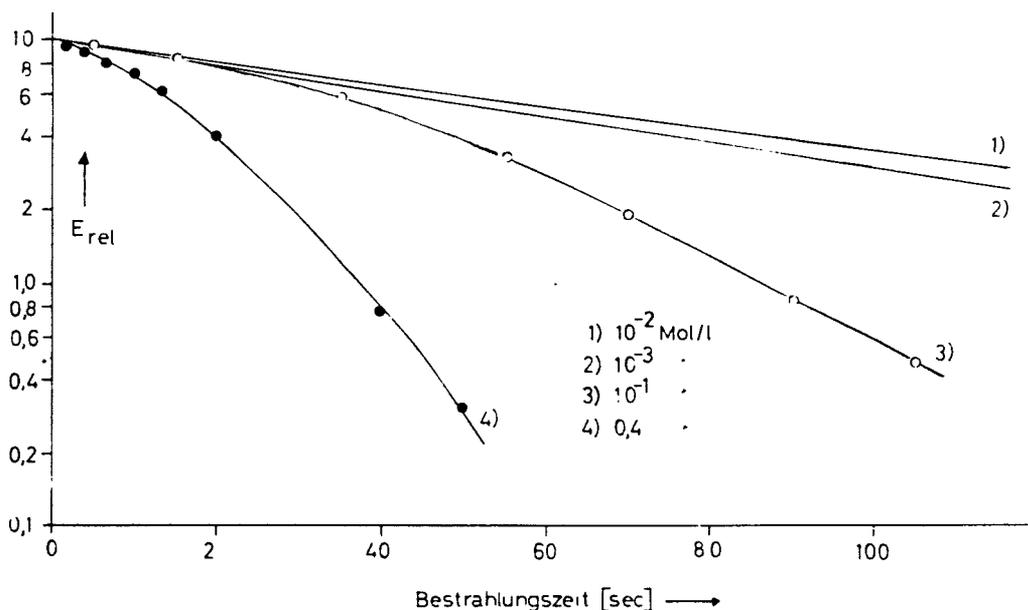


Abb. 8 Kinetik der photochemischen cis → trans-Isomerisierung von cis-4-Nitro-4'-methoxystilben in α -Methylnaphthalin.
Belichtungswellenlänge: 366 m μ .

Die Photoreaktion verläuft immer schneller, je weiter die Reaktion fortgeschritten ist. Da diese "Katalyse" in dem Konzentrationsbereich beginnt, in dem sich das photochemische cis-trans-Gleichgewicht zugunsten der trans-Form verschiebt, muß nach der gültigen Gleichung

$$\frac{\% \text{ cis}}{\% \text{ trans}} = \frac{\epsilon_{\text{trans}} \cdot Q_t}{\epsilon_{\text{cis}} \cdot Q_c}$$

die cis → trans-Quantenausbeute größer werden¹²⁾.

Tatsächlich steigen die cis → trans-Quantenausbeuten mit wachsendem trans-Gehalt der Lösung an, sodaß schließlich Werte größer als eins erreicht werden.

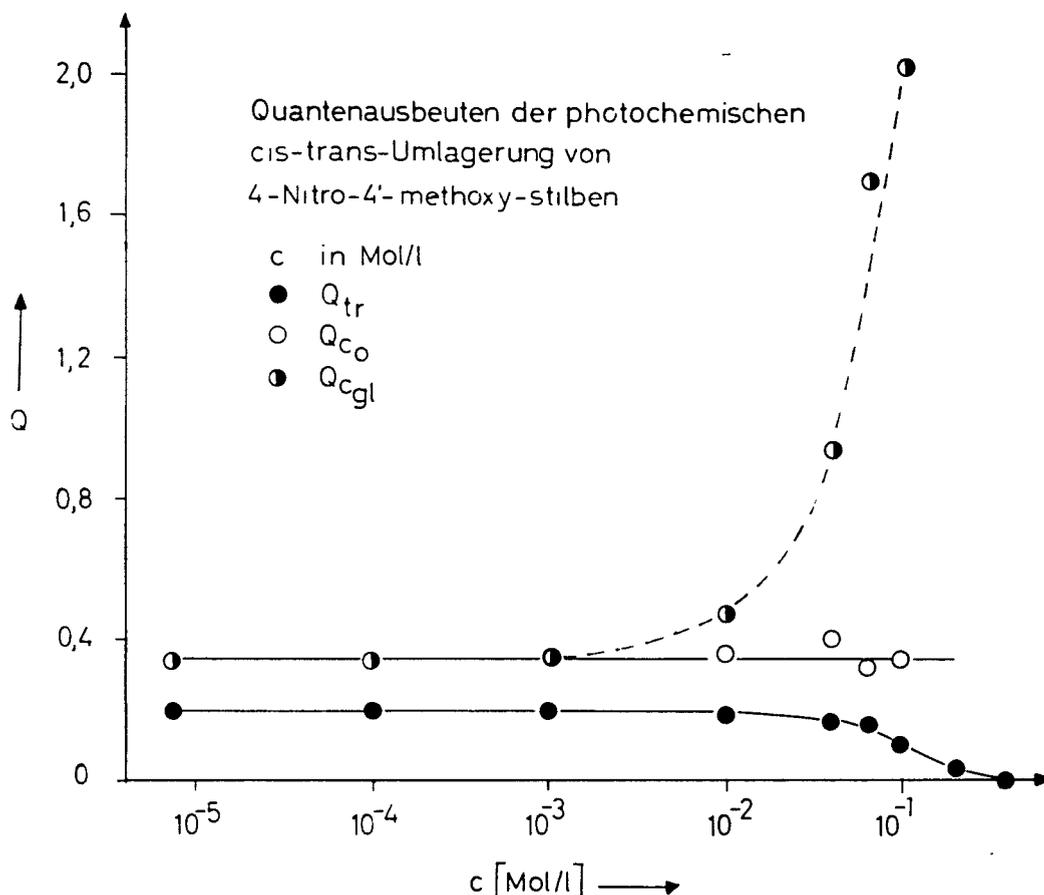


Abb. 9 Quantenausbeuten der trans → cis- und cis → trans-Isomerisierung in Abhängigkeit von der Konzentration.

Q_t = Quantenausbeute der trans → cis-Isomerisierung.

Q_{c0} = Quantenausbeute der cis → trans-Isomerisierung in reiner cis-Lösung.

Q_{cgl} = Quantenausbeute der cis → trans-Isomerisierung beim photochemischen Gleichgewicht.

Die Quantenausbeuten in Abhängigkeit von der Konzentration wurden nach der Methode von Zimmerman¹⁴⁾ errechnet. Die Abb. 10 zeigt den Verlauf der Funktion $\Psi(z)$ gegen t (siehe: Abschnitt C 4/c).

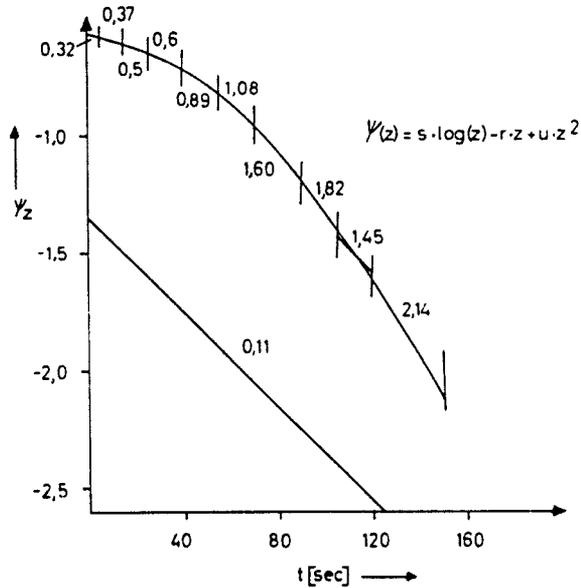


Abb. 10 Verlauf der Funktion $\Psi(z)$ gegen t für die photochemische cis \rightarrow trans- und die trans \rightarrow cis-Isomerisierung einer 0,1 molaren Lösung von 4-Nitro-4'-methoxystilben in α -Methylnaphthalin.

Bei sehr kleinen photochemischen Umsätzen, d. h. auf die Bestrahlungszeit $t = 0$ extrapoliert, sind die Quantenausbeuten der cis \rightarrow trans-Isomerisierung (Q_c), auch bei sehr hohen Konzentrationen, von der Konzentration unabhängig und erreichen mit $Q_{c_0} = 0,34$ den Wert, der auch für eine verdünnte Lösung von 10^{-5} Mol/l gilt.

Je mehr trans-Form jedoch gebildet wird, um so schneller verläuft die photochemische cis \rightarrow trans-Isomerisierung und erreicht am photochemischen Gleichgewicht die höchsten Quantenausbeuten ($Q_{c_{Gl}}$).

Die Quantenausbeuten für die trans \rightarrow cis-Isomerisierung dagegen bleiben während der gesamten Bestrahlungszeit mit $Q_t = 0,11$ nahezu konstant.

6. Fluoreszenzquantenausbeuten in Abhängigkeit von der Konzentration

Der Verlauf der trans → cis-Quantenausbeuten in Abhängigkeit von der Konzentration (Abb. 9) erinnert stark an die Kurven der Konzentrationslöschung der Fluoreszenz.

a) Konzentrationslöschung

Wie Abb. 11 zeigt, nimmt die relative Fluoreszenzquantenausbeute des trans-4-Nitro-4'-methoxy-stilbens mit steigender Konzentration ab.

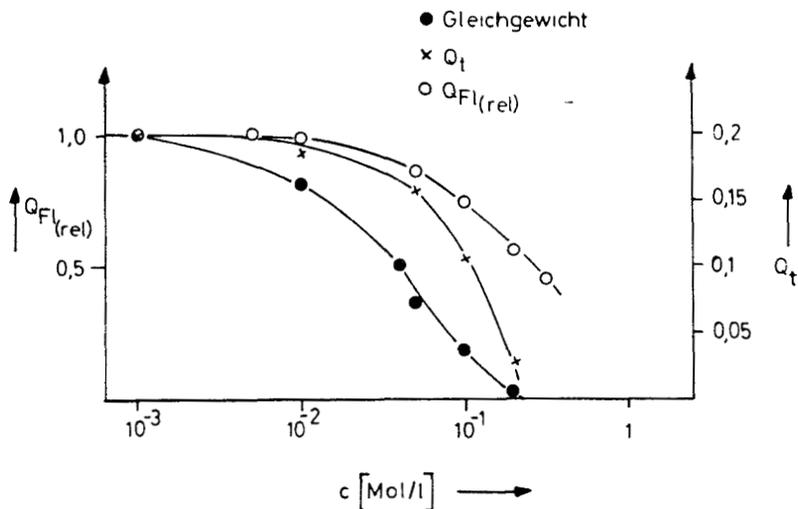


Abb. 11 Fluoreszenzquantenausbeute des trans-4-Nitro-4'-methoxy-stilbens in Abhängigkeit von der Konzentration. Lösungsmittel: α -Methylnaphthalin.

$Q_{Fl(rel)}$ = relative Fluoreszenzquantenausbeuten
 Q_t = Quantenausbeuten der trans → cis-Isomerisierung.

Nach hohen Konzentrationen hin wird die Löschkurve durch die Sättigungskonzentration abgeschnitten. Die Halbwertslöschkonzentration beträgt $c_{1/2} = 0,25$ Mol/l. Dieser Wert ist im Vergleich zu Farbstoffen (Fluoreszein: $c_{1/2} = 6 \cdot 10^{-2}$ Mol/l) und Aromaten (Anthracen: $c_{1/2} = 4 \cdot 10^{-2}$ Mol/l) ²⁴⁾ ungewöhnlich hoch. Zum Vergleich wurde die Fluoreszenzlöschung des unsubstituierten trans-Stilbens in p-Xylol gemessen. Auch hier wird mit $c_{1/2} = 0,4$ Mol/l eine hohe Halbwertslöschkonzentration gemessen.

Im Gegensatz zu aromatischen Kohlenwasserstoffen wird die Konzentrationslöschung von trans-4-Nitro-4'-methoxy-stilben durch Sauerstoff nicht beeinflußt.

Der Verlauf der experimentell ermittelten Löschkurven läßt sich sowohl durch die hyperbolische als auch durch die exponentielle Löschformel²⁴⁾ annähernd wiedergeben. Da sich sowohl das Absorptions- als auch das Fluoreszenzspektrum (Abb. 12) selbst bei hohen Konzentrationen nicht ändert, ist mit einer dynamischen Löschung der Fluoreszenz nach dem Typ I der Förster'schen Einteilung²⁴⁾ zu rechnen.

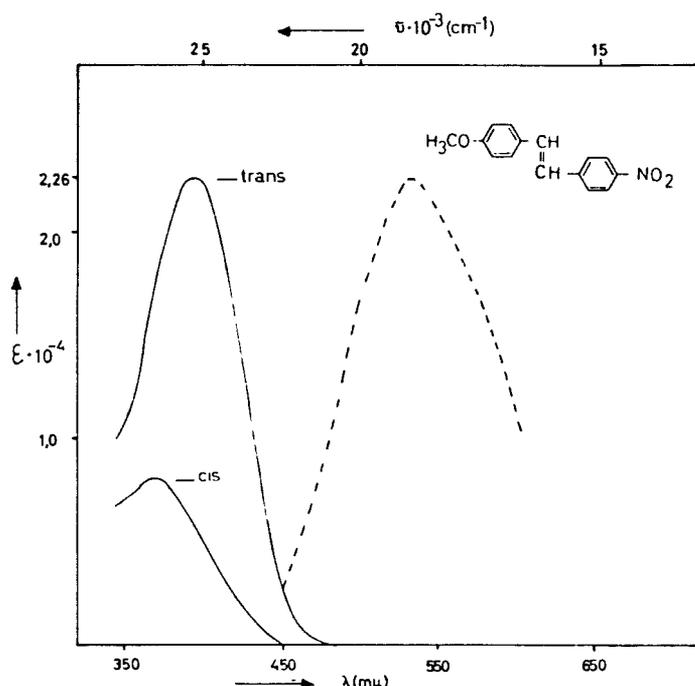


Abb. 12 Absorptions- und absolutes Fluoreszenzspektrum von trans-4-Nitro-4'-methoxy-stilben in α -Methylnaphthalin. ($c = 3,8 \cdot 10^{-5}$ Mol/l)

Das Fluoreszenzspektrum wurde nach der Vergleichsstandardmethode von Lippert²⁵⁾ gemessen, wodurch die spektrale Empfindlichkeitsverteilung des Fluorometers eliminiert ist.

Der Vergleich der Konzentrationslöschung der Fluoreszenz mit der Konzentrationsabhängigkeit der Quantenausbeuten (Abb. 11) zeigt, daß bei der Konzentration, bei der die Lösung schon photostabil ist, noch 50 % der Fluoreszenzintensität vorhanden ist.

Es erhebt sich dabei die Frage, ob die cis-Form auf die angeregte trans-Verbindung desaktivierend wirken kann. Die Fluoreszenzmessungen wurden an so konzentrierten Lösungen durchgeführt, daß die photochemische trans \rightarrow cis-Isomerisierung während der Fluoreszenzmessung vernachlässigbar klein ist.

Da die cis-Form nicht fluoresziert, kann ihre Desaktivierung in Abhängigkeit von der Konzentration nicht direkt gemessen werden. Es kann jedoch gemessen werden, in welchem Maße sie die Fluoreszenz der trans-Form löscht.

b) Fremdlöschung

Zu einer 0,1 molaren Lösung von trans-4-Nitro-4'-methoxy-stilben in α -Methylnaphthalin wird von 0,05 bis 0,5 Mol/l in steigenden Mengen die eigene cis-Form zugesetzt und die relative Fluoreszenzquantenausbeute gemessen.

Da die cis-Form selbst das Erregerlicht absorbiert und somit eine optische Filterwirkung ausübt, wird die theoretische Löschkurve nach

$$\frac{I}{I_0} = \frac{1}{1 + \frac{\mathcal{E}_c}{\mathcal{E}_t \cdot c_t} \cdot c_c}$$

unter Berücksichtigung der molaren Extinktionen der trans- und der cis-Form bei der Einstrahlungswellenlänge berechnet²⁶⁾. Da sich die experimentelle und die theoretische Kurve nahezu decken, muß der Schluß gezogen werden, daß die trans-Form nicht durch ihre eigene cis-Form gelöscht wird.

Als Fremdlöcher für die Fluoreszenz der trans-Form erweist sich Phenol als geeignet.

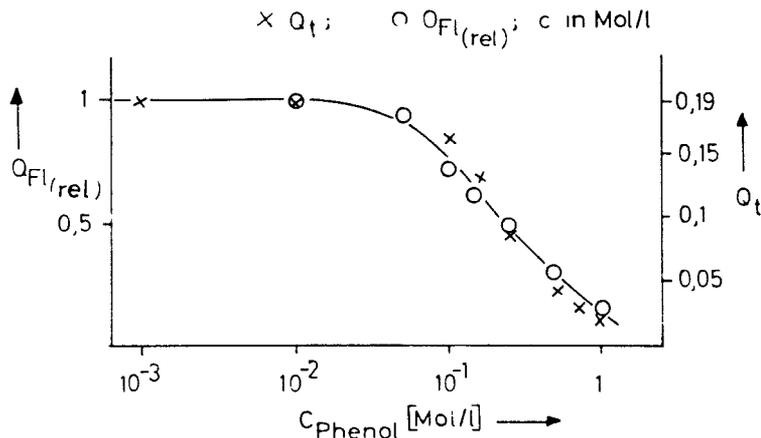


Abb. 13 Fremdlöschung von trans-4-Nitro-4'-methoxy-stilben mittels Phenol in α -Methylnaphthalin.

x = Quantenausbeuten der trans \rightarrow cis-Isomerisierung.

Die Konzentration der trans-Form wird mit 0,1 molar konstant gehalten. Bei dieser Konzentration liegt schon eine Beeinflussung durch Konzentrationslöschung vor. Die Halbwertslöschkonzentration der Fremdlöschung hat mit $c_{1/2} = 0,23$ Mol/l den gleichen Wert wie die Konzentrationslöschung.

Da die Desaktivierung der Fluoreszenz der trans-Form durch eigene und fremde Moleküle offensichtlich gleich verläuft, muß der Unterschied zwischen der Konzentrationslöschung der Fluoreszenz und der Desaktivierung bei der photochemischen trans \rightarrow cis-Isomerisierung (Abnahme der trans \rightarrow cis-Quantenausbeuten, Abb. 11) in der photochemischen cis-trans-Isomerisierung selbst zu suchen sein.

7. Quantenausbeuten von 4-Nitro-4'-methoxy-stilben in Abhängigkeit von der Konzentration eines Löschers

Um die gegenseitige Beeinflussung angeregter und nicht angeregter trans- und cis-Moleküle bei der photochemischen Isomerisierung auszuschließen, wurde die photochemische cis-trans-Isomerisierung in Abhängigkeit von der Phenolkonzentration untersucht. Dabei wurde die Kon-

zentration der trans- und der cis-Form mit $\sim 10^{-5}$ Mol/l so niedrig gehalten, daß die gegenseitige Wechselwirkung aufgehoben ist und nur das Phenol die Rolle des desaktivierenden Partners spielen kann.

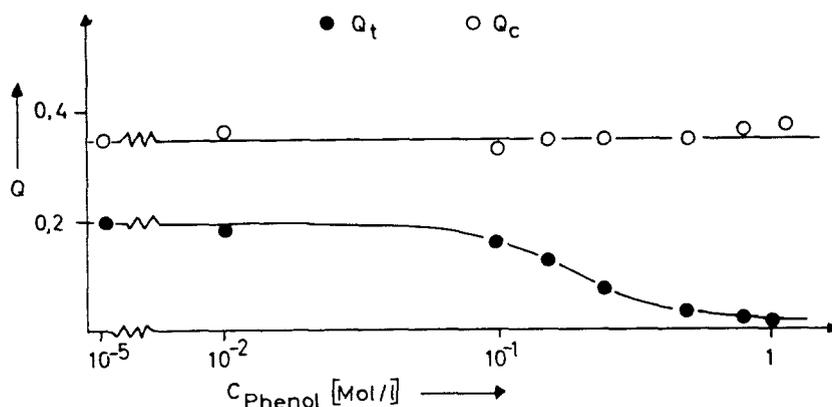


Abb. 14 Quantenausbeuten der cis-trans-Isomerisierung von 4-Nitro-4'-methoxy-stilben ($c = 2 \cdot 10^{-5}$ Mol/l) in Abhängigkeit von der Phenolkonzentration. Lösungsmittel: α -Methylnaphthalin.

Auffallend ist, daß bis zu einer Phenolkonzentration von 1 Mol/l die Quantenausbeute der cis \rightarrow trans-Isomerisierung mit $Q_c = 0,34$ konstant bleibt.

Bei diesem Sachverhalt deckt sich die Kurve der Fremdlöschung der trans-Form mit der der Quantenausbeute der trans \rightarrow cis-Isomerisierung (Abb. 13).

C. Diskussion

1. Ursache für das unterschiedliche photochemische Verhalten der cis- und trans-Formen der Stilbene

Die Unterschiede im photochemischen Verhalten der stereoisomeren Stilbene können auf die verschiedene Lebensdauer der angeregten Singulett-Zustände der cis- und der trans-Form zurückgeführt werden. Für eine natürliche Lebensdauer der trans-S₁- und eine verkürzte Lebensdauer der cis-S₁-Zustände der Stilbene gibt es sechs voneinander unabhängige Kriterien.

a) Feinstruktur der Absorptionsspektren

Das trans-Stilben zeigt bei Zimmertemperatur im Absorptionsspektrum eine schwache Feinstruktur, die bei 77 °K sehr ausgeprägt ist. Im Gegensatz zum trans-Stilben weist das UV-Absorptionsspektrum der cis-Form keine Schwingungsfeinstruktur auf. Selbst bei tiefer Temperatur (77 °K) beobachteten Lewis, Magel und Lipkin⁷⁾ nur stark verbreiterte, diffuse Banden. Sie werteten dieses Kriterium für eine kurze Lebensdauer des cis-S₁-Zustandes. Bei einer sehr kurzen Lebensdauer des angeregten cis-Zustandes ist nach der Heisenberg'schen Unschärferelation nur mit einer Verbreiterung der einzelnen Banden zu rechnen, die sich in einem Verschwinden der Schwingungsstruktur ausdrücken kann. Unter der Voraussetzung, daß das Fehlen der Feinstruktur tatsächlich durch die kurze Lebensdauer der cis-S₁-Zustandes hervorgerufen wird, ergibt sich für die Lebensdauer der ungewöhnlich kleine Wert von maximal 10⁻¹³ sec⁷⁾.

Neuerdings ist es allerdings zweifelhaft geworden, ob das Fehlen der Feinstruktur der cis-Form wirklich durch die kurze Lebensdauer des cis-S₁-Zustandes her-

vorgerufen wird. Im Absorptionsspektrum des cis-4-Methoxystyryl-lepidin wird schon bei Zimmertemperatur Feinstruktur beobachtet.

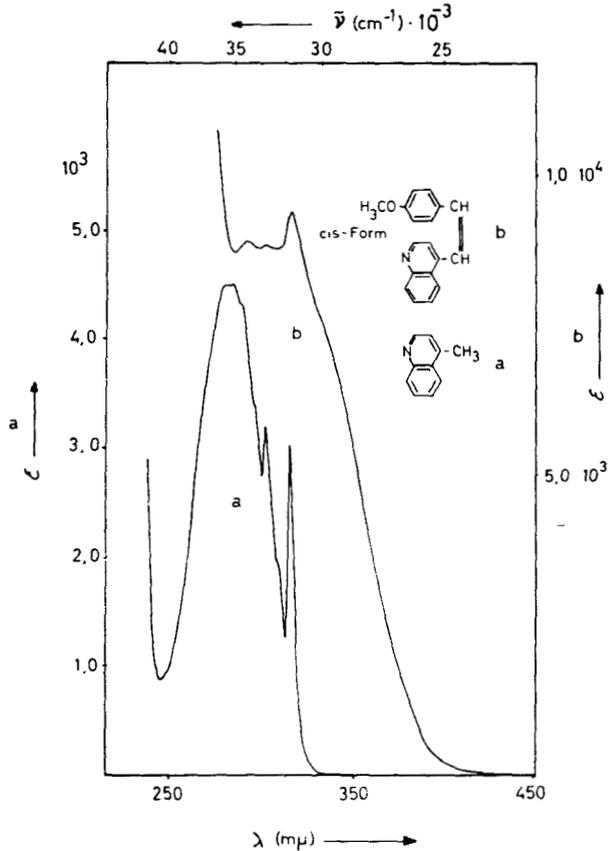


Abb. 15 Absorptionsspektrum des cis-4-Methoxystyryl-lepidins und des Lepidins. Links ist der Extinktionsmaßstab für das Lepidin und rechts der für das cis-4-Methoxystyryl-lepidin aufgetragen.

Ein ähnliches Ergebnis haben auch Malkin und Fischer¹⁶⁾ beim cis-Azonaphthalin erhalten. Bei sehr tiefer Temperatur - in Diphenylmethan als festem Lösungsmittel - ist es Dyck und McClure¹³⁾ inzwischen gelungen, auch beim cis-Stilben eine sehr schwache Feinstruktur zu entdecken.

b) Fluoreszenzverhalten

Ein zweites Kriterium für die kurze Lebensdauer des cis-S₁-Zustandes ist die Fluoreszenzunfähigkeit des cis-Stilbens. Die in dieser Arbeit dargestellten substituierten

cis-Stilbene zeigen ebenfalls keine Fluoreszenz. Im Gegensatz dazu fluoreszieren trans-Stilbene und die substituierten trans-Stilbene gut. Die Abklingzeit der Fluoreszenz substituierter Stilbene liegt in der Größenordnung von 10^{-9} sec²⁷⁾.

Um Fluoreszenzunfähigkeit hervorzurufen, muß die Geschwindigkeit der Desaktivierung um mindestens zwei Zehnerpotenzen schneller sein als die Abklingzeit der Fluoreszenz. Die Lebensdauer des cis-S₁-Zustandes kann nach dieser Argumentation höchstens 10^{-11} sec betragen.

c) Verhalten bei der Photodimerisierung

Die photochemische Dimerisierung des Stilbens zu Tetraphenylcyclobutan erfolgt nur aus der trans-Form, nicht aus der cis-Form²⁶⁾. Dieser Befund ist unerwartet, da die cis-Formen energiereicher und normalerweise reaktionsfähiger sind als die trans-Formen²⁸⁾. Auch sterisch wäre die Dimerisierung aus der cis-Form eher zu erwarten. Durch die Annahme einer kurzen Lebensdauer des angeregten cis-Stilbens wird der experimentelle Befund jedoch verständlich.

Nach Förster⁸⁾ verläuft die photochemische Dimerisierung über den angeregten Singulett-Zustand. Innerhalb der kurzen Lebensdauer des cis-S₁-Zustandes von ca. 10^{-13} sec ist die Stoßwahrscheinlichkeit für ein angeregtes cis-Molekül sehr gering. Die mittlere Lebensdauer des trans-S₁-Zustandes mit ca. 10^{-9} sec ist mit einer gegenüber dem cis-S₁-Zustand um eine ca. vier Zehnerpotenzen größere Weglänge verbunden. Damit ist die Stoßwahrscheinlichkeit für ein angeregtes trans-Stilbenmolekül groß, ehe es unter Lichtemission spontan in den Grundzustand zurückfällt.

d) Lösungsmittelabhängigkeit der Quantenausbeuten

Ein viertes Kriterium für eine kurze Lebensdauer des angeregten cis-Singulett-Zustandes ist die Lösungsmittelabhängigkeit der Quantenausbeuten des trans → cis-Isomerisierung und die Lösungsmittelunabhängigkeit der Quantenausbeuten

der cis→trans-Isomerisierung (Tabelle 1,2,3 und 4). Offenbar hat das Lösungsmittel während der kurzen Lebensdauer des cis-S₁-Zustandes keine Möglichkeit, die cis→trans-Isomerisierung zu beeinflussen.

Der Lösungsmiteleinfluß auf die trans→cis-Isomerisierung besteht in einer Solvatation des angeregten Moleküls durch Orientierungspolarisation, die Lippert²⁹⁾ aus der ungewöhnlich großen Stoke'schen Verschiebung der Fluoreszenz mit wachsender Polarität des Lösungsmittels gemessen hat. Diese starke Solvatation bei den gleichen unsymmetrisch substituierten Stilbenen wird auf ein ungewöhnlich großes Dipolmoment im angeregten Zustand zurückgeführt. Die Relaxationszeit beträgt in den verwendeten Lösungsmitteln etwa 10⁻¹¹ sec²⁹⁾. Die Lebensdauer des cis-S₁-Zustandes muß also kleiner als 10⁻¹¹ sec sein.

e) Temperaturabhängigkeit der Quantenausbeuten

Ein fünftes Kriterium stammt von Malkin und Fischer¹⁶⁾. Die Quantenausbeute der trans→cis-Isomerisierung von Stilben ist stärker von der Temperatur abhängig als die der cis→trans-Isomerisierung.

Wie aus der Diskussion über den Mechanismus der photochemischen cis-trans-Isomerisierung (Abschnitt C 3) hervorgeht, ist der mit der photochemischen cis-trans-Isomerisierung verbundene thermische Schritt mit einem Singulett-Triplett-Übergang verknüpft. Das bedeutet, daß für die Desaktivierung des cis-S₁-Zustandes eine kleinere Aktivierungsenergie notwendig ist als für die Desaktivierung des trans-S₁-Zustandes. Dieser Unterschied geht parallel mit der Vorstellung einer kurzen Lebensdauer des angeregten cis-S₁-Zustandes.

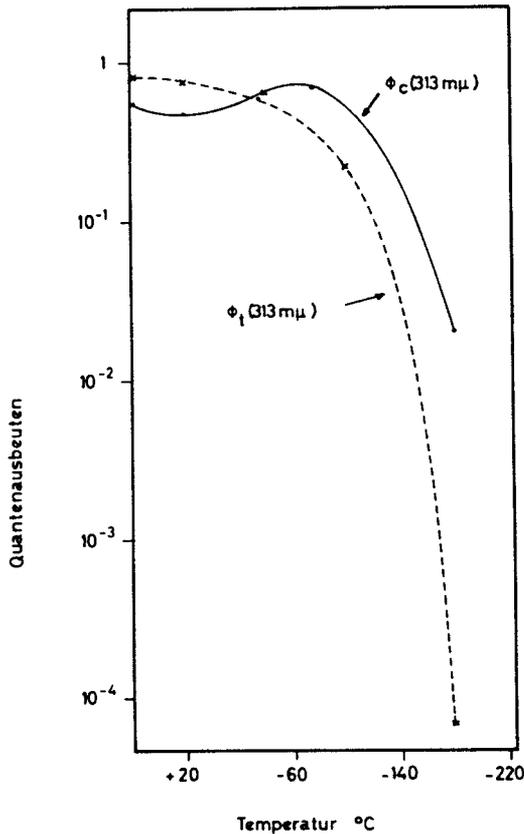


Abb. 16 Quantenausbeute der trans \rightarrow cis- (Q_t) und der cis \rightarrow trans-Isomerisierung (Q_c) von Stilben in Abhängigkeit von der Temperatur nach Malkin und Fischer¹⁶⁾.

f) Konzentrationsabhängigkeit der Quantenausbeuten

Ein sechster Hinweis für die kurze Lebensdauer des cis- S_1 -Zustandes kann man aus der Konzentrationsabhängigkeit der Quantenausbeuten der trans-cis-Isomerisierung entnehmen. Während die trans \rightarrow cis-Isomerisierung analog der Konzentrationslöschung der Fluoreszenz auf die gegenseitige Beeinflussung von angeregten und nicht angeregten Molekeln der gleichen Art zurückgeführt werden kann, zeigt die Konzentrationsunabhängigkeit von Q_{c_0} bzw. von Q_c beim Zusatz eines Fremdlöschers, daß die Lebensdauer des cis- S_1 -Zustandes kurz sein muß.

Die nähere Diskussion über den Mechanismus der photochemischen cis-trans-Isomerisierung bei hoher Konzentration erfolgt in Abschnitt C 4.

Somit führen sechs voneinander unabhängige Kriterien zu der Auffassung, daß die kurze Lebensdauer des cis-S₁-Zustandes als Ursache für die Unterschiede im photochemischen Verhalten der beiden stereoisomeren Formen angesehen werden muß. In Tabelle 9 sind diese Kriterien noch einmal zusammengestellt.

Tabelle 9

Eigenschaften der cis- und trans-Formen substituierter Stilbene.

	trans	cis
1. Feinstruktur des Ultraviolett-Absorptionsspektrum	ja	nein
2. Fluoreszenz	ja	nein
3. Photochemische Dimerisierung des Stilbens	ja	nein
4. Lösungsmittelabhängigkeit der Quantenausbeuten	ja	nein
5. Temperaturabhängigkeit der Quantenausbeuten	stark	schwach
6. Konzentrationsabhängigkeit der Quantenausbeuten	ja	nein

2. Struktur der cis-Stilbene

Versucht man mit den üblichen Stuart-Briegleb-Atomkallotten ein Modell des cis-Stilbens zu konstruieren, so erhält man kein ebenes Molekül. Um ein ebenes Molekül zu erhalten, müßte die C=C-Brückenbindung eine unvertretbar große Abweichung von der normalen Bindungslänge haben.

Die Forderung nach einem nicht ebenen cis-Stilben steht im Einklang mit den Ultraviolett-Absorptionsspektren (Abb. 5 und 12).

Theoretisch ist die Abnahme der Coplanarität mit einer Zunahme der potentiellen Energie des Grundzustandes verbunden. Damit vergrößert sich die Übergangsenergie zum angeregten Zustand, d.h. die Licht-Absorption wird hypsochrom verschoben. Das für die Absorptionsintensität maßgebende elektrische Übergangsmoment ist ebenfalls von der Gestalt des Moleküls abhängig. Die Länge des trans-Stilbens läßt sich nach Pratesi³⁰⁾ zu 12 Å, die des cis-Stilbens zu 7 Å abschätzen. Das Extinktionsverhältnis bei den trans- und cis-Stilbenen beträgt ungefähr 3 : 1.

Der Verdrehungswinkel der beiden Phenylringe gegeneinander wurde zu 26 - 30° errechnet^{31,32,33)}.

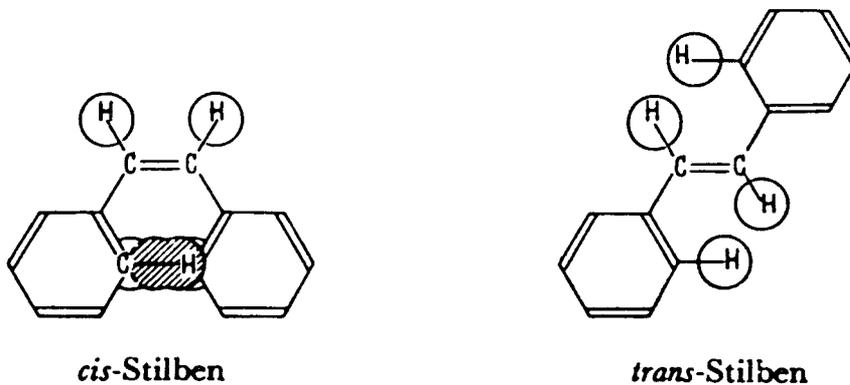


Abb. 17 Darstellung der *cis*- und *trans*-Form von Stilben.

Die sterische Hinderung wird durch die Überlappung der orthoständigen Wasserstoffatome verursacht.

3. Mechanismus der photochemischen *cis-trans*-Isomerisierung

Allgemein anerkannt ist die Vorstellung, daß die photochemische *cis-trans*-Isomerisierung durch Rotation um die C=C-Doppelbindung erfolgt.

Eine Umlagerung durch Platzwechsel der Phenylgruppen kann aus energetischen Gründen ausgeschlossen werden.

4-Nitro-4'-dimethylamino-stilben wird durch Anregung des

S_1 -Zustandes mit 60 kcal isomerisiert (Abb. 5). Beim Diacetyl-indigo³⁴⁾ tritt photochemische Isomerisierung schon bei einer absorbierten Energie von ~ 45 kcal ein. Die Energie des verwendeten Bestrahlungslichtes ist zu gering, um einen Platzwechsel durch Dissoziation einer CH- oder C-C-Bindung hervorrufen zu können.

a) Isomerisierung über Singulett-Zustände

Das Olson-Modell^{5),6)} der Isomerisierung über einen gemeinsamen angeregten Zustand mit freier Rotation wurde schon durch die Argumente von Lewis und seinen Mitarbeitern⁷⁾ widerlegt. Das Lewis-Modell der photochemischen cis-trans-Isomerisierung selbst ist allerdings auch nicht ohne Kritik geblieben^{14),17),35)}. Aus energetischen Gründen ist die postulierte Isomerisierung nach der Desaktivierung der trans- S_1 - und cis- S_1 -Zustände in höheren Rotations- und Schwingungszuständen des Elektronengrundzustandes möglich. Die Anregungsenergien sind beim Stilben mit 80 kcal/Mol (für den S_1 -Zustand und 51 kcal/Mol für den T_1 -Zustand)³⁶⁾ größer als die Aktivierungsenergien von 43 kcal/Mol für den Gaszustand³⁷⁾ bzw. 37 kcal/Mol für das flüssige cis-Stilben³⁸⁾, die für die thermische cis \rightarrow trans-Isomerisierung im S_0 -Zustand aufgewendet werden müssen.

Wegen der starken Kopplung der Kernschwingungen untereinander und der raschen Verteilung der Energie auf alle Freiheitsgrade des Moleküls sollte im Falle des Lewis'schen Modells die Quantenausbeuten sehr klein sein. Eine Isomerisierung nach dem Lewis-Modell wird daher nicht angenommen^{8),12),14),17)}.

Vor kurzem hat McClure¹³⁾ aus spektroskopischen Daten die Höhe der Potentialschwelle im angeregten Singulett-Zustand beim Stilben zu 40 kcal/Mol errechnet. Dieser Wert steht im Widerspruch mit einer photochemischen cis-trans-Isomerisierung im angeregten S-Zustand bei Zimmertemperatur. Nach dieser Argumentation ist auch eine thermische cis-trans-Isome-

risierung im angeregten Singulett-Zustand auszuschließen. Es ist vielmehr anzunehmen, daß die photochemische cis-trans-Isomerisierung aus Triplett-Zuständen erfolgt.

b) Nachweis der photochemischen Aktivität des Triplett-Zustandes

Wenn die photochemische cis-trans-Isomerisierung über einen Triplett-Zustand erfolgt, so sollte die photochemische Aktivität des Triplett-Zustandes nachweisbar sein.

Evans³⁹⁾ bestrahlte trans-1,2-Dideuterium-äthylen in Gegenwart von Sauerstoff bei 120 Atm mit Licht der Wellenlänge 313 m μ . Dieses Licht wird nur von $S_0 \rightarrow T$ -Übergang des Äthylens absorbiert, nicht vom kürzerwellig liegenden $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergang. Nach 36-stündiger Bestrahlung wurden 8 % cis-Form isoliert.

Nebenprodukte, die aus einer Photodissoziation stammen könnten, wurden nicht beobachtet. Eine katalytische cis \rightarrow trans-Isomerisierung durch photochemisch erzeugte Radikale wird deswegen nicht angenommen.

Hammond und Mitarbeiter^{40), 41)} beobachteten cis-trans-Isomerisierung von Piperylen und 1,2-Dichlor-äthylen bei der Belichtung von anwesenden Sensibilisatoren. Unabhängig voneinander gelang es Hammond und Saltiel^{42), 43)} sowie Malkin⁴⁴⁾ die photosensibilisierte cis-trans-Isomerisierung von Stilben. Obwohl das eingestrahelte Licht nur von dem langwellig absorbierenden Sensibilisator, z.B. Benzophenon absorbiert wurde, konnte cis-trans-Isomerisierung des Stilbens erreicht werden. Die Triplett-Anregungsenergie des Sensibilisators wird auf die Äthylen-Verbindungen übertragen. Energieleitung im Singulett-Zustand ist ausgeschlossen, weil dieser strahlungslose Energieübergang vom Sensibilisator auf die Äthylene energetisch nicht möglich ist.

Einen ähnlichen Fall haben kürzlich Berends und Posthuma⁴⁵⁾ am System cis-trans-Stilben-4-carbonsäure und Lumichrom in Wasser gefunden. Die Einstrahlung in das längerwellig absor-

bierende Lumichrom bewirkt bei der Stilben-4-carbonsäure cis-trans-Isomerisierung und die Einstellung eines cis-trans-Gleichgewichtes. Auch hier ist als Mechanismus der sensibilisierten cis-trans-Isomerisierung Energieübertragung im Triplett-Zustand anzunehmen. Eine katalytische cis-trans-Isomerisierung ist ausgeschlossen, weil das thermische cis-trans-Gleichgewicht bei Zimmertemperatur ganz auf der trans-Seite liegt.

Aus diesen Befunden geht hervor, daß der Triplett-Zustand der Äthylene und Stilbene photochemisch aktiv sein kann. Der Mechanismus der direkten photochemischen cis-trans-Isomerisierung im Triplett-Zustand wird im nächsten Abschnitt behandelt.

c) Isomerisierung über Triplett-Zustände

Die Desaktivierung eines angeregten Singulett-Zustandes kann in einem S_1-S_0 - oder in einem S_1-T_1 -Übergang bestehen. Die Anwendung des Franck-Condon-Prinzips spricht für einen raschen Übergang in den Triplett-Zustand. Denn beim Übergang in den S_0 -Grundzustand müßte wesentlich mehr elektronische Anregungsenergie in Kernschwingungsenergie umgesetzt werden als beim Übergang in den energetisch viel höher liegenden Triplett-Zustand (Abb. 18).

Im Triplett-Zustand stehen die beiden Molekülhälften der Äthylene um 90° gegeneinander verdreht. Die weitgehende Unabhängigkeit der cis \rightarrow trans-Quantenausbeuten von den in dieser Arbeit untersuchten Parametern (Tabelle 9) findet ihre Erklärung in der besonders raschen Desaktivierung der angeregten cis-Stilben-Singulett-Zustände. In diesem Zustand ist der Triplett durch die verdrehte Form des cis-Moleküls quasi schon vorgebildet. Nach Hochstrasser⁴⁶⁾ erhöht die Deformation eines π -Elektronensystems die Geschwindigkeit von Singulett-Triplett-Übergängen.

Für eine photochemische cis-trans-Isomerisierung im Triplett-Zustand werden heute zwei Modelle diskutiert.

α) Nach dem Zimmerman-Fischer-Modell besitzt die Potentialkurve des Triplett-Zustandes bei einem Verdrillungswinkel von 90° ein Maximum (Abb. 18/1). Dabei werden zwei verschiedene Gleichgewichtslagen im Triplett-Zustand angenommen, die über eine Potentialschwelle voneinander getrennt sind. Diese Potentialschwelle ist allerdings kleiner als die, die im Grundzustand zwischen den beiden stereoisomeren Formen existiert⁺).

Übergänge zwischen den zwei verschiedenen Triplett-Zuständen erfolgen durch Zuführung thermischer Energie, wobei die Desaktivierung in den Punkten A, B oder C erfolgt.

Malkin und Fischer¹⁶⁾ ordnen ihren thermischen Befund bei der photochemischen cis-trans-Isomerisierung der Umlagerung trans-T → cis-T zu.

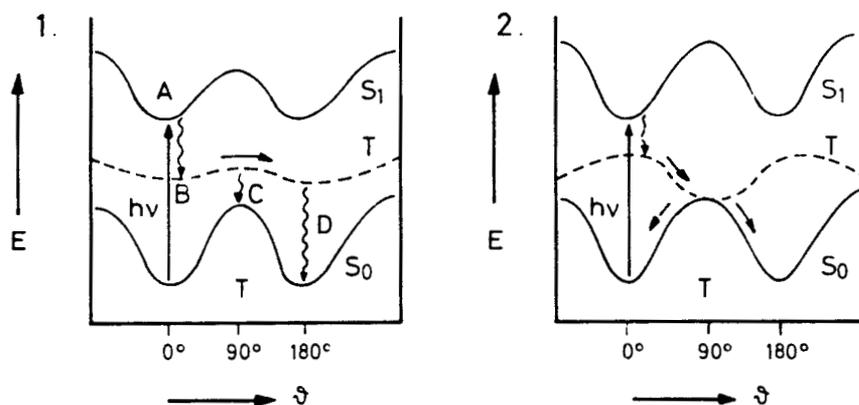


Abb. 18 Verlauf von cis-trans-Isomerisierungen in Triplettzuständen in Potentialkurvendarstellung

1. nach Zimmerman-Fischer
2. nach Förster.

β) Nach der Förster'schen Vorstellung⁸⁾ besitzt die Potentialkurve des Triplett-Zustandes bei einem Verdrillungswinkel von 90° ein Minimum (Abb. 18/2). Dann findet die cis-trans-Isomerisierung nicht nur sehr schnell nach dem

⁺) Der Grundzustand des cis-Stilbens ist um 6 kcal/Mol instabiler als der der trans-Form⁴⁷⁾.

S_1 - T_1 -Übergang statt, sondern es ist zusätzlich noch eine Torsionskraft wirksam, die das Molekül in die um 90° verdrillte Form zwingt. Von der verdrillten Form aus erfolgt dann der Übergang in den cis- S_0 - oder trans- S_0 -Zustand. Der thermische Schritt in diesem Modell ist mit dem $S_1 \rightarrow T$ -Übergang verknüpft.

Die beiden Mechanismen unterscheiden sich im wesentlichen dadurch, daß einmal die Isomerisierung als thermische Reaktion im angeregten Zustand über eine Potentialschwelle hinweg erfolgt, im anderen Fall aber die Isomerisierung durch eine Torsionskraft erzwungen wird.

Hinweise dafür, welche der beiden Mechanismen vorliegen, lassen sich aus der Abhängigkeit der Quantenausbeuten von den verschiedenen in dieser Arbeit gemessenen Parametern ziehen.

- 1) Die Quantenausbeuten der Photoisomerisierung sind unabhängig von der Viskosität (Tabelle 6). Dieser Befund spricht für das Förster-Modell. Wie aus Abb. 18/2 hervorgeht, wird bei der Verdrillung Energie frei. Deshalb sollte die Viskosität nach dem Förster'schen Modell keinen Einfluß auf die Quantenausbeute haben. Nach dem Zimmerman-Fischer-Modell hingegen muß für die Drehung der großen Phenylgruppen im Triplett-Zustand Energie aufgewendet werden, wie dies aus der Potentialkurve (Abb. 18/1) hervorgeht. Deshalb sollten die Quantenausbeuten hier mit wachsender Viskosität des Lösungsmittels abnehmen.
- 2) Für das Zimmerman-Fischer-Modell sollte ein langlebiger Triplett-Zustand von 10^{-3} bis 10^{-4} sec - wie z.B. für Triplett-Zustände aus Abklingzeiten der Phosphoreszenzen ermittelt wurden - für die thermische Gleichgewichtseinstellung vorhanden sein²⁶⁾. Dem widerspricht, daß sich beim Stilben⁴⁸⁾ und beim 4-Dimethylamino-zimtsäurenitril⁴⁹⁾ mit der Photoblitztechnik kein langlebiger Triplett-Zustand nachweisen läßt. Die früher von Lewis und Kasha⁵⁰⁾ beobachtete Phosphoreszenz des cis-Stilbens ist inzwischen von Kasha⁵¹⁾ widerrufen worden. Die fälschlich gemessene

Phosphoreszenz des cis-Stilbens wurde durch Phenanthren hervorgerufen, das bei der Bestrahlung durch Cyclodehydrierung aus cis-Stilben entstanden war.

Die Lebensdauer der Triplett-Zustände der Stilbene muß nach den ergebnislosen Photoflasch-Versuchen kleiner als $10 \mu \text{ sec}$ sein. Die Einstellung des thermischen cis-trans-Gleichgewichtes im Triplett-Zustand innerhalb dieser kurzen Lebensdauer ist dennoch möglich.

- 3) Die Temperaturabhängigkeit der trans \rightarrow cis-Quantenausbeuten, wie sie von Malkin und Fischer¹⁶⁾ gefunden wurden, muß nicht notwendigerweise mit einem uneinheitlichen Triplett-Zustand verbunden sein.

Die Anwendung der Arrhenius-Gleichung auf die Temperaturabhängigkeit der Quantenausbeuten ergibt für die trans \rightarrow cis-Isomerisierung des Stilbens eine Aktivierungsenergie von $E_{a_t} = 4 \text{ kcal/Mol}$ und für die cis \rightarrow trans-Isomerisierung einen Wert von $E_{a_c} = 2 \text{ kcal/Mol}$ ¹⁸⁾. Für Azobenzole werden Werte von 2 - 5 kcal/Mol errechnet¹⁵⁾.

In Verbindung mit dem Förster'schen Modell muß die Temperaturabhängigkeit der Quantenausbeuten und die gefundenen Aktivierungsenergien in dem temperaturabhängigen S_1 -T-Übergang zu suchen sein. Einen Nachweis dafür, daß der thermische Schritt bei der photochemischen cis-trans-Isomerisierung mit dem $S_1 \rightarrow T$ -Übergang verknüpft ist, haben Dyck und McClure¹³⁾ gegeben.

Aus dem unterschiedlichen Verhalten des unsubstituierten Stilben und des p-Bromstilbens bei der Photoisomerisierung bei tiefer Temperatur konnten sie den thermischen Schritt deuten.

Während die Quantenausbeute der trans \rightarrow cis-Isomerisierung von unsubstituiertem Stilben zwischen 100 und 220°K von der Temperatur abhängt, ist die Quantenausbeute von 4-Bromstilben im gleichen Bereich von der Temperatur unabhängig. Ein analoges Verhalten zeigt die relative Fluoreszenzquantenausbeute.

Mit abnehmender Temperatur nimmt die Fluoreszenzausbeute des Stilbens stark zu, diejenige des 4-Bromstilbens bleibt jedoch konstant.

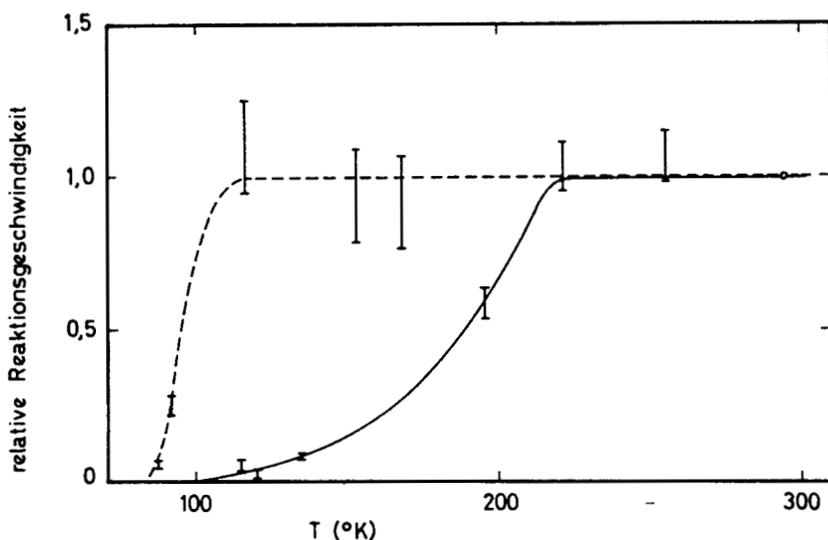


Abb. 19 Temperaturabhängigkeit der relativen Reaktionsgeschwindigkeit (Quantenausbeute) der photochemischen trans \rightarrow cis-Isomerisierung von Stilben (—) und von 4-Bromstilben (-----) nach Dyck und McClure¹³⁾.

Diesen Befund deuten Dyck und McClure folgendermaßen: Beim unsubstituierten Stilben nimmt mit abnehmender Temperatur die Fluoreszenzquantenausbeute zu, weil die Geschwindigkeit des mit der Fluoreszenz konkurrierenden S_1 -T-Übergangs zurückgeht. Dadurch nimmt die Quantenausbeute der über den Triplett-Zustand verlaufenden trans \rightarrow cis-Isomerisierung ab.

Beim 4-Bromstilben dagegen wird durch den Substituenten mit hoher Kernladungszahl die Geschwindigkeit des $S_1 \rightarrow T$ -Übergangs erhöht⁵²⁾. Die Fluoreszenzquantenausbeute nimmt nun bei abnehmender Temperatur nicht wesentlich zu und die Quantenausbeute der trans \rightarrow cis-Isomerisierung bleibt von der Temperatur unabhängig.

Neuerdings zieht Fischer⁵³⁾ aus der mit Benzophenon photosensibilisierten cis-trans-Isomerisierung des Stilbens für

Temperaturen bis -140°C den Schluß, daß die Energiebarriere beim S_1 -T-Schritt überwunden werden muß.

Die Temperaturabhängigkeit der Quantenausbeuten des Stilbens hat ihre Ursache danach nicht in einer cis-T \rightarrow trans-T-Umlagerung nach dem Zimmerman-Fischer-Modell, sondern in einem S_1 -T-Übergang nach dem Förster'schen Modell.

Ursache für die Temperaturabhängigkeit können spezifische bei tiefer Temperatur wirksame Solvatationseffekte sein. Da die cis \rightarrow trans-Quantenausbeute bei tiefer Temperatur nur wenig beeinflusst wird, kann ein Solvatationseffekt vorliegen, ähnlich wie bei der von Schulte-Frohlinde¹²⁾ gefundenen Lösungsmitteleabhängigkeit der trans \rightarrow cis-Quantenausbeute. Bei tiefer Temperatur sollte der ebenfalls im Sinne einer Gleichgewichtsverschiebung zugunsten der trans-Form wirkende Solvatationseffekt wegen der geringer werdenden Molekularbewegung zunehmen.

Aus diesem Aspekt haben sowohl die Temperaturabhängigkeit wie die Lösungsmitteleabhängigkeit der trans \rightarrow cis-Quantenausbeuten ihre Ursache in der Erhöhung der Aktivierungsenergie für den S_1 \rightarrow T-Übergang im Verhältnis zum S_1 - S_0 -Übergang.

Einen ersten Hinweis lieferte Fischer⁵⁴⁾. Er stellte fest, daß von $+90$ bis -60°C das photochemische Gleichgewicht von 4-Nitro-4'-dimethylaminostilben in Methylcyclohexan zugunsten der trans-Form verschoben wird.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß sich die photochemische cis-trans-Isomerisierung der Stilbene im Triplett-Zustand vollzieht. Der Mechanismus im einzelnen ist noch nicht geklärt, doch sprechen mehrere Kriterien für eine Isomerisierung nach dem Förster'schen Modell.

4. Mechanismus der Konzentrationsabhängigkeit der Fluoreszenz und der Photochemie

In konzentrierten Lösungen verläuft die Photochemie offensichtlich nach einem anderen äußeren Mechanismus. Ursache ist die gegenseitige Beeinflussung angeregter und nicht angeregter Moleküle. Setzt man die Molekulargeschwindigkeit eines Moleküls bei Zimmertemperatur nach der kinetischen Gastheorie an, so erhält man mit

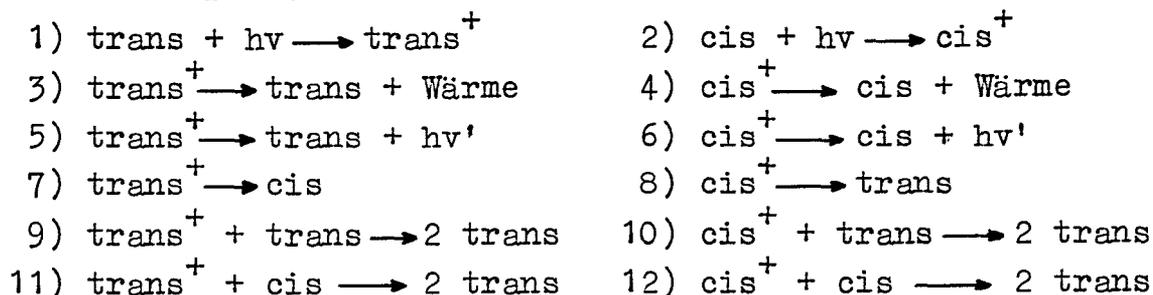
$$w = \left(2 \frac{RT}{M} \right)^{1/2}$$

in grober Näherung eine freie Weglänge von ca. 10^4 cm pro Sekunde. Für die fluoreszenzfähigen trans-Moleküle kann man eine mittlere Lebensdauer von 10^{-8} sec ansetzen. Ein trans-Molekül im angeregten Singulett-Zustand kann während dieser Zeit einen Weg von rund 10^4 Å zurücklegen. Da der mittlere Molekülabstand im Konzentrationsbereich um 10^{-1} Mol/l bei einer Dichte von 1 etwa 10 bis 100 Å beträgt, ist die Stoßwahrscheinlichkeit und damit die strahlungslose Desaktivierung in diesem Konzentrationsbereich sehr groß. In dem Konzentrationsbereich um 10^{-1} Mol/l setzt dann auch die Fluoreszenzkonzentrationslöschung und die Abnahme der Quantenausbeute für die trans \rightarrow cis-Isomerisierung ein.

Anders liegen die Verhältnisse für ein im Singulett-Zustand angeregtes cis-Molekül. Bei einer mittleren Lebensdauer von 10^{-13} sec⁻¹ ¹²⁾ beträgt die freie Weglänge ca. 10 Å. Da die freie Weglänge gerade in der Größenordnung des mittleren Molekülabstandes fällt, ist die Stoßwahrscheinlichkeit für ein angeregtes cis-Stilbenmolekül gering.

Das Experiment bestätigt diese Betrachtung, wie schon in Abschnitt C 1/f ausgeführt wurde. Die cis \rightarrow trans-Quantenausbeute Q_c ist unabhängig von der Konzentration. Selbst ein Mol Phenol als Fremdlöcher läßt die cis-trans-Quantenausbeute unbeeinflusst, während die trans \rightarrow cis-Quantenausbeute bei dieser Konzentration nahezu Null ist.

Daß die cis \rightarrow trans-Quantenausbeute trotzdem im Laufe der photochemischen cis \rightarrow trans-Isomerisierung immer größere Werte annimmt, könnte nach folgendem Reaktionsschema gedeutet werden:



trans = trans-Form im Grundzustand

cis = cis-Form im Grundzustand

trans⁺ = angeregter Singulett-Zustand der trans-Form

cis⁺ = angeregter Singulett-Zustand der cis-Form

hv' = Fluoreszenz.

Die Reaktionen 3 und 4 stellen die strahlungslose Desaktivierung, die Reaktionen 5 und 6 die Fluoreszenz, die Reaktionen 9 und 10 die Konzentrationslöschung der Fluoreszenz dar. Die Reaktionen 7 und 8 geben die photochemische cis \leftrightarrow trans-Isomerisierung wieder.

Durch die bereits durch sechs unabhängige Kriterien gestützte Annahme, daß der angeregte Singulett-Zustand der cis-Stilbene sehr kurzlebig ist (siehe Abschnitt C 1), läßt sich die Unabhängigkeit der Q_c -Werte von der Konzentration deuten. Durch diese kurze Lebensdauer fallen die möglichen Reaktionen 6, 10 und 12 aus. Die cis \rightarrow trans-Quantenausbeute wird nur noch durch die von der Konzentration unabhängigen Reaktionen 4 und 8 bestimmt.

Die mit wachsendem trans-Gehalt der Lösung auftretende zusätzliche cis-trans-Isomerisierung, die die Ursache für die hohen Quantenausbeuten $Q_{c\ G1}$ der cis \rightarrow trans-Isomerisierung beim photochemischen Gleichgewicht ist, kann nur noch durch die Reaktion 11 erfolgen. Durch diese Reaktion wird cis-Form zusätzlich in die trans-Form umgewandelt.

Der Vergleich mit der Konzentrationslöschung der Fluoreszenz (Abb. 11) zeigt jedoch, daß die Lebensdauer von trans^+ größer ist, als es aufgrund des postulierten Schemas sein dürfte. Nach Reaktion 11 sollte auch eine Fremdlöschung der Fluoreszenz durch die eigene cis-Form zu erwarten sein, die jedoch nicht zu messen ist. Da die Konzentration des trans^+ unter den Belichtungsbedingungen sehr klein ist und daher auch nur mit einer geringen Konzentrationsänderung zu rechnen ist, ist die Anwendung des Bodenstein-Theorems erlaubt. Die unabhängige Steady-state-Auswertung für trans^+ , einmal aus der Konzentrationsabhängigkeit der $\text{trans} \rightarrow \text{cis}$ -Quantenausbeute, zum anderen aus der Konzentrationslöschung der Fluoreszenz (siehe Anhang), ergibt keine Übereinstimmung.

Das angegebene Reaktionsschema reicht daher zur Deutung der Ergebnisse nicht aus.

Zur Deutung muß vielmehr die Bildung eines kurzlebigen Zwischenproduktes X gefordert werden, daß die Eigenschaft besitzt, katalytische $\text{cis} \rightarrow \text{trans}$ -Isomerisierung hervorzurufen (Gleichungen 13 - 15).

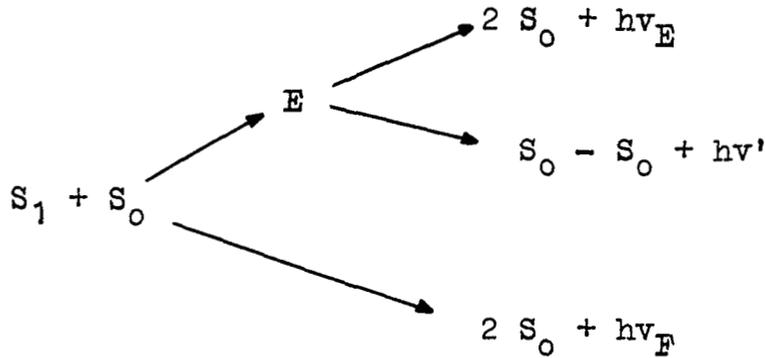


Die bisher durchgeführten Experimente können keine Aussage über die Natur der Zwischenverbindung X machen.

Im folgenden sollen jedoch verschiedene Deutungsmöglichkeiten diskutiert werden, die auf die Wechselwirkung zwischen dem angeregten und dem unangeregten trans -Molekül basieren.

a) Fluoreszenzanomalien in konzentrierten Lösungen

Neben der normalerweise in konzentrierten Lösungen von aromatischen Verbindungen beobachteten Fluoreszenzlöschung gibt es eine Reihe Erscheinungen, die alle ihren Ursprung in der Reaktion zwischen einem angeregten und einem nicht angeregten Molekül im Singulett-Zustand haben.



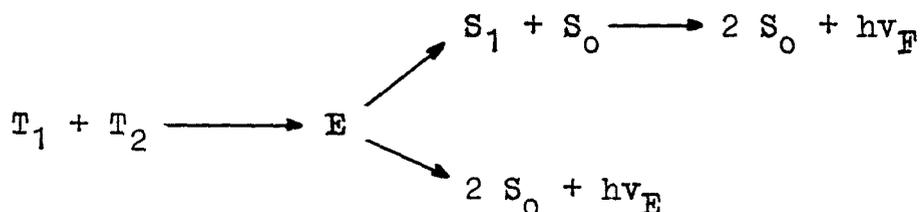
α) Mit zunehmender Konzentration verschwindet das normale Fluoreszenzspektrum und es erscheint dafür eine längerwellige strukturlose Fluoreszenzbande. Diese neue Fluoreszenzbande wird dem sogenannten Excimer (Excited Dimer)⁵⁵⁾ zugeschrieben, der aus der Assoziation eines angeregten und eines nicht angeregten Moleküls der eigenen Spezies entsteht. Im Grundzustand ist der Excimer instabil^{56), 57), 58)}.

β) Neben der neuen Fluoreszenzbande erscheint ebenfalls eine neue Bande im Absorptionsspektrum. Mit zunehmender Bestrahlung verschwindet dabei sowohl die Absorptionsbande wie die Fluoreszenzbande des Monomeren. Es bilden sich angeregte Dimere, die auch im Grundzustand stabil sind⁵⁹⁾. Daneben können auch im Grundzustand stabile Dimere entstehen, die nicht fluoreszieren⁶⁰⁾. Es sind dies die Photodimeren, z.B. des Anthracens (Dianthracen) und des Stilbens (Tetraphenylcyclobutan⁸⁾).

γ) Unter diesen Gesichtspunkten muß die normale Konzentrationslöschung der Fluoreszenz als die vorübergehende Bildung eines nicht fluoreszierenden Dimeren angesehen werden, welches im Grundzustand instabil ist.

Da sich in den konzentrierten Lösungen des trans-4-Nitro-4'-methoxystilbens auch nach langer Bestrahlungszeit weder das Absorptions- noch das Fluoreszenzspektrum ändert, muß eine normale Bildung von angeregten Dimeren angenommen werden.

Nach Parker und Hatchard⁶¹⁾ kann aus der Desaktivierung der Triplet-Triplett-Energie ein Excimer entstehen,



der entweder Excimerfluoreszenz emittiert oder in einen S_1 - und einen S_0 -Zustand dissoziiert.

Für die Zwischenverbindung X kann mit Sicherheit der Triplet-Zustand der cis-Form ausgeschlossen werden. Da der Q_{c_0} -Wert der cis \rightarrow trans-Quantenausbeute unabhängig von der Konzentration ist, verläuft der Elementarprozeß der photochemischen cis \rightarrow trans-Isomerisierung bis in höchste Konzentrationsbereiche normal. Da nach Abschn. C,3c angenommen wird, daß die photochemische cis-trans-Isomerisierung über einen gemeinsamen kurzlebigen Triplet-Zustand erfolgt, kann für das Anwachsen der cis \rightarrow trans-Quantenausbeuten in konzentrierten Lösungen mit fortschreitender Belichtungsdauer Katalyse durch den biradikalischen Triplet-Zustand des substituierten Stilbens ausgeschlossen werden.

Ob die angeregten Dimeren als Zwischenverbindung X fungieren können, kann aus ihrer Lebensdauer entschieden werden. Die geplanten Messungen der Fluoreszenzabklingzeit der konzentrierten Lösungen des trans-4-Nitro-4'-methoxy-stilbens können diese Frage entscheiden.

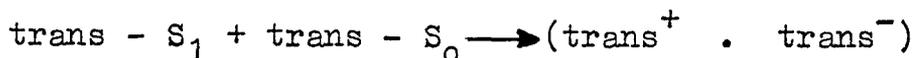
b) Photo-Adduktbiradikale nach G.O. Schenck

Als zweite Möglichkeit für X müssen Photo-Addukt-biradikale im Sinne von G.O. Schenck⁶²⁾ in Betracht gezogen werden. Die bei der photochemischen Cyclodimerisierung mittels Sensibilisatoren, z.B. Bengalrosa, nachgewiesenen paramagnetischen Photo-Adduktbiradikale^{63), 64)} können durchaus katalytische Eigenschaften haben. Da in konzentrierten Stil-

benlösungen die Tendenz zur photochemischen Bildung des Tetraphenylcyclobutans sehr ausgeprägt ist, können die im ersten Schritt entstehenden Biradikale als Zwischenverbindung X fungieren. Da aus experimentellen Gründen der Sauerstoff bei der photochemischen cis-trans-Isomerisierung in konzentrierter Lösung nicht ausgeschlossen werden kann, muß auch die mögliche Bildung eines Sensradikal \cdot O₂ beachtet werden. Beabsichtigte Elektronenspinresonanz-Messungen in photochemisch stationärem Zustand in konzentrierten Lösungen sollen nähere Information zu diesem Problem bringen.

c) Elektronenübergänge in konzentrierten Lösungen

Für die Zwischenverbindung X stehen ferner die durch univalente Redoxprozesse entstehenden Radikationen⁶⁵⁾ zur Diskussion. Bei der photochemischen Anregung findet zwischen einem angeregten trans-S₁-Molekül und einem unangeregten trans-Molekül in einer Art Charge-transfer eine Elektronenübertragung statt:



Da sie einmal Radikalnatur, zum anderen starke Elektronendonator- bzw. Elektronenacceptoreigenschaften besitzen, sollte man von den entstehenden Radikationen eine katalytische cis→trans-Wirksamkeit erwarten. Für die thermische cis→trans-Isomerisierung der Azobenzole ist nachgewiesen, daß die Aktivität eines Katalysators größer ist, je größer seine Elektronendonator- bzw. Elektronenacceptoreigenschaft ist⁶⁶⁾.

Weller hat nun solche Elektronenübergänge zwischen ungleichen Molekülen bei der Fremdlöschung der Fluoreszenz in konzentrierten Lösungen spektroskopisch nachgewiesen⁶⁷⁾.

Vember⁶⁸⁾, 69) konnte bei der photochemischen Oxydation und bei der Fluoreszenz des Anthracens zeigen, daß die Löschfähigkeit von zugesetzten aromatischen Aminen eine Funktion der Elektronendonatoreigenschaft ist.

Lindquist⁷⁰⁾ hat solche Elektronenübergänge an einer Verbindung beobachtet, nämlich bei der Wechselwirkung zwischen an-

geregten und unangeregten Fluoreszein-Molekülen.

Da das angeregte trans-4-Nitro-4'-methoxy-stilben eine ausgesprochen polare Struktur hat⁷¹⁾, sind Elektronenübergänge mit den eigenen unangeregten trans-Molekülen begünstigt.

Für die entstehenden Radikationen sollte vor allem in polaren Lösungsmitteln eine Stabilisierung durch Solvation, in aprotischen Lösungsmitteln eine Stabilisierung durch Ionenpaarbildung zu erwarten sein.

D. Experimenteller Teil

1. Substanzen und Lösungsmittel

Die verwendeten Lösungsmittel waren p.a. bzw. für UV-Spektroskopie (E. Merck). Für die Messung der Viskositätsabhängigkeit der Quantenausbeuten wurden Siliconöle AK (Wacker-Chemie) verwendet, die noch weit ins UV-Gebiet hinein nahezu 100 % Durchlässigkeit zeigen.

Für die Messung der Konzentrationsabhängigkeit der Quantenausbeuten wurde α -Methylnaphthalin (Fluka, puriss) genommen. Zur Reinigung von Autoxydationsprodukten wurde an neutralem Aluminiumoxyd chromatographiert und unter Reinstickstoff destilliert, Sdp₁₄ 114 °C, n_D^{25} 1,6122.

a) Stilben

trans-Form: (Fluka, puriss). Absorptionsspektrum: λ_{\max} 295 m μ , ϵ 2,90 · 10⁴ (Methanol).

cis-Form: (Fluka, purum) wird an neutralem Aluminiumoxyd chromatographiert und dann im Vakuum unter Reinstickstoff destilliert, Sdp₁₂ 141 °C, n_D^{20} 1,6220.

Absorptionsspektrum: λ_{\max} 275 m μ , ϵ 1,00 · 10⁴ (Methanol).

b) 4,4'-Dinitro-stilben

Darstellung erfolgt nach Walden und Kernbaum⁷²⁾.

trans-Form: gelbe Kristalle, Schmp. 298 °C.

Absorptionsspektrum: λ_{\max} 368 m μ , ϵ 3,78 · 10⁴ (Dimethylformamid)

cis-Form: trans-4,4'-Dinitro-stilben wird in Benzol mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe (Osram S 81)

ca. 20 Stunden bestrahlt. Das cis-Isomere wird durch Säulenchromatographie an neutralem Aluminiumoxyd abgetrennt. Gelbe Kristalle aus Benzol, Schmp. 187 °C. Absorptionsspektrum: λ_{\max} 320 m μ , ϵ 1,55 · 10⁴ (Dimethylformamid).

c) 4-Nitro-4'-methoxy-stilben

Darstellung erfolgt nach Pfeiffer⁷³⁾, Reinigung durch Säulenchromatographie an Al₂O₃ in Benzol.

trans-Form: Gelbe Blättchen aus Methanol/Aceton, Schmp. 133 °C.

C₁₅H₁₃O₃N (255.3) Ber. C 70.58 H 5.13 N 5.49
Gef. C 70.33 H 5.08 N 5.60

Absorptionsspektrum: λ_{\max} 375 m μ , ϵ 2,72 · 10⁴ (Benzol)
 λ_{\max} 385 m μ , ϵ 2,26 · 10⁴ (α -Methylnaphthalin)

cis-Form: Die trans-Form wird in Benzol gelöst und in einer Wasser gekühlten Tauchlampe mit einer Quecksilberhochdrucklampe (Osram S 81) über 20 Stunden unter Stickstoffbegasung bestrahlt. Wichtig ist, daß eine maximale Konzentration von 10⁻² Mol/l eingehalten wird. Die Trennung der cis- und der trans-Form erfolgt durch Säulenchromatographie an Aluminiumoxyd (neutral), wobei die cis-Form schneller als die trans-Form wandert. Die cis-Zone ist an ihrer schwächer gelben Farbe zu erkennen. Die cis-Zone wird mit Äther eluiert^{+) und schließlich zweimal aus Cyclohexan umkristallisiert. Hellgelbe Kristalle, Schmp. 71 °C.}

+) Eluiert man mit Aceton, so entstehen - besonders bei basischem Aluminiumoxyd - bis zu 8 % des eingesetzten Acetons- die Kondensationsprodukte Diacetonalkohol, Mesityloxyd und Triacetonalkohol. Die Produkte wurden mittels Gaschromatographie und durch ihre 2,4-Dinitrophenylhydrazone nachgewiesen.

d) 4-Nitro-3'-methoxy-stilben

3,4 g (25 mMol) m-Methoxy-benzaldehyd, 4,5 g p-Nitrophenylessigsäure und 3 ml Piperidin werden 3 Stunden auf 180 - 190 °C erhitzt. Nach dem Erkalten wird der Kristallbrei auf einem Tonteller abgedrückt. Rohausbeute 5,0 g (78 % d. Th.). Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie an Al_2O_3 .

trans-Form: Hellgelbe Kristalle aus Methanol/Aceton (2 : 1), Schmp. 87 - 88 °C.

$C_{15}H_{13}O_3N$ (255,3)	Ber.	C 70.58	H 5.13	N 5.49
	Gef.	C 70.94	H 5.22	N 5.84

Absorptionsspektrum: λ_{max} 257 m μ , ϵ $2,53 \cdot 10^4$ (Benzol)

cis-Form: 1,8 g trans-4-Nitro-3'-methoxy-stilben werden in 100 ml Benzol gelöst und mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe (Osram S 81) 30 Stunden unter Stickstoffbegasung bestrahlt. Trennung von Zersetzungsprodukten und der trans-Form erfolgt durch Säulenchromatographie an neutralem Aluminiumoxyd. Nach mehrfachem Chromatographieren erhält man ein hellgelbes Öl, das nach drei Tagen kristallisiert, Schmp. 33 - 34 °C.

$C_{15}H_{13}O_3N$ (255,3)	Ber.	70.58	H 5.13	N 5.49
	Gef.	70.38	H 5.23	N 5.39

Absorptionsspektrum: λ_{max} 320 m μ , ϵ $9,60 \cdot 10^3$ (Benzol)

e) 3-Nitro-3'-methoxy-stilben

3-Nitro-3'-methoxy-stilben- α -carbonsäure: 22 g (0,13 mMol) m-Methoxyphenylessigsäure und 21 g (0,14 mMol) m-Nitrobenzaldehyd werden mit 42 g Acetanhydrid und 24 g Chinolin 8 Stunden bei 200 °C am Rückfluß gekocht. Das erkaltete Reaktionsgemisch wird in 1 l 1n HCl gegossen und das ausgefallene Öl in Benzol aufgenommen. Beim Schütteln und Einengen der benzolischen Lösung scheiden sich weiße Kristalle ab, die aus Methanol unter Zusatz von A-Kohle umkristallisiert werden.

Schmp. 162 °C, Ausbeute: 15 g (35 % d. Th.)

$C_{16}H_{13}NO_5$ (299,3) Ber. C 64.21 H 4.38 N 4.68 O 26.73
Gef. C 65.07 H 4.53 N 4.18 O 26.57

Zur Decarboxylierung werden 15 g 3-Nitro-3'-methoxy-stilben- α -carbonsäure mit einem Gemisch von 6 g Kupferchromoxyd $CuCrO_4$, 4 g Kupfer-II-sulfat und 3,2 g Kupferpulver 30 Min. unter Stickstoff auf 250 °C erhitzt. Das erkaltete Gemisch wird mit Benzol ausgekocht, abfiltriert und an neutralem Aluminiumoxyd chromatographiert. Die hellgelbe Zone wird mit Äther eluiert und schließlich aus Methanol/Aceton (2 : 1) umkristallisiert.

trans-Form: Hellgelbe Nadeln, Schmp. 77 - 78 °C.

$C_{15}H_{13}O_3N$ (255,3) Ber. 70.58 H 5.13 N 5.49
Gef. 70.69 H 5.26 N 5.69

Absorptionsspektrum: λ_{max} : 293 m μ , ϵ 2,90 · 10⁴ (Methanol)

cis-Form: 400 mg der trans-Form werden in 500 ml Benzol 30 Stunden unter Stickstoffbegasung in einer wassergekühlten Tauchlampe mit einem Quecksilber-Hochdruckbrenner (Osram S 81) bestrahlt. Die cis-trans-Trennung erfolgt durch Säulenchromatographie an basischem Aluminiumoxyd. Man erhält ein blasses Öl, das trotz mehrfachem Chromatographieren nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte.

Absorptionsspektrum: λ_{max} 266 m μ , ϵ 1,66 · 10⁴ (Methanol)

f) 4-Nitro-4'-amino-stilben

Darstellung erfolgt nach Calvin und Buckles⁷⁴⁾.

trans-Form: Rote Kristalle, Schmp. 238 °C.

Absorptionsspektrum: λ_{max} 402 m μ , ϵ 2,63 · 10⁴ (Benzol)

cis-Form: Darstellung erfolgt nach Calvin und Alter⁷⁵⁾. Rote Kristalle, Schmp. 100 °C.

Absorptionsspektrum: λ_{max} 382 m μ , ϵ 8,8 · 10³ (Benzol)

g) 4-Nitro-4'-dimethylamino-stilben

Darstellung erfolgt nach Pfeiffer⁷³⁾.

trans-Form: Rote Blättchen, Schmp. 250 - 251 °C.

$C_{16}H_{16}N_2O_2$ (268,3) Ber. C 71.62 H 6.01 N 10.44
Gef. C 72.06 H 6.15 N 10.06

Absorptionsspektrum: λ_{max} 420 m μ , ϵ $3,35 \cdot 10^4$ (Cyclohexan)

cis-Form: 1,5 g der trans-Form werden in 750 ml Benzol 50 Stunden in einer Tauchlampe mit einem Quecksilber-Hochdruckbrenner (Osram S 81) bei 40 °C bestrahlt. Ein vorgeschaltetes Natriumnitrit-Filter absorbiert alles Licht der Wellenlängen unterhalb 366 m μ . Die cis-trans-Trennung erfolgt durch Säulenchromatographie an entaktiviertem basischem Al_2O_3 . Die blaßrosa cis-Zone wird mit Äther eluiert und nach Abdestillieren des Äthers die cis-Form aus wenige Tropfen Benzol in der Kälte umkristallisiert. Ausbeute: 28 mg.

Rote blättrige Kristalle, Schmp. 104 °C.

$C_{16}H_{16}N_2O_2$ (268,3) Ber. N 10.44
Gef. N 10.98

Absorptionsspektrum: λ_{max} 403 m μ , ϵ $1,02 \cdot 10^4$ (Cyclohexan)

h) 3-Nitro-4'-dimethylamino-stilben

m-Nitrobenzylalkohol: Darstellung erfolgt nach Thorp⁷⁶⁾ durch Cannizarro-Reaktion des m-Nitrobenzaldehyd. Sdp₇ 166 °C, Schmp. 27 °C.

m-Nitrobenzylchlorid: Darstellung erfolgt nach Gabriel und Bergmann⁷⁷⁾, Sdp₈ 137 °C, Schmp. 46 - 47 °C.

m-Nitrobenzylcyanid: Darstellung erfolgt in Analogie zu⁷⁸⁾ durch Umsetzung des m-Nitrobenzylchlorids mit KCN in Dimethylsulfoxyd, Schmp. 63 °C.

m-Nitrophenyllessigsäure: Verseifung erfolgt mit konz. HCl. Farblose Nadeln aus Wasser, Schmp. 117 °C.

trans-Form: 0,9 g (5 mMol) m-Nitrophenyllessigsäure werden mit 0,75 g (5 mMol) p-Dimethylaminobenzaldehyd und 1 ml Piperidin gut gemischt und sofort in ein 100 °C heißes Ölbad eingesetzt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch 5 Stunden auf 180 - 190 °C erhitzt. Der erkaltete Ansatz wird in wenig Benzol aufgenommen und nach zwei Tagen die ausgeschiedenen Kristalle abgesaugt. Zur Reinigung wird an neutralem Aluminiumoxyd chromatographiert, mit CHCl_3 eluiert und schließlich aus Benzol umkristallisiert. Ausbeute: 0,35 g (38 % d.Th.). Rot-orange Blättchen, Schmp. 147 - 148 °C.

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$ (268,3) Ber. C 71.62 H 6.01 N 10.44
Gef. C 71.82 H 6.19 N 10.22

Absorptionsspektrum: λ_{max} 360 m μ , ϵ $3,35 \cdot 10^4$ (Cyclohexan)

cis-Form: 300 mg der trans-Form werden 20 Stunden in Benzol unter Stickstoffbegasung bestrahlt. Zur cis-trans-Trennung wird an entaktiviertem basischem Al_2O_3 chromatographiert. Dunkelrote schöne Kristalle, Schmp. 38 °C aus n-Hexan. Ausbeute: 55 mg.

Absorptionsspektrum: λ_{max} 330 m μ , ϵ $1,47 \cdot 10^4$ (Cyclohexan)

Die präparativen cis-trans-Trennungen werden im Dunkeln bzw. bei Rotlicht durchgeführt, da schon der UV-Anteil des Tageslichtes eine Photoisomerisierung bewirkt.

2. Apparatives und Meßmethodik zur Spektroskopie

a) Absorptionsmessung im UV- und sichtbaren Bereich

Die Messung der Elektronenbandenspektren erfolgte mit dem selbstregistrierenden Doppelstrahlgerät CARY 14 der Fa. Applied Physics Corporation, Monrovia, Californien.

Die photometrische Konzentrationsbestimmung im Verlauf der photochemischen cis-trans-Isomerisierung wurde mit dem Spektralphotometer PMQ II mit 100 - Punktautomatik

der Fa. Zeiss durchgeführt. Die Messungen erfolgten mit effektiven Bandbreiten, die noch keine Verfälschung der Absorptionskurven durch Streulicht erwarten lassen.

Die Bestimmung der Quantenausbeuten in Abhängigkeit von der Temperatur wurde in einem selbstkonstruierten temperierbaren Küvettenhalter durchgeführt, der anstelle des normalen Küvettenkastens im Spektralphotometer eingebaut wurde. Dieser Küvettenhalter war so konstruiert, daß die Küvetten um 90° aus dem Meßstrahlengang in den Belichtungsstrahlengang geschwenkt werden konnten, ohne sie aus der Temperiervorrichtung herauszunehmen.

b) Fluoreszenzmessung

Zur Messung der Fluoreszenzemission wurde das Spektralfluorometer mit zwei Monochromatoren 2 FM 4 C der Fa. Zeiss verwandt. Die Anregung erfolgte mit einer hochstabilisierten Xenonlampe LX 501 mit Filterküvette. Die Aussonderung der benutzten Spektrallinien aus dem Kontinuum der Xenonlampe erfolgte mit dem Erregermonochromator. Das Fluoreszenzlicht gelangt nach dem Passieren des Meßmonochromators durch ein Streulichtfilter zum Photomultiplier. Da die trans-Stilbene strahlungsempfindliche Substanzen sind, wurde die Schwingblende des Meßmonochromators aus dem Strahlengang entfernt.

Wegen der geringen Lichtintensität des Fluoreszenzlichtes ist eine Hochspannungsverstärkung des Signals notwendig. Dadurch macht sich das Springen des Lichtbogens im Anzeigerät bemerkbar. Der relative Fehler beträgt deswegen im Durchschnitt 1 %.

Die Fluoreszenzspektren wurden nach der Vergleichsstandard-Methode von Lippert²⁵⁾ gemessen. Als Fluoreszenzstandard wurden β -Naphthol ($2 \cdot 10^{-4}$ molar) in 0,02 n Standard-Acetatt-puffer für Stilben, Chininsulfat (10^{-3} molar in 0,1 n H_2SO_4) und 3-Aminophthalimid ($5 \cdot 10^{-4}$ molar in 0,1 n H_2SO_4) für 4-Nitro-4'-methoxy-stilben verwendet.

Bei der Konzentrationslöschung der Fluoreszenz bei Konzentrationen oberhalb 10^{-3} molar, bei denen das Erregerlicht vollständig in der Küvette absorbiert wird, wird das Fluoreszenzmaximum gegenüber dem absoluten Fluoreszenzmaximum wegen der teilweisen Reabsorption der emittierten Lichtquanten im Überlappungsgebiet von Absorptions- und Fluoreszenzspektrum nach Rot verschoben. Deshalb wurde hier im längerwelligen, jenseits vom Überlappungsbereich liegenden Teil des Fluoreszenzspektrum gemessen.

3. Messung der Quantenausbeuten

Thermische Reaktionen erster Ordnung werden durch die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bei gegebenen Reaktionsbedingungen ausreichend beschrieben. Dagegen ist die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante einer photochemischen Reaktion unter anderem von der Wellenlänge des Bestrahlungslichtes und von der Menge der absorbierten Lichtenergie abhängig. Als charakteristische Größe für photochemische Reaktionen wird deshalb nach einem Vorschlag von Einstein⁴⁾ die Quantenausbeute angegeben. Sie ist definiert als

$$Q = \frac{\text{Anzahl der in der Zeiteinheit umgesetzten Moleküle}}{\text{Anzahl der in der Zeiteinheit absorbierten Quanten}} \quad (1)$$

Nach Einstein's photochemischem Äquivalenzgesetz wird im Idealfall je ein Molekül pro absorbiertes Lichtquant umgesetzt, d.h. die Quantenausbeute ist gleich 1. Tatsächlich wird nur selten der Wert 1 erreicht.

Nach Hausser^{79), 80)} können photochemische Reaktionen, die nur ein Quant je umgesetztem Molekül benötigen, unter bestimmten Voraussetzungen als Reaktion erster Ordnung in Bezug auf die Belichtungszeit aufgefaßt werden. Diese Voraussetzungen sind:

- 1) Niedrige Gesamtabsorption des Umwandlungslichtes:
% Absorption bei Belichtung < 50 %, ($E < 0,3$)
- 2) Vollständige und gleichmäßige Ausleuchtung der Küvette.

Nach Schulte-Frohlinde¹²⁾ wird dann die Gleichung (1) durch

$$Q = \frac{N_L \cdot C_0 \cdot V \cdot k}{Li \cdot fa} \text{ erfüllt.} \quad (2)$$

N_L = Loschmidt'sche Zahl

C_0 = Ausgangskonzentration in Mol/l⁺)

V = Volumen der Meßküvette in l

k = Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Lichtumwandlung von der ersten Ordnung in Bezug auf die Zeit

Li = Zahl der Lichtquanten pro Zeiteinheit

fa = Prozent der Absorption des Lichtstromes.

a) Anzahl der in der Zeiteinheit umgesetzten Moleküle

Der Zähler der Gl. (2) kann mit Hilfe eines Spektralphotometers bestimmt werden. Voraussetzung ist, daß bei irgendeiner Wellenlänge die Extinktion der Ausgangs- und Endprodukte der photochemischen Reaktion verschieden sind.

C_0 , die Ausgangskonzentration, findet man durch Messen von $(E_0)_\lambda$ über die Beziehung:

$$C_0 = \left(\frac{E}{\epsilon}\right)_\lambda$$

Voraussetzung ist die Kenntnis des molaren Extinktionskoeffizienten ϵ der Ausgangsverbindung bei der Meßwellenlänge in dem benutzten Lösungsmittel.

k , die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante in sec^{-1} , wird in analoger Weise wie bei thermischen Reaktionen bestimmt. Dazu wird die Extinktion der Lösung in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit bei einer festen Wellenlänge gemessen. Die graphische Auswertung der Funktion $\lg(E_t - E_\infty) = f(t)$ liefert dann die Halbwertszeit bzw. die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante.

+) Bei allen in Abschn. B 1, 2, 3 und 4 gemessenen Quantenausbeuten beträgt die Konzentration - um die geforderte niedrige Gesamtabsorption einzuhalten - weniger als 10^{-5} Mol/l.

V, das Volumen der Meßküvette in cm^3 braucht in der verwendeten Meßordnung nicht bestimmt werden.

Die Messung des Lichtstromes erfolgt in Watt/cm^2 (Eichwert des Thermoelementes). So lange bei einer Schichtdicke von 10 mm gemessen wird, sind die Zahlenwerte für V und die Oberfläche der Stirnseite der Küvette dieselben und fallen somit aus Gl. (2) heraus.

Wird mit einer anderen Schichtdicke gemessen, ist aus den gleichen Gründen anstelle des Zahlenwertes von V in cm^3 nur der Wert der Schichtdicke in cm im Zähler Gl. (2) zu berücksichtigen.

b) Anzahl der in der Zeiteinheit absorbierten Quanten

Zur Berechnung des Nenners in Gl. (2) werden zwei Größen benötigt.

Der Faktor f_a , der den tatsächlichen von den Molekülen der untersuchten Verbindung absorbierten Anteil des gesamten Lichtstromes I_i beschreibt, ergibt sich aus der Extinktion der vermessenen Lösung bei der Belichtungswellenlänge $(E_o)_{\text{Bel.}}$ nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz:

$$f_a = 1,0 - 10^{-\frac{(E_o)_{\text{Bel.}}}{10}} = \frac{1}{10^{\frac{(E_o)_{\text{Bel.}}}{10}}}$$

Bei dem verwendeten Spektralphotometer MPQ II kann der Wert für die prozentuale Durchlässigkeit der Lösung auf einer Skala über der eigentlichen Extinktionsskala abgelesen werden. Dann gilt:

$$f_a = \frac{100\% \text{ Durchlässigkeit}}{100}$$

Der gesamte auf die Meßküvette fallende Lichtstrom I_i kann entweder aktinometrisch oder photoelektrisch mit einem Strahlungsthermoelement, Bolometer oder ähnlichem Meßinstrument gemessen werden.

(1) Aktinometrie

Die aktinometrische Methode hat den Vorteil geringen apparativen Aufwandes. Sie bietet die Möglichkeit bei einer Wellenlänge genaue relative Messungen durchzuführen. Ein wesentlicher Nachteil liegt darin, daß bisher keine Verbindungen mit genügend genau bestimmter Quantenausbeute bekannt sind. Außerdem wird in der Literatur die Quantenausbeute meist nur für eine Wellenlänge angegeben. Oft wird das verwendete Lösungsmittel nicht angegeben. Wie wichtig gerade das Lösungsmittel für die Quantenausbeute einer Substanz sein kann, zeigt diese Arbeit (Tabelle 3).

(2) Photoelektrische Methode

Photoelektrische Messungen erfordern einen relativ großen apparativen Aufwand. Dafür müssen aber die Nachteile der aktinometrischen Methode nicht in Kauf genommen werden.

Bolometer, die grundsätzlich für Lichtstrommessungen gut geeignet sind, werden nicht mit Eichschein geliefert. Das gleiche gilt für Photozellen und Photomultiplier, wobei die von ihnen unter Lichteinwirkung abgegebenen Ströme noch stark von der Wellenlänge des Lichtes abhängig und darüber hinaus auch zeitlich inkonstant sind.

Halbleiter-Strahlungselemente dagegen werden mit Eichschein geliefert. Der Eichwert ist von der Wellenlänge des Bestrahlungslichtes unabhängig und zeitlich konstant.

4. Berechnung der Quantenausbeuten

Unabhängig von der Art der Lichtstrommessung ist die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der photochemischen Reaktion für die Bestimmung der in der Zeiteinheit photochemisch umgesetzten Moleküle wichtig.

Die in Abschnitt D,3a bestimmte photochemische Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_s gilt für einseitig verlaufende photochemische Reaktionen, wie z.B. die Photolyse von Diazoketonen⁸²⁾ oder Diazoniumsalzen⁸³⁾.

Bei der photochemischen cis-trans-Isomerisierung muß jedoch die Gegenumwandlung berücksichtigt werden. Die Einstellung des durch Lichteinwirkung entstehenden cis-trans-Gleichgewichtes ist nicht mit dem thermischen Gleichgewicht identisch, sondern hängt von dem Verhältnis der Extinktionskoeffizienten der trans- und der cis-Form bei der Wellenlänge des eingestrahlteten Lichtes und von dem Verhältnis der Quantenausbeuten ab. Es gilt:

$$\frac{k_c}{k_t} = \frac{\% \text{ trans}}{\% \text{ cis}} = \frac{\epsilon_c \cdot Q_c}{\epsilon_t \cdot Q_t} \quad (3)$$

k_c = Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für die cis-trans-Isomerisierung

k_t = Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für die trans-cis-Isomerisierung

ϵ_c = molarer Extinktionskoeffizient der cis-Form

ϵ_t = molarer Extinktionskoeffizient der trans-Form.

Aus Gl. (3) leitet sich ab:

$$k_c = \frac{\% \text{ trans}}{\% \text{ cis}} \cdot k_t$$

mit $k_s = k_c + k_t$ gilt dann:

$$k_s = \frac{\% \text{ trans}}{\% \text{ cis}} \cdot k_t + k_t$$

$$k_s = k_t \cdot \left[1 + \frac{\% \text{ trans}}{\% \text{ cis}} \right]$$

$$\text{Also: } k_t = \frac{k_s}{1 + \frac{\% \text{ trans}}{\% \text{ cis}}} \quad \text{oder} \quad k_t = \frac{\% \text{ cis} \cdot k_s}{100}$$

Analog gilt für k_c :

$$k_c = k_s - k_t \quad \text{oder} \quad k_c = \frac{\% \text{ trans} \cdot k_s}{100}$$

a) Tangentenmethode

Ohne Berücksichtigung der Gegenumwandlung und ohne das photochemische Gleichgewicht zu messen kann man aus der aufgetragenen Extinktion-Zeit-Kurve, $E = f(t)$ das k_t bzw. k_c aus der Neigung der Tangente im Zeitpunkt $t = 0$ herausholen.

Dann gilt:

$$k_t = \frac{0,5}{t_{1/2} \text{ (Tangente)}}$$

Das k_s erhält man aus der gleichen Messung nach dem Gesetz der ersten Ordnung mit

$$k_s = \frac{\ln 2}{t_{1/2} \text{ (Gerade)}}$$

und somit auch k_c aus $k_c = k_s - k_t$, ohne die cis-Form zu vermessen.

Die Tangentenmethode liefert unsichere k-Werte und somit unsichere Q-Werte. Besonders wenn der photochemische Abfall gering ist, d.h. die $E = f(t)$ -Kurve sehr flach verläuft, ist die Konstruktion der Tangente an die Kurve äußerst willkürlich. Dies ist z.B. aus den von Yamashita²²⁾ angegebenen Quantenausbeuten der photochemischen cis-trans-Isomerisierung des Stilbens ersichtlich. Besonders seine cis \rightarrow trans-Quantenausbeute, wofür das photochemische cis-trans-Gleichgewicht ganz auf der cis-Seite liegt, differiert mit dem Wert von 0,04 gegenüber dem von Stegemeyer¹⁸⁾ und eigenen Werten (Tabelle 1) von 0,32 fast um den Faktor 10.

Die Tangentenmethode sollte allgemein nicht mehr angewendet werden. Nur bei den photochemischen cis-trans-Isomerisierungen, wo die thermische Instabilität der cis-Formen ihre Isolierung und die Bestimmung der molaren Extinktion nicht erlaubt, kann die Anwendung der Tangentenmethode eine Abschätzung der Quantenausbeuten ermöglichen.

b) Nach Schulte-Frohlinde

Hält man die angegebenen experimentellen Bedingungen für Gl. (2) ein, so erhält man aus der Steigung der Funktion $\log (E_t - E_\infty) = f(t)$ über die Halbwertzeit die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_s . Über die Messung von k_s gelangt jedoch ein systematischer Fehler in die Gleichung von Schulte-Frohlinde. k_s wird durch die Konzentrationsbestimmung mittels Extinktionsmessung bestimmt. Dabei wird vorausgesetzt, daß die Extinktion E und der Anteil des absorbierten Lichtstromes fa sich beide zeitlich linear ändern. Nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz ist das aber auch bei kleinen Extinktionen nicht der Fall. Das ergibt sich aus der Definition der Extinktion E zu $fa = a - 10^{-E}$.

Auch bei Einhaltung der angegebenen Reaktionsbedingungen, also bei Extinktionen unter 0,3 treten merkliche Abweichungen auf.

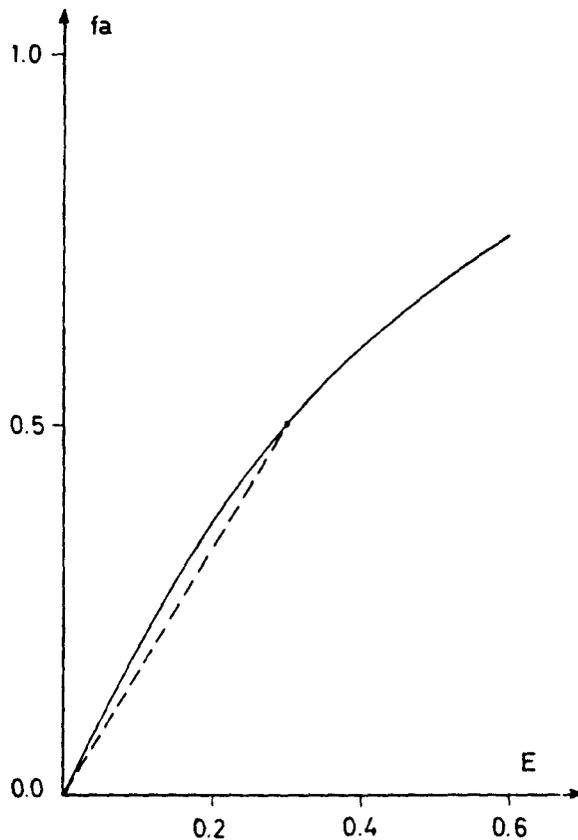


Abb. 20 ——— Funktion $fa(E)$
----- nach Gl. (2) berechneter Verlauf von fa bei Änderung von E .

Der Berechnung nach Gl. (2) liegt der gestrichelte Kurvenverlauf zugrunde. Die wirklichen Werte für f_a liegen aber jeweils auf der ausgezogenen Kurve, sind also abgesehen von E bei $t = 0$ immer höher als die für die Berechnung angenommenen Werte. Daher ist im Nenner der Gl. (2) die Zahl der in der Zeiteinheit absorbierten Quanten, nur zur Zeit $t = 0$ richtig. Infolge höherer Absorption während der Reaktion wird die aus dem gesamten Verlauf der Funktion $\log (E_t - E_\infty) = f(t)$ ermittelte Reaktionsgeschwindigkeit zu groß. Die nach Gl. (2) berechneten Quantenausbeuten sind deshalb immer etwas zu groß.

Eine mathematisch richtige Berechnungsmethode wurde von Zimmerman¹⁴⁾ angegeben. Aus den Differenzen der Berechnung nach Zimmerman und nach Schulte-Frohlinde ergibt sich eine Fehlerkurve. Die Korrekturfaktoren, mit denen die Gl. (2) dann multipliziert werden muß, sind stets kleiner als 1.

c) Nach Zimmerman

Die Quantenausbeute ist definiert als

$$Q = \frac{dN/dt}{f_a \cdot I_0}$$

$\frac{dN}{dt}$ = pro Zeiteinheit im Volumen V umgewandelte Moleküle
 $f_a \cdot I_0$ = im Volumen V absorbierter Quantenstrom.

Führt man anstelle der Teilchenzahl N den Molenbruch ein, so erhält man:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{Q \cdot f_a \cdot I_0}{N_L \cdot V \cdot C_0}$$

Um zu einem Ausdruck zu gelangen, der zu einer integrierbaren Form führt, wird mit $\epsilon \cdot d \cdot x$ erweitert.
 (ϵ = molarer, dekadischer Extinktionskoeffizient,
 d = Schichtdicke).

$$\frac{dx}{dt} = \frac{f_a}{\epsilon \cdot d \cdot x \cdot C_0} \cdot \frac{Q \cdot I_0 \cdot \epsilon \cdot d}{N_L \cdot V} \cdot x \quad (4)$$

Dann ist die Konzentrationsabnahme einer lichtempfindlichen Substanz bei monochromatischer Belichtung und unter Berücksichtigung des Lambert-Beer'schen Gesetzes durch

$$\frac{dx}{dt} = \frac{fa}{E} \cdot \frac{Q \cdot \epsilon \cdot d \cdot I_0}{N_L \cdot V} \cdot x \quad (5)$$

gegeben, wobei $E = \epsilon \cdot d \cdot C_0 \cdot x$ ist.

Um integrieren zu können, muß der molare Extinktionskoeffizient ϵ mit der Zahl 2,3026 multipliziert werden, damit man auf die Basis der natürlichen Logarithmen kommt.

Die Definition der Extinktion ist dann: $fa = 1 - e^{-E}$.

Bei der photochemischen cis-trans-Isomerisierung erreicht die Reaktion ein photochemisches Gleichgewicht, so daß die Gegenreaktion berücksichtigt werden muß:

$$\frac{dx_c}{dt} = \frac{fa}{E} \cdot \frac{I_0 \cdot d}{N_L \cdot V} \left[Q_t \cdot \epsilon_t (1 - x_c) - Q_c \cdot \epsilon_c \cdot x_c \right] \quad (6)$$

Im photochemischen Gleichgewicht bei $t = \infty$ wird $\frac{dx_c}{dt} = 0$.

Dann erhält man aus Gl. (6):

$$Q_t \cdot \epsilon_t \cdot x_{t(Gl)} = Q_c \cdot \epsilon_c \cdot x_{c(Gl)}$$

$$Q_c = \frac{Q_t \cdot \epsilon_t \cdot x_{t(Gl)}}{\epsilon_c \cdot x_{c(Gl)}} \quad \text{wird in Gl. (6)} \quad (6)$$

eingesetzt:

$$\frac{dx_c}{dt} = \frac{fa}{E} \cdot \frac{I_0 \cdot d}{N_L \cdot V} \cdot \frac{Q_t \cdot \epsilon_t}{x_{c(Gl)}} (x_{c(Gl)} - x_c) \quad (7)$$

Setzt man $F = \frac{E}{fa}$, so erhält man:

$$\frac{dx_c}{dt} = \frac{1}{F} \cdot \frac{I_0 \cdot d \cdot Q_t \cdot \epsilon_t}{N_L \cdot V \cdot x_{c(Gl)}} (x_{c(Gl)} - x_c)$$

und nach Substitution von $A = \frac{I_o \cdot d \cdot Q_t \cdot \epsilon_t}{N_L \cdot V \cdot x_{c(Gl)}}$

$$\text{und } Z = (x_{c(Gl)} - x_c)$$

und Trennung der Variablen erhält man den zu integrierenden Ausdruck

$$\psi_{(Z)} = \int_F \frac{dZ}{Z} = A \int dt \quad (8)$$

Setzt man $\psi_{(Z)} = - A \cdot t + \text{const}$,

so erhält man aus der linearen Funktion $\psi_{(Z)} = f(t)$ den Wert A und somit die einzige in ihm enthaltene Variable, nämlich Q_t .

Um die Funktion $\psi_{(Z)}$ zu ermitteln, konnten Zimmerman und Mitarbeiter¹⁴⁾ zeigen, daß die Funktion

$$F = \frac{E}{fa},$$

also die Änderung von fa mit der Extinktion, in folgender Reihe entwickeln kann:

$$F(E) = 1 + \frac{E}{2} + \frac{E^2}{12} - \frac{E^4}{720} \dots \quad (9)$$

Die Integration der linken Seite der Gl. (9) führt zu

$$\psi_{(Z)} = s \cdot \ln |Z| - r \cdot Z - u \cdot Z^2 = At + \text{const.}$$

und für den Übergang zum gebräuchlichen dekadischen Logarithmus der Extinktion mit Extinktionen von $0,2 < E < 2,0$:

$$\psi_{(Z)} = s \cdot \log |Z| - r \cdot Z - u \cdot Z^2 = At + \text{const.}$$

Da $E = \epsilon \cdot d \cdot c_o \cdot x$ ist, ergeben sich s, r und u zu:

$$s = 1 + \frac{c_o \cdot d}{2} \left[\epsilon_t + (\epsilon_c - \epsilon_t) x_{c(Gl)} \right] + \frac{c_o^2 \cdot d^2}{12} \left[\epsilon_t + (\epsilon_c - \epsilon_t) x_{c(Gl)} \right]^2$$

$$r = \frac{c_o \cdot d}{2} (\epsilon_c - \epsilon_t) + \frac{c_o^2 \cdot d^2}{6} \left[\epsilon_t (\epsilon_c - \epsilon_t) + (\epsilon_c - \epsilon_t)^2 x_{c(Gl)} \right]$$

$$u = \frac{c_0^2 \cdot d^2}{24} (\epsilon_c - \epsilon_t)^2$$

Die Faktoren s, r und u hängen von der Anfangskonzentration C_0 , der Schichtdicke d, von der molaren Extinktion der trans-Form ϵ_t und der cis-Form ϵ_c bei der Einstrahlungswellenlänge sowie von dem Molenbruch des photochemischen cis-trans-Gleichgewichtes $x_{c(Gl)}$ ab. Sie müssen für jeden Versuch berechnet werden.

Mit den Grenzen der Extinktion $0,2 < E < 2,0$ ist der Bereich umfaßt, der mit einem Spektralphotometer noch sinnvoll gemessen werden kann. Die Gleichung (9) kann hier also nach dem dritten Glied abgebrochen werden.

Die Konzentrationsabhängigkeit der Quantenausbeuten wurde nach dieser Methode errechnet.

Für kleine Extinktionen, also $0,02 < E < 0,2$, die die Voraussetzung für die Bestimmung der Quantenausbeuten nach Schulte-Frohlinde¹²⁾ sind, kann man die Reihe (9) schon nach dem zweiten Glied abbrechen.

Die Quantenausbeute ergibt sich dann zu:

$$Q_t = \frac{N_L \cdot x_{c(Gl)} \cdot A}{I_0 \cdot \epsilon_t}$$

Die cis \rightarrow trans-Quantenausbeute Q_c läßt sich über Gl. (3) berechnen.

Will man unabhängig von der trans \rightarrow cis-Quantenausbeute Q_c bestimmen, so dreht sich Gl. (7) genau um:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{1}{F} \cdot \frac{I_0 \cdot d \cdot Q_c \cdot \epsilon_c}{N_L \cdot v \cdot x_{t(Gl)}} (x_{t(Gl)} - x_t)$$

und ebenso die Funktion $\Psi(Z')$:

$$\Psi(Z') = s \cdot \log(Z') - r \cdot Z' + u \cdot Z'^2 = -At + \text{const.}$$

Mit:

$$s = 1 + \frac{d \cdot C_0}{2} \left[\epsilon_c + (\epsilon_t - \epsilon_c) x_t(G1) \right] + \frac{C_0^2 \cdot d^2}{12} \left[\epsilon_c + (\epsilon_t - \epsilon_c) x_t(G1) \right]$$

$$r = \frac{C_0 \cdot d}{2} (\epsilon_t - \epsilon_c) + \frac{C_0^2 \cdot d^2}{6} \left[\epsilon_c (\epsilon_t - \epsilon_c) + (\epsilon_t - \epsilon_c)^2 x_t(G1) \right]$$

$$u = \frac{C_0^2 \cdot d^2}{24} (\epsilon_t - \epsilon_c)^2$$

Die Berechnung der Quantenausbeuten nach Zimmerman ist umständlich und zeitraubend. Ohne Einbuße an Genauigkeit bedeutet die Berechnung nach Schulte-Frohlinde mit Korrekturfaktor eine wesentliche Zeitersparnis.

Dort, wo aus experimentellen Gründen keine niedrige Anfangskonzentration eingehalten werden kann, z.B. bei der Konzentrationsabhängigkeit der Quantenausbeuten, wurden die Experimente nach der Methode von Zimmerman ausgewertet.

Aus der Reproduzierbarkeit der Messungen ergab sich eine relative Genauigkeit der Quantenausbeuten von $\pm 5\%$. Die Genauigkeit des absoluten Wertes wird auf $\pm 10\%$ geschätzt.

5. Apparatives und Meßtechnik zur Photochemie

Abbildung 21 zeigt schematisch die zur Messung der Quantenausbeuten verwendete Apparatur. Sämtliche Einzelteile sind in reproduzierbarer Weise auf einer optischen Bank angebracht, um die Konstanz der geometrischen Abmessung zu gewährleisten.

Zur Abschirmung der intensiven UV-Strahlung der Quecksilberlampe nach außen dient ein Kasten. Der Innenraum ist durch eine Wand in zwei Teile geteilt. Im ersten Teil befindet sich der thermostatisierte Wasserfilter (Durchflußküvette) mit dem an die Trennwand angrenzenden Schieber; im zweiten Teil Lichtfilter, Meßküvette, Thermoelement und eine Photozelle zur Lichtstromkontrolle. Dieser Teil ist bei geschlossenem Schieber völlig dunkel. Er ist durch eine

seitliche Klapptür leicht zugänglich, sodaß die Meßküvette bequem ein- und herausgebracht werden kann. Der Kasten ist innen matt schwarz, um auch geringstes Streulicht zu absorbieren.

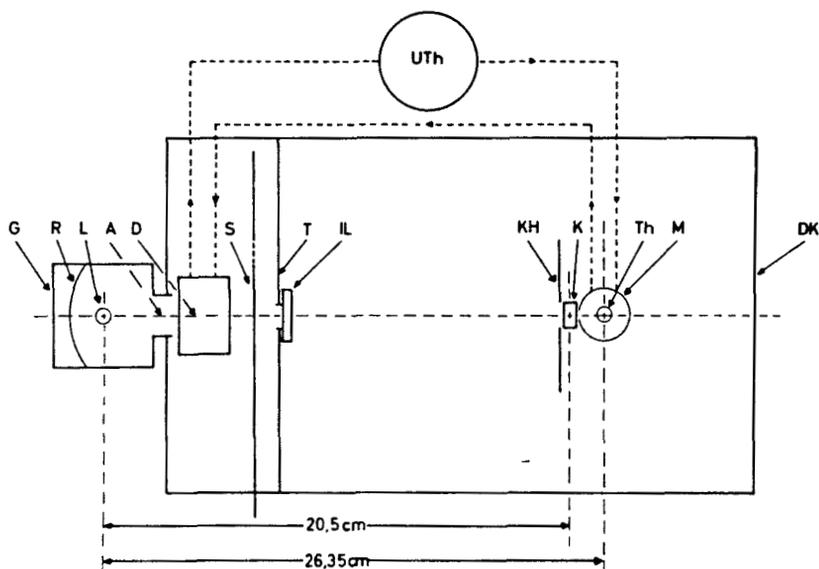


Abb. 21 Schemadarstellung der Apparatur zur Messung der Quantenausbeuten.

G = Lampengehäuse, R = Reflektor, L = Quecksilber-Hochdruckbrenner, A = Lichtaustrittsöffnung, D = Durchflußküvette, S = Schieber mit Spalt, T = Trennwand mit Spalt, IL = Interferenzfilter, KH = Kuvettenhalter mit Spalt, K = Meßküvette, Th = Thermoelement, M = temperierbarer Mantel zum Thermoelement, DK = Dunkelkammer.

a) Lichtquelle

Als Lichtquelle zur Auslösung der photochemischen Reaktionen dient ein Quecksilber-Hochdruckbrenner (Osram HBO 200), der mit einem Vorschaltgerät zur HBO 200, Typ UH 200f - 1b der Fa. Siemens betrieben wird. Die Quecksilberlampe ist in einem Metallgehäuse mit einer Oberfläche von ca. 3200 cm^2 eingebaut. Dadurch wird eine ausreichende Kühlung und eine konstante Lichtleistung erzielt.

b) Stabilisierung der Lichtquelle

Um eine möglichst konstante Lichtleistung zu erreichen, wird der Quecksilber-Brenner über einen Wechselspannungs-Stabilisator WS-6 der Fa. Wendel und Goltermann (Reutlingen) mit Strom versorgt. Die Stabilisierung der effektiven Ausgangsspannung beträgt $\pm 0,1 \%$, wenn die Eingangsspannung von 220 V unter 11 % Schwankung bleibt.

Die kleinen Schwankungen der Lampenleistung, die durch das ständige Springen des Lichtbogens verursacht werden, mitteln sich über die Meßzeit heraus.

c) Filter

Zur Isolierung der einzelnen Quecksilberlinien (313, 366, 405/8 und 436 m μ) aus dem Emissionsspektrum der HBO 200 werden Interferenzfilter P1L der Fa. Schott und Gen. benutzt. Die spektrale Reinheit der Strahlung wird durch Messen der Durchlässigkeitskurven der Filter geprüft. Der Vergleich der Durchlässigkeitskurven mit dem Emissionsspektrum der Quecksilberlampe (nach Angaben der Fa. Osram) zeigt, daß die Aussonderung von monochromatischem Licht mehr als 99 % beträgt. Demnach liegt der Anteil des nicht absorbierten Lichtes der benachbarten Quecksilber Emissionslinien unter 0,1 %.

d) Absorption der Wärmestrahlung

Zwischen Lampe und Interferenzfilter befindet sich ein thermostatisiertes Wasserfilter von 7 cm Schichtdicke, das in einer Art Durchflußküvette über einen Thermostaten der Fa. Lauda mit destilliertem Wasser bei Zimmertemperatur durchspült wird. Die Scheiben der zerlegbaren Küvette sind aus planparallelen Quarzplatten.

e) Küvetten

Als Meßgefäße dienen allseitig optisch bearbeitete Quarzküvetten der Fa. Hellma mit einer Grundfläche von

10 x 20 mm. Das Verhältnis der beiden Längsachsen von 2 : 1 wurde gewählt, um den der Methode nach Schulte-Frohlinde (Abschnitt D,4 b) anhaftenden systematischen Fehler zu verringern. Die Belichtung erfolgt durch die 10 mm Schichtdicke, die Extinktion wird durch die 20 mm dicke Schicht gemessen. Auf diese Weise ist es möglich, Lösungen sehr geringer Absorption - bezogen auf die Belichtungsschichtdicke - zu messen.

Für die spektralphotometrische Messung von konzentrierten Lösungen muß die Schichtdicke verringert werden. Schichtdicken bis zu 1 mm können in normalen Quarzküvetten mit Stopfen durchgeführt werden. Für kleinere Schichtdicken dienen zwei ausgesuchte planparallele Quarzscheiben, die nach der IR-Technik mit verschiedenen dicken Distanzringen zu Küvetten zusammengesetzt werden. Wichtig ist, unbedingt planparallele Quarzscheiben zu verwenden, weil sonst das Absorptionsspektrum durch einen "Lachspiegeleffekt" verzerrt wird.

Bis zu einer Schichtdicke von 25 μ werden Distanzringe der Fa. Perkin-Elmer verwendet. Bis zur Schichtdicke von 5 μ lassen sich die Distanzringe noch gut aus Aluminiumfolien stanzen. Für Schichtdicken von 1-2 μ wird folgende Technik angewendet:⁺⁾

Auf einem elektropoliertem Kupferblech wird eine Goldschicht elektrolysiert, dessen Schichtdicke aus einer Eichkurve nach dem angelegten Strom vorbestimmt werden kann. Aus diesem Kupferblech werden dann die Distanzringe gestanzt. Mit Salpetersäure wird das stützende "Kupferkorsett" gelöst. Die so erhaltene Distanzscheibe aus Gold wird gut gespült und unter destilliertem Wasser auf die Quarzscheibe gezogen.

+) Herrn Dipl.-Chem. G. Rohde sei an dieser Stelle für Mitteilung und Unterweisung gedankt.

Die genaue Bestimmung der Schichtdicke kann einmal durch Auswiegen der Goldfolie, zum anderen durch eine radiochemische Dickenmessung erfolgen. Die Schichtdickenbestimmung in der leeren zusammengesetzten Küvette selber wird interferometrisch im infraroten Licht durchgeführt. Aus einer Eichkurve der Valenzschwingungsbande des α -Methylnaphthalins mit der verstellbaren Mikrometer-Küvette der Fa. Perkin-Elmer kann man schließlich die Schichtdicke der mit der Lösung gefüllten Küvette bestimmen.

Durch diese unabhängigen Methoden der Schichtdickenbestimmung können eventuelle Fehler, z.B. Falzen der Folie zwischen den Quarzscheiben, eliminiert werden.

Die molare Extinktion von konzentrierten Lösungen ließ sich zu $\pm 2\%$ genau bestimmen.

f) Lichtstrommessung

Zur Lichtstrommessung wird ein Halbleiterstrahlungs-Thermoelement, Typ D, nach Prof. Hase der Fa. Pyro-Werk (Hanover) verwendet; Eichwert: $1 \text{ mV} = 3,1 \text{ mW/cm}^2$. Die Ströme, die von diesem Thermoelement beim Belichten abgegeben werden, werden mit einem technischen Kompensator, Typ TK der Fa. Gebr. Ruhstrat (Göttingen) kompensiert. Als Nullinstrument dient ein Zernike-Spiegelgalvanometer, Typ A13 der Fa. Kipp und Zonen (Delft).

Die Hilfsspannung für den Kompensator wird einem 2 V Bleiakкумуляtor entnommen und gegen ein Weston-Normalelement, Typ NEK (Gebr. Ruhstrat) einreguliert. Hierbei wird ein Zeiger-Galvanometer, Typ ZNI (Gebr. Ruhstrat), als Nullinstrument verwendet.

Da die vom Thermoelement beim Belichten abgegebene Spannung W_{Th} viel kleiner ist als die am Kompensator zur Verfügung stehende, wird das Thermoelement in einer Potentiometerschaltung an die Meßklemmen W_x des Kompensators angeschlossen.

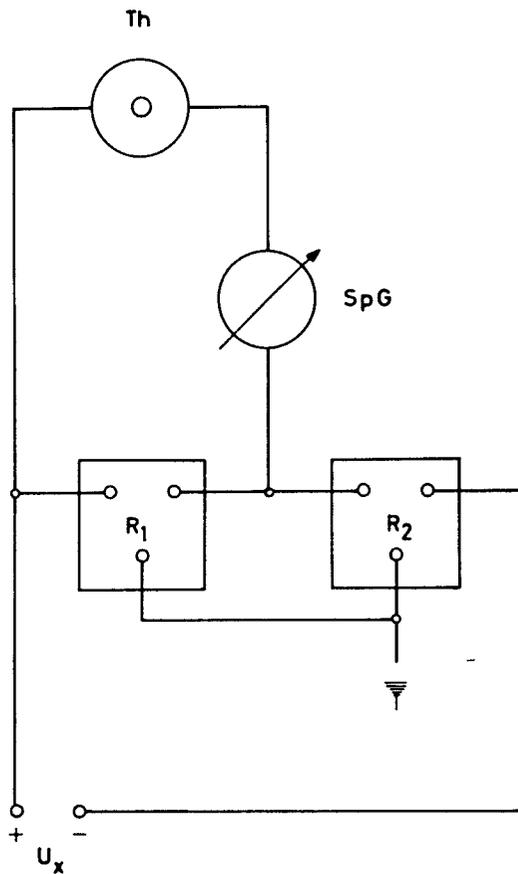


Abb. 22 Schema der Potentiometerschaltung des Thermo-
elementes.

Th = Thermoelement, SpG = Spiegelgalvanometer,

R₁ = Meßwiderstandsdekade 0 - 10 Ohm

R₂ = Meßwiderstandsdekade 10⁴ - 10⁵ Ohm.

Die Widerstände R₁ (0 - 10 Ohm) und R₂ (10⁴ - 10⁵ Ohm) in der Potentiometerschaltung sind Meßwiderstände (Manganin, geeicht bei 20 °C, Gebr. Ruhstrat). Bei Stromlosigkeit am Galvanometer gilt nach dem Ohm'schen Gesetz:

$$U_{Th} = U_x \cdot \frac{R_1}{R_1 + R_2} \quad (\text{für } R_1 \ll R_2)$$

In der verwendeten Meßanordnung konnten sämtliche Lichtströme mit der Widerstandseinstellung R₁ = 10 Ohm und R₂ = 10⁵ Ohm gemessen werden.

Dann gilt:

$$U_{Th} = U_x \cdot \frac{10}{10^5} = U_x \cdot 10^{-4} \quad (V)$$

Der Innenwiderstand des Galvanometers beträgt 30 Ohm. Mit Hilfe eines magnetischen Nebenschlusses kann im Bereich von 1 - 50 Ohm Außenwiderstand kritische Dämpfung erreicht werden. Mit $R_1 = 10$ Ohm liegt der Außenwiderstand im Stromkreis des Galvanometers in diesem Bereich.

Da Strahlungsthermoelemente der verwendeten Bauart außerordentlich temperaturempfindlich sind, verursachen sie schon bei einigen zehntel Graden Temperaturschwankung ein Wandern des Galvanometer-Nullpunktes. Um diesen Effekt zu vermeiden, wird das Thermoelement in einem temperierbaren Messingmantel eingebaut, der von demselben Thermostaten versorgt wird, wie die Durchflußküvette zur Absorption der Wärmestrahlung.

Die Innenwände des temperierbaren Messingmantels sind mit Ruß geschwärzt, um Fehler durch Lichtreflektion zu vermeiden.

g) Kontrolle des Lichtstromes während der Messung

Die eigentliche Lichtstrommessung wird vor und nach einer Messung durch die Vergleichsküvette vorgenommen. Während der Messung wird ein Lichtbündel aus dem Strahlengang geblendet und über eine Photozelle, Typ 90 AG der Fa. Valvo, und einen Schreiber beobachtet, daß die Quecksilberlampe mit konstanter Leistung brennt.

h) Entfernungsfaktor

Die Lichtintensität einer punktförmigen Lichtquelle nimmt mit dem Quadrat der Entfernung ab. Um unabhängig von der Entfernung der Lichtquelle zu sein, muß man mit parallelem Licht arbeiten. Dies erfordert entweder eine starke Ausblendung des Strahlenbündels - wodurch die Gesamtintensität

stark herabgesetzt wird - oder aber das Sammeln des Lichtes durch einen Quarzkondensator.

Die Verwendung von streng parallelem Licht bringt jedoch die Gefahr einer ungleichmäßigen Ausleuchtung der Küvette mit sich. Die gleichmäßige Ausleuchtung der Küvette ist jedoch Bedingung für die Bestimmung der Quantenausbeuten nach Schulte-Frohlinde (Abschnitt D 3). Deshalb muß bei nicht parallelem Licht der Lichtstrom immer genau am Ort der Meßküvette gemessen werden. Dies ist jedoch in der verwendeten Meßanordnung nicht möglich, weil hinter der Vergleichsküvette mit dem Lösungsmittel gemessen wird, um die Absorption der Küvette und des Lösungsmittels zu berücksichtigen.

Richtige Lichtströme werden aber auch dann gemessen, wenn das Thermoelement in einer bekannten Entfernung hinter der Meßzelle angeordnet wird. Dann muß bei der Auswertung ein Entfernungsfaktor berücksichtigt werden, der den Lichtstrom auf den Wert korrigiert, der am Ort der Meßküvette gemessen werden würde.

Die Entfernung vom Zentrum der Hg-Lampe bis zur Mitte der Küvette (d_K) beträgt 20,5 cm, die Entfernung bis zum Thermoelement (d_{Th}) 26,35 cm.

Für den Entfernungsfaktor (f_E) ergibt sich rechnerisch:

$$f_E = \frac{(d_{Th})^2}{(d_K)^2} = \frac{694}{420} = 1,65$$

Experimentell erhält man den gleichen Wert, wenn der Lichtstrom bei irgend einer Wellenlänge am Ort der Meßküvette und am Ort des Thermoelementes gemessen wird (Mittel aus 5 Messungen):

$$f_E = \frac{Li_K}{Li_{Th}} = \frac{1,155 \cdot 10^{-4}}{0,7 \cdot 10^{-4}} \quad v = 1,65$$

6. Kontrolle der Lichtstromeichung

Der Eichwert des Thermoelementes, der Entfernungsfaktor und die Fehlerkorrektur nach der Methode von Schulte-Frohlinde wurden durch Nachmessen bekannter Quantenausbeuten kontrolliert.

- 1) Photochemische trans \rightarrow cis-Isomerisierung von Azobenzol in Isooctan bei Belichtung mit der Hg-Linie 313 m μ .

Zimmerman¹⁴⁾ gibt eine Quantenausbeute von 0,1 an. In der geschilderten Meßanordnung wird ebenfalls der Wert 0,1 gemessen. Dabei werden die für die Berechnung erforderlichen molaren Extinktionen der trans- und cis-Form aus der Literatur entnommen.

- 2) Photolyse von p-Dimethylaminobenzol-diazonium-tetrafluoroborat in 0,1 n HCl bei Belichtung mit der Hg-Linie 366 m μ .

In der geschilderten Meßanordnung wird eine Quantenausbeute von 0,44 gemessen. Derselbe Wert wird von Blume⁸²⁾ angegeben. Wetzschewald⁸³⁾ gibt für das Zinkchlorid-Doppelsalz derselben Verbindung den Wert 0,4 an.

Z u s a m m e n f a s s u n g

1. Es werden folgende drei neue Stilbenderivate synthetisiert:

4-Nitro-3'-methoxy-stilben, 3-Nitro-3'-methoxy-stilben und 3-Nitro-4'-dimethylaminostilben.

Folgende neue cis-Verbindungen werden durch präparative photochemische cis-trans-Isomerisierung mit säulenchromatographischer Trennung dargestellt:

cis-4,4'-Dinitro-stilben, cis-4-Nitro-3'-methoxy-stilben, cis-3-Nitro-3'-methoxy-stilben, cis-4-Nitro-4'-dimethylamino-stilben und cis-3-Nitro-4'-dimethylamino-stilben.

2. Die Quantenausbeuten der trans → cis- und cis → trans-Isomerisierung von Stilben und sieben substituierten Stilbenen werden in verschiedenen polaren Lösungsmitteln gemessen.
3. Die cis-trans-Quantenausbeuten werden in Abhängigkeit von der Wellenlänge des eingestrahltten Lichtes, der Viskosität und der Temperatur gemessen.
4. Die Quantenausbeuten der cis-trans-Isomerisierung von 4-Nitro-4'-methoxy-stilben und 4-Nitro-3'-methoxy-stilben werden in Abhängigkeit von der Konzentration im Bereich von 10^{-5} bis 1 Mol/l gemessen.

Bei Konzentrationen über 10^{-1} Mol/l nimmt die trans → cis-Quantenausbeute stark ab und erreicht schließlich den Wert null. Die cis → trans-Quantenausbeuten steigen mit wachsendem trans-Gehalt der Lösung an, so daß schließlich Werte größer als eins erreicht werden.

5. Die Konzentrations- und Fremdlöschung der Fluoreszenz des trans-4-Nitro-4'-methoxy-stilbens wird gemessen.

6. Aus sechs voneinander unabhängigen Kriterien wird auf eine kurze Lebensdauer der angeregten cis-Singulett-Zustände der Stilbene geschlossen. Als Ursache der kurzen Lebensdauer wird ein aktivierter $S_1 \rightarrow T$ -Übergang angenommen.

7. Der Verlauf der photochemischen cis-trans-Isomerisierung der Stilbene wird diskutiert und eine Isomerisierung über einen Triplett-Zustand mit Potentialminimum bei einem Verdrillungswinkel von 90° angenommen.

8. Für die Konzentrationsabhängigkeit der cis-trans-Quantenausbeuten wird ein Reaktionsschema aufgestellt und überprüft. Zur Deutung der Ergebnisse wird die Bildung eines kurzlebigen Zwischenproduktes gefordert, das die Eigenschaft besitzt, katalytische cis \rightarrow trans-Isomerisierung hervorzurufen.

Vorstellungen über die Natur des Zwischenproduktes werden aufgezeichnet.

F. L i t e r a t u r v e r z e i c h n i s
=====

- 1) R. Stoermer,
Ber.dtsch.chem.Ges. 42, 4865 (1909)
- 2) R. Stoermer,
Ber.dtsch.chem.Ges. 47, 1786 (1914)
- 3) E. Warburg,
Sitzber.preuß.Akad.Wiss. 33, 960 (1919)
- 4) A. Einstein,
Ann.Phys. 17, 132 (1905)
- 5) A.R. Olson,
Trans.Faraday Soc. 27, 69 (1931)
- 6) A.R. Olson und F.L. Hudson,
J.Amer.chem.Soc. 55, 1410 (1933)
- 7) G.N. Lewis, T.T. Magel und D. Lipkin,
J.Amer.chem.Soc. 62, 2973 (1940)
- 8) T. Förster,
Z.Elektrochem., Ber.Bunsenges.physik.Chem. 56,
716 (1952)
- 9) E. Hückel,
Z.Physik 60, 423 (1930)
- 10) R.S. Mulliken,
Phys.Reviews 41, 751 (1932)
- 11) P.P. Birnbaum und D.W.G. Style,
Trans Faraday soc. 50, 1192 (1954)
- 12) D. Schulte-Frohlinde,
Liebigs Ann.Chem. 615, 114 (1958)

- 13) R.H. Dyck und D.S. McClure,
J.chem.Physics 36, 2326 (1952)
- 14) G. Zimmerman, L. Chow und W. Paik,
J.Amer.chem.Soc. 80, 3528 (1958)
- 15) E. Fischer,
J.Amer.chem.Soc. 82, 3249 (1960)
- 16) S. Malkin und E. Fischer,
J.physic.Chem. 66, 2482 (1962)
- 17) H. Stegemeyer,
Z.Naturforsch. 16a, 634 (1961)
- 18) H. Stegemeyer,
J.physic.Chem. 66, 2555 (1962)
- 19) D. Schulte-Frohlinde, H. Blume und H. Güsten,
J.physic.Chem. 66, 2486 (1962);
"International Symposium on Reversible Photochemical
Processes" Durham, North Carolina, April 1962
- 20) A. Smakula,
Z.physik.Chem. B 25, 90 (1934)
- 21) I. Hausser,
Naturwissenschaften 36, 315 (1949)
- 22) S. Yamashita,
Bull.chem.Soc.Japan 34, 490 (1961)
- 23) D. Schulte-Frohlinde und H. Güsten
vorgetragen auf dem Dechema-Arbeitsausschuß "Photo-
chemische Reaktionen", Frankfurt/M. Oktober 1963
- 24) T. Förster,
"Fluoreszenz organischer Verbindungen",
Vandenhoek und Ruprecht, Göttingen, 1951

- 25) E. Lippert, W. Nägele, I. Seibold-Blankenstein,
U. Staiger und W. Voss,
Z.anal.Chem. 170, 1 (1959)
- 26) H. Stegemeyer,
Dissertation, Hannover 1961
- 27) P.P. Shorygin und T.M. Ivanova,
Soviet.Physics "Doklady" 3, 764 (1958)
- 28) L. Crombie,
Quart.Reviews 2, 101 (1952)
- 29) E. Lippert,
Z.Elektrochem., Ber.Bunsenges.physik.Chem. 61,
962 (1957)
- 30) P. Pratesi,
Experientia, Suppl.II 1955, 194
- 31) F.S. Adrian,
J.Chem.Physics 28, 608 (1958)
- 32) H. Suzuki,
Bullchem.Soc. Japan 33, 379 (1960)
- 33) G. Rasch,
Z.physik.Chem. (Leipzig) 219, 180 (1962)
- 34) G.M. Wyman,
Chem.Reviews 55, 625 (1955)
- 35) M.A. Mostozlavskii,
Zhur.Fiz.Khim. 34, 2405 (1960); C.A. 55, 7352 (1961)
- 36) D.F. Evans,
J.chem.Soc. (London) 1957, 1351

- 37) G.B. Kistiakowsky und W.R. Smith,
J.Amer.chem.Soc. 56, 638 (1934)
- 38) F.W.J. Taylor und A.R. Murray,
J.chem.Soc. (London) 1938, 2078
- 39) D.F. Evans,
J.chem.Soc. (London) 1960, 1735
- 40) G.S. Hammond, P.A. Leermakers und N.J. Turro,
J.Amer.chem.Soc. 83, 2396 (1961)
- 41) E.R. Kopecka, G.S. Hammond und P.A. Leermakers,
J.Amer.chem.Soc. 84, 1015 (1962)
- 42) G.S. Hammond und J. Saltiel,
J.Amer.chem.Soc. 84, 4983 (1962)
- 43) J. Saltiel und G.S. Hammond,
J.Amer.chem.Soc. 85, 2515, 2516 (1963)
- 44) S. Malkin,
Bull.Res.Council Israel, Sect.Chem.A, 11, 208 (1962)
- 45) W. Berends und J. Posthuma,
J.physic.Chem. 66, 2547 (1962)
- 46) R.M. Hochstrasser,
Can.J.Chem. 37, 1367 (1959)
- 47) R.B. Williams,
J.Amer.chem.Soc. 64, 1395 (1942)
- 48) G. Porter,
private Mitteilung an D. Schulte-Frohlinde
- 49) K. Breitschwerdt und A. Weller,
Z.physik.Chem. (Frankfurt/M) 20, 353 (1959)

- 50) G.N. Lewis und M. Kasha,
J.Amer.chem.Soc. 66, 2100 (1944)
- 51) M. Kasha,
Ann.Rev.physic.Chem. 7, 403 (1956)
- 52) M. Kasha,
Disc. Faraday Soc. 9, 14 (1950)
- 53) E. Fischer,
Privatmitteilung an D. Schulte-Frohlinde, 1963
- 54) E. Fischer,
weitere Privatmitteilung an D. Schulte-Frohlinde, 1963
- 55) B. Stevens und E. Hutton,
Nature 186, 1045 (1960)
- 56) T. Förster,
Pure appl.Chem. 4, 121 (1962)
- 57) T. Förster,
Pure appl.Chem. 7, 73 (1963)
- 58) J.B. Birks und L.G. Christophorou,
Nature 196, 33 (1962)
- 59) J.B. Birks und V.B. Aladekomo,
Photochem.Photobiol. 2, 415 (1963)
- 60) J.B. Birks und L.G. Christophorou,
Nature 197, 1064 (1963)
- 61) C.A. Parker und C.G. Hatchard,
Trans Faraday Soc. 59, 284 (1963)
- 62) G.O. Schenck und R. Steinmetz,
Bull.Soc.Chim.Belg. 71, 781 (1962)

- 63) G.O. Schenck und R. Wolgast,
Naturwissenschaften 48, 737 (1961)
- 64) G.O. Schenck und R. Wolgast,
Naturwissenschaften 49, 36 (1962)
- 65) J. Weiss und H. Fischgold,
Z.physik.Chem.Abt. B. 32, 135 (1936)
- 66) D. Schulte-Frohlinde,
Liebigs Ann.Chem. 612, 131 (1958)
- 67) H. Leonhardt und A. Weller,
Z.physik.Chem. (Frankfurt/M) 29, 277 (1961)
- 68) A.S. Cherkasov und T.M. Vember,
Optika y Spektroskopiia 7, 321 (1959); C 133, 16277 (1962)
- 69) T.M. Vember,
Dokl.Akad.Nauk. S.S.S.R. 147, 123 (1962);
C.A. 58, 747 (1963)
- 70) L. Lindquist,
Ark.Kemi 16, 79 (1960)
- 71) E. Lippert, W. Lüder, F. Moll, W. Nägele, H. Boos,
H. Prigge und I. Seibold-Blankenstein, Angew.
Chem. 73, 695 (1961)
- 72) P. Walden und K. Kernbaum,
Ber.dtsch.chem.Ges. 23, 1958 (1890)
- 73) P. Pfeiffer,
Ber.dtsch.chem.Ges. 48, 1777 (1916)
- 74) M. Calvin und R.E. Buckles,
J.Amer.Chem.Soc. 62, 3324 (1940)

- 75) M. Calvin und H.W. Alter,
J.chem.Physics 19, 765 (1951)
- 76) L. Thorp und E.A. Wildman,
J.Amer.chem.Soc. 37, 372 (1915)
- 77) S. Gabriel und O. Bergmann,
Ber.dtsch.chem.Ges. 16, 2064 (1883)
- 78) R.A. Smiley und C. Arnold,
J.org.Chemistry 25, 257 (1960)
- 79) K.H. Hausser,
Z.Naturforsch. 5a, 41 (1950)
- 80) I. Hausser, K.H. Hausser und U. Wegener,
Z.Naturforsch. 7b, 639 (1952)
- 81) W. Kirmse und L. Horner,
Liebig's Ann.Chem. 625, 34 (1959)
- 82) H. Blume,
Diplomarbeit, Heidelberg 1962
- 83) H.J. Wetschewald,
Dissertation, Aachen 1959

G. A n h a n g

a) Steady-state Ansatz für trans^+ aus der Photochemie

Aus der Konzentrationsabhängigkeit der trans-cis-Quantenausbeute des 4-Nitro-4'-methoxy-stilbens in 1-Methylnaphthalin in Verbindung mit dem aufgestellten Reaktionsschema (siehe Seite 97) ergibt sich für trans^+ :

$$\frac{d(\text{trans}^+)}{dt} = k_1 \left(\frac{d \text{Li}}{dt} \right) (\text{trans}) - k_3(\text{trans}^+) - k_5(\text{trans}^+) - k_7(\text{trans}^+) - k_9(\text{trans}^+) (\text{trans}) - k_{11}(\text{trans}^+) (\text{cis}) = 0$$

Es gilt: $k_3 + k_5 + k_7 = k_s$

$$k_1 \left(\frac{d \text{Li}}{dt} \right) (\text{trans}) = (\text{trans}^+) \left[k_s + k_9(\text{trans}) + k_{11}(\text{cis}) \right]$$

$$(\text{trans}^+) = \frac{k_1 \left(\frac{d \text{Li}}{dt} \right) (\text{trans})}{k_s + k_9(\text{trans}) + k_{11}(\text{trans})} \quad (1)$$

Der analoge Ansatz für cis^+ ergibt:

$$\frac{d(\text{cis}^+)}{dt} = k_2 \left(\frac{d \text{Li}}{dt} \right) (\text{cis}) - k_4(\text{cis}^+) - k_8(\text{cis}^+)$$

$$(\text{cis}^+) = \frac{k_2 \left(\frac{d \text{Li}}{dt} \right) (\text{cis})}{k_4 + k_8} \quad (2)$$

Für die Änderung von cis mit der Belichtungszeit ergibt sich

$$\frac{d(\text{cis})}{dt} = - k_2 \left(\frac{d \text{Li}}{dt} \right) (\text{cis}) + k_4(\text{cis}^+) - k_{11}(\text{trans}^+) (\text{cis}) + k_7(\text{trans}^+)$$

Beim Übergang zum photochemischen Gleichgewicht,

d.h. $\frac{d(\text{cis})}{dt} = 0$ und Einsetzen von (trans⁺) Gl. 1 und (cis⁺) Gl. 2 erhält man:

$$- k_2 \left(\frac{d \text{Li}}{dt} \right) (\text{cis}) + k_4 \frac{k_2 \left(\frac{d \text{Li}}{dt} \right) (\text{cis})}{k_4 + k_8} - \frac{k_1 \left(\frac{d \text{Li}}{dt} \right) (\text{trans})}{k_s + k_9(\text{trans}) + k_{11}(\text{cis})} \cdot \left[k_{11}(\text{cis}) - k_7 \right]$$

Der Lichtstrom fällt aus der Gleichung heraus, denn das photochemische Gleichgewicht ist unabhängig vom Lichtstrom.

$$- k_2(\text{cis}) + \frac{k_4}{k_4 + k_8} \cdot k_2(\text{cis}) - \frac{k_1(\text{trans})}{k_s + k_9(\text{trans}) + k_{11}(\text{cis})} \cdot \left[k_{11}(\text{cis}) - k_7 \right] \quad (3)$$

Aus der Definition der Quantenausbeute ergibt sich für die konzentrationsunabhängige Quantenausbeute Q_{c_0} :

$$Q_{c_0} = \frac{k_8}{k_4 + k_8}$$

eingesetzt in Gl. 3 und mit der Substitution der molaren Extinktion $k_1 = \epsilon_{tr}$ und $k_2 = \epsilon_c$ erhält man:

$$- Q_{c_0} \cdot \epsilon_c(\text{cis}) - \frac{\epsilon_{tr}(\text{trans}) \cdot k_{11}(\text{cis})}{k_s + k_9(\text{trans}) + k_{11}(\text{cis})} + \frac{\epsilon_{tr}(\text{trans}) \cdot k_7}{k_s + k_9(\text{trans}) + k_{11}(\text{cis})} \quad (4)$$

Von den vier Unbekannten kann k_7 noch substituiert werden. Es gilt:

$$Q_{tr_0} = \frac{k_7}{k_s} ; \quad k_7 = Q_{tr_0} \cdot k_s$$

eingesetzt in Gl. 4 und durch das ausgeklammerte $\epsilon_{tr}(\text{trans})$ dividiert erhält man:

$$-\frac{Q_{c_0}}{Q_{tr_0}} \cdot \frac{\epsilon_c}{\epsilon_{tr}} \cdot \frac{(\text{cis})}{(\text{trans})} - \frac{1}{Q_{c_0}} \cdot \frac{k_{11}(\text{cis})}{k_s + k_9(\text{trans}) + k_{11}(\text{cis})} + \frac{k_s}{k_s + k_9(\text{trans}) + k_{11}(\text{cis})} = 0$$

In dieser Endgleichung sind alle Konzentrationen die Konzentrationen am photochemischen Gleichgewicht. Mit dieser Gleichung kann das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_9/k_s und k_{11}/k_s berechnet werden.

b) Steady-state Ansatz für trans^+ aus der Fluoreszenz

Aus der Konzentrationslöschung der Fluoreszenz des 4-Nitro-4'-methoxy-stilben in 1-Methylnaphthalin ergibt sich nach dem aufgestellten Reaktionsschema für trans^+ :

$$\frac{d(\text{Fl})}{dt} = k_5(\text{trans}^+)$$

Mit der Substitution für trans^+ (Gl.1) erhält man:

$$\frac{d(\text{Fl})}{dt} = \frac{k_5 \left(\frac{d \text{Li}}{dt}\right) \cdot \epsilon_{tr}(\text{trans})}{k_s + k_9(\text{trans}) + k_{11}(\text{cis})}$$

Da $\frac{\text{Fl}}{\text{Li}} = Q_{\text{Fl}}$ die Fluoreszenzquantenausbeute ist, erhält man für zwei Fluoreszenzquantenausbeuten im Konzentrationsbereich der Fluoreszenzlöschung

$$\frac{Q_{\text{Fl}_1}}{Q_{\text{Fl}_2}} = \frac{k_5 \cdot \epsilon_{tr}(\text{trans}_1)}{k_s + k_9(\text{trans}) + k_{11}(\text{cis})} \cdot \frac{k_s + k_9(\text{trans}) + k_{11}(\text{cis})}{k_5 \cdot \epsilon_{tr} \cdot (\text{trans})}$$

$$\frac{Q_{Fl_1}}{Q_{Fl_2}} = \frac{(\text{trans}_1)}{(\text{trans}_2)} \cdot \frac{k_s + k_9(\text{trans}_2) + k_{11}(\text{cis}_2)}{k_s + k_9(\text{trans}_1) + k_{11}(\text{cis}_1)}$$

Da die Konzentration an cis bei der Messung der Fluoreszenzkonzentrationslöschung vernachlässigbar klein ist - es wird die reine trans-Form unter Totalabsorption bestrahlt und das photochemische Gleichgewicht liegt in diesem Konzentrationsbereich schon ganz auf der trans-Seite - kann $k_{11}(\text{cis})$ vernachlässigt werden.

Man erhält dann für die Halbwertslöschkonzentration:

$$\frac{Q_{Fl_1}}{Q_{Fl_2}} = \frac{1}{2} = \frac{(\text{trans}_1)}{(\text{trans}_2)} \cdot \frac{k_s + k_9(\text{trans}_2)}{k_s + k_9(\text{trans}_1)}$$

Aus dieser Gleichung läßt sich ebenfalls das Verhältnis von k_9/k_s unabhängig berechnen.

DRITTER TEIL

Die strahlenchemische cis-trans-Isomerisierung

1. E i n f ü h r u n g

Die Frage, ob eine direkte cis-trans-Isomerisierung durch energiereiche Strahlung erzielt werden kann, ist im Hinblick auf die gegenüber der Photochemie anders geartete Energieabsorption nicht ohne weiteres zu beantworten. Die wesentlichen Unterschiede bei der Energieabsorption in der Photo- und der Strahlenchemie sollen hier kurz skizziert werden, wobei die strahlenchemische Energieabsorption besonders für die in dieser Arbeit benutzten Photonen (Röntgenstrahlen und Co-60- γ -Quanten) betrachtet wird.

1. Energieabsorption in der Photo- und Strahlenchemie

Während in der Photochemie das π - oder σ -Elektronensystem eines organischen Moleküls in Lösung direkt durch selektive Einstrahlung in die Absorptionsbande angeregt wird, wird in der Strahlenchemie die Energie der Strahlung überwiegend vom Lösungsmittel absorbiert (1,2). Damit fehlt der Strahlenchemie ein charakteristischer Zug der Photochemie: die Selektivität bei der Einwirkung von Lichtquanten auf die Materie.

Die Absorption energiereicher Photonen (γ -Strahlen oder Röntgenstrahlen) in der Lösung ist ein komplexes Phänomen der physikalischen Wechselwirkung zwischen Strahlung und Materie. Je nach der Energie der Photonen können drei verschiedene Prozesse auftreten:

a) Photoeffekt

Photonen mit relativ geringer Energie werden durch die Lösungsmittelmoleküle absorbiert und Elektronen mit der kinetischen Energie $E_{\text{kin}} = hv - E$ emittiert, wobei E die Bindungsenergie des aus dem Lösungsmittelmolekül herausgeschlagenen Elektrons ist.

b) Compton-Effekt

Überschreitet die Photonenenergie 0,2 MeV, so treten die γ - oder Röntgenquanten mit den Elektronen der Atome in Wechselwirkung und verlieren einen Teil ihrer Energie. Dabei werden aus der Atomhülle Elektronen frei gemacht, die sog. Compton-Elektronen. Das γ -Quant ist auch nach dem Stoß vorhanden, ist aber energieärmer geworden.

c) Paarbildung

Haben die Photonen eine größere Energie als 1,02 MeV, so werden sie im Coulombschen Feld eines Atomkerns in Materie verwandelt, und zwar in ein Teilchenpaar, das aus einem Elektron und einem Positron besteht.

Alle drei Prozesse liefern bewegte Sekundärelektronen, die entlang ihres Weges durch die Lösung ihre Energie auf andere Moleküle des Lösungsmittels und des gelösten Stoffes übertragen. Die Elektronen verursachen beim Durchgang durch die Lösung Ionisation und Anregung. Die dabei entstehenden Radikale und elektronisch angeregten Moleküle können schon in der Spur der Elektronen reagieren, jedoch finden die Hauptumsetzungen (z.B. alle Folgereaktionen freier Radikale und elektronisch angeregter Moleküle) nach Auflösung der Spur durch Diffusion statt.

Nicht die relativ seltenen γ -Absorptionsstellen, sondern die "Spuren" der emittierten energiereichen Elektronen und ihre unmittelbare Umgebung sind also der eigentliche Ort der chemischen Umsetzung.

Bei den in dieser Arbeit benutzten Strahlenquellen (Röntgenröhre und Co-60- γ -Quelle) entstehen die Elektronen überwiegend durch den Photo- und den Compton-Effekt.

2. Möglichkeiten einer strahlenchemischen cis-trans-Isomerisierung

Die beim Durchgang der Compton-Elektronen durch die Lösung entstehenden Radikale und elektronisch angeregten Zustände

sollten beide zu einer cis-trans-Isomerisierung fähig sein, die sich in ihrem Mechanismus unterscheiden:

- a) katalytische cis-trans-Isomerisierung, z.B. durch strahlenchemisch erzeugte freie Radikale,
- b) cis-trans-Isomerisierung durch elektronische Anregung, wobei einmal Isomerisierung durch direkte Strahlenabsorption, zum anderen Isomerisierung durch Energieleitung zum isomeriefähigen Molekül möglich ist.

Lediglich durch Radikale ausgelöste strahlenchemische cis-trans-Isomerisierungen haben sich bisher mit einiger Sicherheit nachweisen lassen. Die Verhältnisse bei der Übertragung der strahlenchemisch erzeugten elektronischen Anregungsenergie sind trotz vieler Arbeiten noch weitgehend ungeklärt und zum Teil Gegenstand heftiger Diskussionen (siehe Abschnitt C 1).

Zum Zeitpunkt der Durchführung des vorliegenden Teiles dieser Arbeit waren in der Literatur nur wenige Hinweise für die Möglichkeit einer strahlenchemischen cis-trans-Isomerisierung bekannt. 1955 hatte Charlesby³⁾ bei der γ -Bestrahlung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen u.a. cis-trans-Isomerisierung beobachtet. Cis-Polybutadien wird in Gegenwart von Sensibilisatoren (organische Bromide, Diphenylsulfid) bei γ -Bestrahlung rasch zu der trans-Form isomerisiert^{4,5)}, eine Reaktion, die auch photochemisch ausgelöst werden kann⁶⁾. Diese Reaktion wird einwandfrei durch radiolytisch entstandene Br-Radikale ausgelöst. Ohne Sensibilisator beträgt der G-Wert⁺ der cis-trans-Isomerisierung 14,5⁷⁾, mit Sensibilisator über 1000⁵⁾. Hier soll die elektronische Anregungsenergie, die einmal in eine Doppelbindung lokalisiert ist, durch die Kette des cis-Polybutadien wandern und mehrere Doppelbindungen isomerisieren⁷⁾.

+) Unter dem von Burton vorgeschlagenen G-Wert versteht man die Anzahl Moleküle, die in einem System pro 100 eV absorbiertener Energie gebildet oder zerstört wird. Der G-Wert steht somit in Parallele zur Quantenausbeute, d.h. zum Verhältnis der Anzahl der an der Reaktion teilnehmenden Moleküle zu der Anzahl der absorbierten Quanten.

G-Wert = $\frac{\text{beteiligte Moleküle}}{100 \text{ eV}}$

100 eV

Erst in allerjüngster Zeit, nach Beendigung der eigenen Versuche, wurden in der Literatur einige Arbeiten zur Strahlenchemie der cis-trans-Isomerisierung publiziert.

H. Lück und R. Kohn⁸⁾ erzielten bei der Einwirkung von Elektronenstrahlen auf cis- und trans-Fettsäuren bei einer Dosis von 10 Mrad und höher cis-trans-Isomerisierung.

Howton⁹⁾ bestimmte den G-Wert der cis→trans-Isomerisierung der Ölsäure zu Elaidinsäure bei γ -Bestrahlung in alkalischer Lösung zu 0,1. Bei der γ -Bestrahlung von Malein- und Fumarsäure¹⁰⁾, sowie Citracon- und Mesaconsäure¹¹⁾ in wäßrigen Lösungen konnte keine cis-trans-Isomerisierung beobachtet werden.

Eine strahlenchemische cis-trans-Isomerisierung durch Übertragung elektronischer Anregungsenergie glauben Cundall und Griffiths^{12,13)} bei der γ -Radiolyse von benzolischen cis- und trans-Buten-(2)-Lösungen gefunden zu haben, eine Reaktion, die ebenfalls - neben anderen Reaktionen - in der Gasphase und in reiner flüssiger Phase erfolgt¹⁴⁾. Da durch negative Versuche mit zugesetzten Radikalfängern (Scavenger) ein radikalischer Mechanismus ausgeschlossen werden konnte, nehmen die Autoren die Übertragung der Triplett-Energie des Benzols auf das cis- und trans-Buten-(2) an. Die Argumentation der Autoren ist jedoch nicht stichhaltig.

3. Ausgangspunkt der Arbeit

Die eigenen Experimente zur strahlenchemischen cis-trans-Isomerisierung sollten vor allem klären, welche Rolle die elektronische Anregungsenergie in bestrahlten aromatischen Lösungsmitteln spielt. Aus ihrem Verhalten sollten Schlüsse auf den Mechanismus der strahlenchemischen cis-trans-Isomerisierung möglich sein.

B. M e ß e r g e b n i s s e

1. Direkte strahlenchemische cis-trans-Isomerisierung

Bestrahlt man eine verdünnte Lösung von trans- oder cis-4-Nitro-4'-methoxy-stilben ($c = 2,22 \cdot 10^{-5}$ Mol/l) in Toluol bei Anwesenheit von Luftsauerstoff mit Röntgenstrahlen (50 KV), so erhält man eine langsame Zerstörung der Substanz, erkennbar an der Kinetik 0. Ordnung und am UV-Spektrum.

Werden dagegen die gleichen Lösungen unter Begasung mit Reinstickstoff bestrahlt, so erhält man eine langsame cis-trans-Isomerisierung. Die Kinetik der Reaktion folgt der 1. Ordnung. Sowohl von der trans- wie von der cis-Verbindung ausgehend, erhält man ein Gleichgewicht mit einem trans : cis-Verhältnis von 44 : 56.

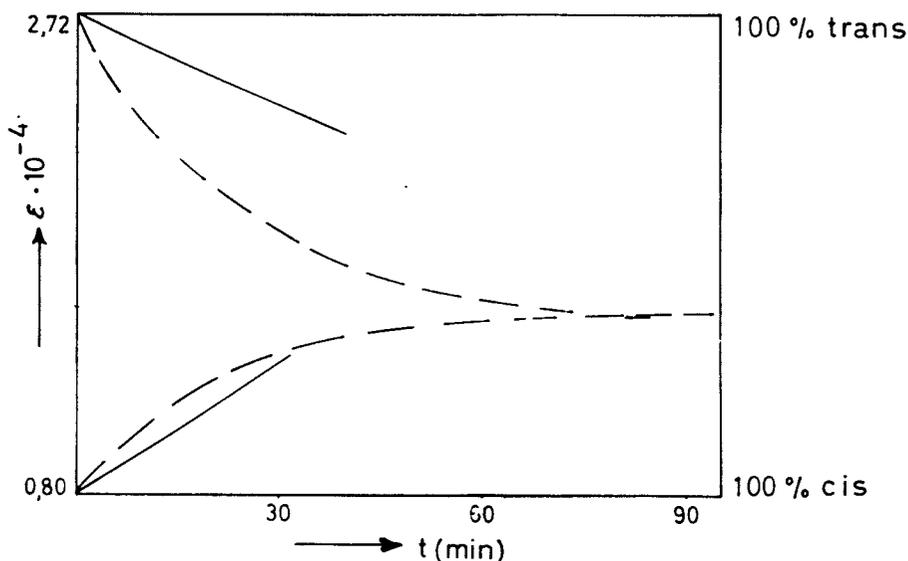


Abb. 1 Strahlenchemische cis-trans-Isomerisierung von 4-Nitro-4'-methoxy-stilben in Toluol ($c = 2,2 \cdot 10^{-5}$ Mol/l)
—— ohne Luftabschluß, ---- Begasung mit Reinstickstoff, Röntgenstrahlen (50 KV, 40 mA)

Für die trans → cis-Isomerisierung errechnet sich ein G-Wert von 0,095, für die cis → trans-Isomerisierung ein G-Wert von 0,085. Die G-Werte werden nach der

Reaktion 1. Ordnung ohne Korrektur für eine strahlenchemische Zersetzung berechnet.

2. Strahlenchemische cis-trans-Isomerisierung durch Energieübertragung¹⁵⁾

Eines der wichtigsten strahlenchemischen Beispiele für die Übertragung elektronischer Anregungsenergie in Lösung sind flüssige organische Szintillatoren.

Bestrahlt man die Lösung des trans- oder cis-4-Nitro-4'-methoxy-stilbens in Toluol in Anwesenheit eines Szintillators, z.B. p-Terphenyl, mit Röntgenstrahlen oder Co-60- γ -Quanten, so erfolgt eine rasche cis-trans-Isomerisierung, wobei sich von der trans- und der cis-Verbindung ausgehend das gleiche cis : trans-Verhältnis einstellt. Dabei erfolgt die cis-trans-Isomerisierung schneller, wenn die Lösungen während der Bestrahlung mit Reinstickstoff begast werden.

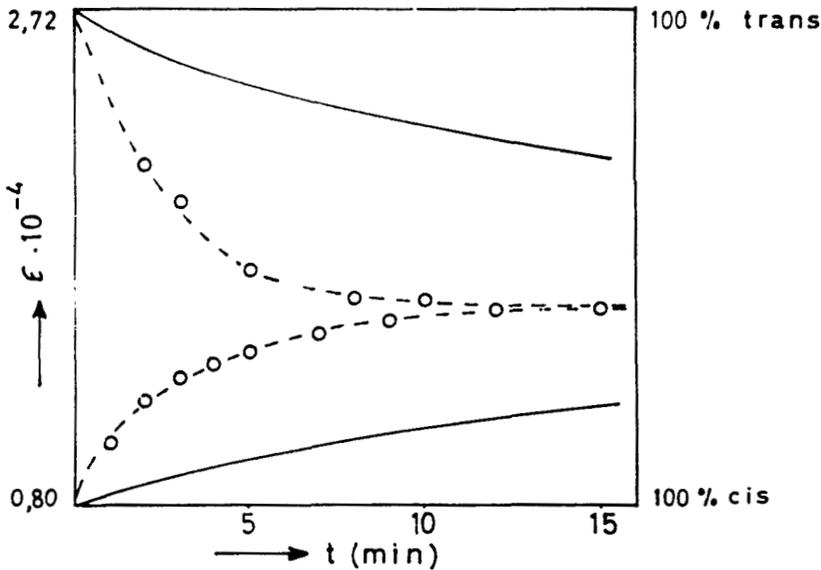


Abb. 2 Strahlenchemische cis-trans-Isomerisierung von 4-Nitro-4'-methoxy-stilben in Toluol ($c = 2,2 \cdot 10^{-5}$ Mol/l) durch Energieübertragung.

Röntgenstrahlen (50 KV, 40 mA)

Szintillator: Terphenyl (4 g/l). Begasung mit Reinstickstoff.

----- cis-trans-Isomerisierung durch Energieübertragung

———— direkte strahlenchemische cis-trans-Isomerisierung

Zum Vergleich sind die beiden Kurven der direkten strahlenchemischen cis-trans-Isomerisierung nochmals eingezeichnet.

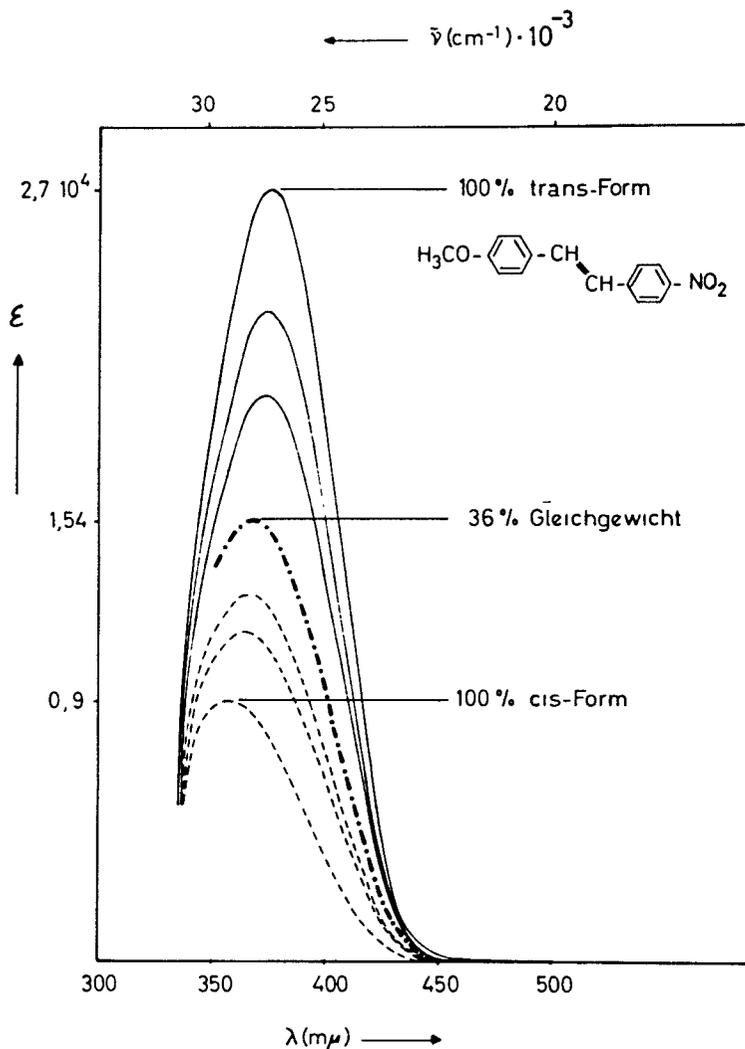


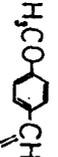
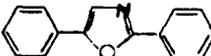
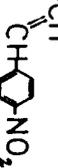
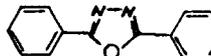
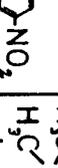
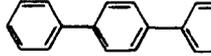
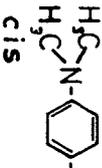
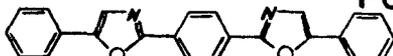
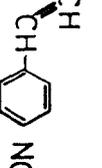
Abb. 3 Spektren der strahlenchemischen cis-trans-Isomerisierung durch Energieübertragung nach verschiedenen Bestrahlungszeiten (-.-.-.- strahlenchemischen Gleichgewicht)

Der G-Wert für die trans → cis- wie für die cis → trans-Isomerisierung beträgt 0,24.

In Tabelle 1 sind die G-Werte für die trans-cis-Isomerisierung von 4-Nitro-4'-methoxy-stilben und für die cis → trans-Isomerisierung von 4-Nitro-4'-dimethylamino-stilben in Toluol mit verschiedenen Szintillatoren zusammengestellt.

Tabelle 1

G-Werte für die strahlenchemische trans → cis-Isomerisierung durch Energieübertragung verschiedener Szintillatoren in Toluol. Röntgenstrahlung (50 KV, 40 mA) unter Sauerstoffausschluß.

Nr.	Szintillator	c(g/l)	$\tilde{\lambda}$ (m μ)	Stilben	G-Wert
1		4.0	360	trans 	0,24
2	 PPO	4.0	394		0,18
3	 PBD	4.0	388		0,19
4	 +	4.0	444	cis 	0,33
	 POPOP	0.5			
5	PBD +	4.0	444		0,31
	POPOP	0.5			
6		4.0	360		0,13

In der vierten Spalte der Tabelle 1 sind die mittleren emittierten Wellenlängen der Fluoreszenz der einzelnen Szintillatoren aufgeführt. Um eine wirksame Energieübertragung zu erzielen, muß das Absorptionsspektrum des eingesetzten Stilbens das Fluoreszenzspektrum des Szintillators möglichst vollständig überlappen. Das trans-4-Nitro-4'-methoxy-stilben hat in Toluol ein Absorptionsmaximum von 375 m μ , überdeckt also die Fluoreszenz der Primärszintillatoren p-Terphenyl, 2,5-Diphenyloxazol (PPO) und 2-Phenyl-5-(4-biphenyl)-oxadiazol (PBD) sehr gut.

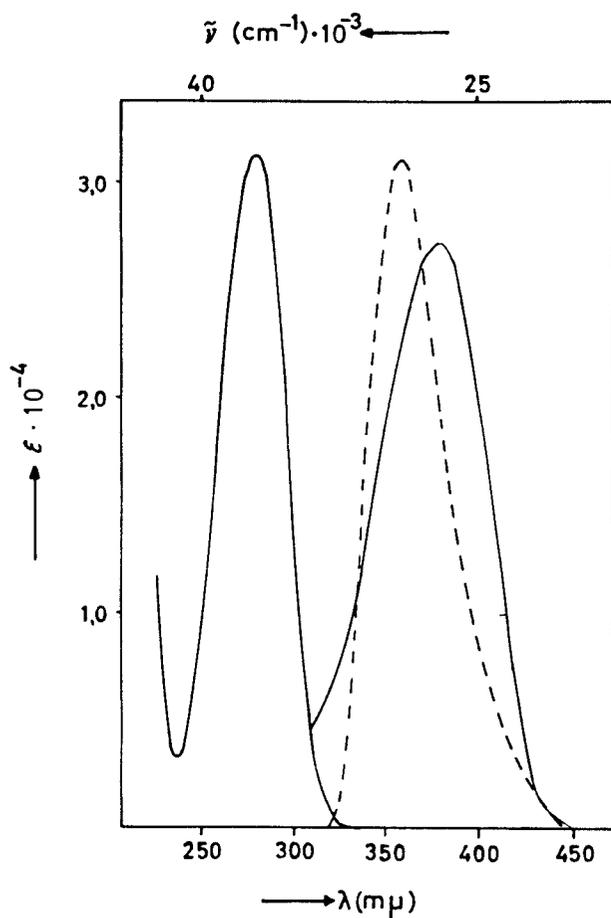


Abb. 4 Absorption- und Fluoreszenzspektrum des p-Terphenyls mit dem überlagerten Absorptionsspektrum von 4-Nitro-4'-methoxy-stilben in Toluol.
 ($c = 3,3 \cdot 10^{-5}$ Mol/l)
 - - - - - Fluoreszenzspektrum des Terphenyls.
 Das Absorptionsspektrum des Terphenyls ist in Cyclohexan aufgenommen.

Um einen hohen G-Wert für die cis-trans-Isomerisierung zu erreichen, sollte die Quantenausbeute für die trans \rightarrow cis- bzw. cis \rightarrow trans-Isomerisierung des eingesetzten Stilbens hoch sein. Bei kleinen Quantenausbeuten werden die benötigten Strahlendosen zu hoch und die Zerstörung des eingesetzten Stilbens durch strahlenchemische Prozesse fällt ins Gewicht. Deshalb ist das 3-Nitro-4'-dimethylamino-stilben mit seinem günstigen Absorptionsmaximum (365 m μ), aber kleiner Quantenausbeute (0,025) für die Energieübertragungsversuche ungeeignet.

Enthält die Lösung noch einen zweiten Szintillator, einen Sekundärszintillator, so muß für eine günstige Überlappung von Fluoreszenz des Sekundärszintillators, z.B. 1,4-Bis-(2-phenyl-oxazolyl)-benzol (POPOP) und Absorption des Stilbens das längerwellig absorbierende 4-Nitro-4'-dimethyl-amino-stilben gewählt werden. Da die trans \rightarrow cis-Quantenausbeute sehr klein ist (siehe Teil II), wurde hier die cis \rightarrow trans-Isomerisierung gemessen. Die cis \rightarrow trans-Quantenausbeute beträgt 0,40.

C. D i s k u s s i o n
=====

1. Energieübertragung vom Lösungsmittel zum Primärszintillator

Aus den Fluoreszenzuntersuchungen flüssiger organischer Szintillatoren muß geschlossen werden, daß Energieübertragungsprozesse für die Überführung der vom Lösungsmittel aufgenommenen Strahlungsenergie zu dem in dem Lösungsmittel gelösten Stoffen verantwortlich sind. Ohne die Annahme einer Energieübertragung ist der Szintillationsprozeß bei flüssigen organischen Szintillatoren gar nicht zu deuten, da die hier erzielbaren Lichtausbeuten weitaus höher sind, als es bei nur primärer Anregung der in geringerer Konzentration vorliegenden Szintillatormolekülen möglich wäre.

Das ausgedehnte Studium der organischen Szintillatoren^{16,17,18,19)} hat gezeigt, daß die Szintillation⁺) das letzte Glied in einer Reihe aufeinander folgender Prozesse ist, die von der ionisierenden Strahlung ausgelöst werden.

Da eine Energieübertragung nur bei solchen Lösungsmitteln erfolgt, die in reinem Zustand selber Fluoreszenzvermögen besitzen (aromatische Kohlenwasserstoffe), liegt es nahe, anzunehmen, daß die Übertragung der Anregungsenergie vom Lösungsmittel auf die gelösten Szintillatormoleküle durch die Reabsorption der Lösungsmittelfluoreszenz erfolgt. In den meisten Fällen ist jedoch die Quantenausbeute viel zu gering, um die Energieübertragung allein auf die Reabsorption dieser Fluoreszenz zurückzuführen.

+) Szintillation ist die Fluoreszenz eines Stoffes, die durch Anregung mit ionisierender Strahlung entsteht.

- a) Kallmann und Furst^{20,21,22)} nehmen daher an, daß die vom Lösungsmittel absorbierte Anregungsenergie zunächst von Lösungsmittelmolekül zu Lösungsmittelmolekül während eines Stoßes und schließlich auf die gelösten fluoreszenzfähigen Szintillatormoleküle übertragen wird.
- b) Birks²³⁾ und Birks und Cameron²⁴⁾ stellen dagegen die Hypothese auf, daß auch höhere Anregungszustände der organischen Moleküle unter Fluoreszenz in den Grundzustand zurückkehren, diese Fluoreszenz aber infolge der starken Reabsorption nicht aus dem Molekül austreten kann. Unter diesen Voraussetzungen ist es Birks möglich, die Energieübertragung in fluoreszierenden aromatischen Lösungsmitteln auf eine Emission und Reabsorption von Photonen zurückzuführen. Da selbst bei Szintillatoren von nur wenigen μ Dicke die von Birks postulierte Fluoreszenz der höheren Anregungszustände nicht beobachtet werden konnte, muß die Reichweite der diesen Anregungszuständen entsprechenden Photonen kleiner als ein μ und somit von der Größenordnung ihrer Wellenlänge sein. Es ergibt sich die Frage, ob man in diesem Falle noch von einer Emission und Reabsorption sprechen kann, oder ob bereits eine unmittelbare quantenchemische Resonanz nach Förster²⁵⁾ zwischen den emittierenden und absorbierenden Molekülen vorliegt.
- c) Förster schlägt als Energieübertragungsmechanismus die sogenannte Dipol-Dipol-Übertragung vor. Diese, zunächst in klassischer, später auch in quantenmechanischer Form gefaßte Theorie geht von dem, für die Fluoreszenz organischer Moleküle unabdingbaren Vorhandensein eines π -Elektronensystems aus, das durch innermolekulare Schwingungen ein statistisches veränderliches Dipolmoment entstehen läßt. Letzteres induziert in benachbarten Molekülen andere Dipole, die untereinander in Phase und Wechselwirkung stehen. Zwischen einem angeregten und einem unangeregten Molekül kommt es dabei zur Bildung eines Austauschdipolmomentes, das die Wahrscheinlichkeit des Energieüberganges beschreibt. Wie die van der Waal'sche Wechselwirkungsenergie ändert sich auch die

Übertragungswahrscheinlichkeit umgekehrt mit der sechsten Potenz des Molekülabstandes.

Die verschiedenen Theorien der Energieübertragung gewinnen erst dann ihre eigentliche Bedeutung, wenn es gelingt, sie experimentell zu unterscheiden. Diese Unterscheidung ist jedoch schwierig. Während einerseits Dipol-Dipol-Übertragung über Abstände von 50 - 100 Å in Lösung nachgewiesen werden konnte^{26,27,28)}, haben Ageno und Querzoli²⁹⁾ Photonenübertragung durch Glaswände nachgewiesen. Energieübertragung über Abstände von 1 mm in fluoreszierenden Lösungen³⁰⁾ liegen erheblich über den von der Theorie geforderten Werten von 50 Å für Dipol-Dipolwechselwirkung. Diese "longe range" Energieübertragung läßt sich nur durch Photonenübertragung erklären. Zahlreiche Arbeiten über strahlende und nichtstrahlende Energieübertragung geben den Anschein, als wären in vielen Fällen mehrere Übertragungsmechanismen gleichzeitig beteiligt.

Für die Art der Energieübertragung ist die Konzentration der bestrahlten Lösung wichtig. In verdünnter Lösung ($\sim 10^{-5}$ Mol/l) erfolgt Energieübertragung durch Photonen, bei höherer Konzentration erfolgt die Energieübertragung nur noch durch Dipol-Dipolwechselwirkung³⁹⁾, bzw. nach der Kallmann'schen Vorstellung.

2. Energieübertragung vom Primär- zum Sekundärszintillator

Nach einer Beobachtung von Kallmann und Furst²⁾ wird schon durch eine Spur Diphenylhexatrien das Szintillationspektrum des in 3 g/l vorliegenden p-Terphenyls unterdrückt und dafür das charakteristische Fluoreszenzspektrum des Diphenylhexatriens emittiert. Dabei wird die Fluoreszenzstrahlung des Terphenyls von Diphenylhexatrien absorbiert, das nun seine eigene, längerwellig liegende Emission ausstrahlt.

Diese Erkenntnis hat schnell eine praktische Anwendung der Sekundärszintillatoren oder "wavelength shifters" in der Szintillationsmeßtechnik gefunden. Da die empfindlichsten

Bereiche der Multiplier-Photokathoden zwischen 400 - 450 m μ liegen, kann ein Sekundärszintillator die kurzwellige Szintillation der Primärszintillatoren (siehe Tab. 1) in den für die Photokathoden der Multiplier günstigen Bereich verschieben.

Dadurch wird die Wirksamkeit der Registrierung des gesammelten Lichtes gesteigert. Besonders die von Hayes et al.³¹⁾ untersuchten Oxazolderivate haben große Bedeutung als "wavelength shifter" erlangt.

a) Nachweis der strahlenden Energieübertragung

Ersetzt man den Sekundärszintillator durch eine photochemisch aktive Substanz - ein cis- oder trans-Stilben - so lassen sich Photoreaktionen durch Anregung mit energiereicher Strahlung hervorrufen. Bei der Bestrahlung des Systems Benzol - Terphenyl - trans- oder cis-4-Nitro-4'-methoxy-stilben ohne Luftausschluß mit Röntgenstrahlen erhält man von beiden Seiten ein Gleichgewicht mit 36 % trans-Form¹⁵⁾.

Wird die ohne Terphenylzusatz gemessene strahlenchemische Zersetzung (Abb. 5, a und b) berücksichtigt, so ergibt sich ein Wert von 30 % trans-Form im Gleichgewicht.

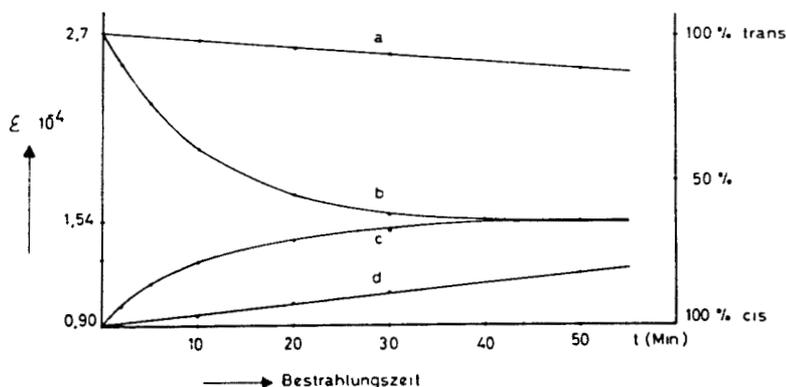


Abb. 5 Strahlenchemische cis-trans-Isomerisierung von 4-Nitro-4'-methoxy-stilben in Benzol durch Energieübertragung ohne Luftabschluß ($c = 3,35 \cdot 10^{-5}$ Mol/l).

- Röntgenbestrahlung (50 KV, 40 mA)
- a) trans-Form ohne Terphenylzusatz
 - b) trans-Form mit Terphenylzusatz
 - c) cis-Form mit Terphenylzusatz
 - d) cis-Form ohne Terphenylzusatz
- Gleichgewicht: 36 % trans-Form

Trennt man nun das System, indem man die beiden Verbindungen, das Terphenyl und das 4-Nitro-4'-methoxy-stilben, in zwei an der Stirnseite miteinander verbundenen Küvetten in Benzol löst, so erhält man bei der Fluoreszenzanregung des Terphenyls mit der Hg-Linie 313 m μ in der Küvette mit dem 4-Nitro-4'-methoxy-stilben cis-trans-Isomerisierung mit einem photochemischen Gleichgewicht von 30 % trans-Form. Die Konzentration des Terphenyls (5 g/l) ist so hoch, daß die Hg-Linie total absorbiert wird. Eine photochemische cis-trans-Isomerisierung durch die Erregerwellenlänge 313 m μ ist somit ausgeschlossen, zumal das photochemische cis-trans-Gleichgewicht dann bei 47 % trans-Form liegen müßte. Da das cis-trans-Verhältnis im photochemischen Gleichgewicht allein von der Wellenlänge des eingestrahlteten Lichtes abhängt^{32,33}), ist der Wert von 30 % trans-Form im korrigierten strahlenchemischen Gleichgewicht als Beweis für eine Energieübertragung durch Strahlung anzusehen.

Tabelle 2

Lage des cis-trans-Gleichgewichtes von 4-Nitro-4'-methoxy-stilben in Benzol bei verschiedener Anregung.

<u>Anregung:</u>	<u>Gleichgewicht:</u>
1. mit Röntgenlicht 50 kV, 30 mA:	36 % trans - Form
2. unter Berücksichtigung der strahlenchemischen Zersetzung korrigiert:	30 % trans - Form
3. mit der Fluoreszenz des Terphe- nyls in Benzol (angeregt mit der Hg-Linie 313 m μ), mittlere emittierte Wellenlänge 360 m μ :	30 % trans - Form
4. mit der Hg - Linie 365 m μ :	27 % trans - Form
5. mit der Hg - Linie 313 m μ :	47 % trans - Form

Noch deutlicher werden die Verhältnisse bei der Energieübertragung über zwei Stufen in System Primärszintillator (Terphenyl) - Sekundärszintillator (POPOP) - cis-4-Nitro-4'-dimethylamino-stilben. Der G-Wert für die cis-trans-Isomerisierung beträgt 0,32 (Tab. 1).

Im System Terphenyl - cis-4-Nitro-4'-dimethylamino-stilben dagegen liegt der G-Wert mit 0,13 in der Größenordnung der direkten strahlenchemischen cis-trans-Isomerisierung ohne Zusatz eines Szintillators. Das Fluoreszenzspektrum des Terphenyl ($\tilde{\lambda}$ 360 m μ) und das Absorptionsmaximum des cis-4-Nitro-4'-dimethylamino-stilbens (420 m μ) in Toluol liegen zu weit auseinander, um eine wirksame Energieübertragung durch Strahlung zu erzielen.

Damit ist auf chemischem Wege bewiesen, daß die Energie von Primärszintillator auf den Sekundärszintillator durch Strahlung übertragen wird. Eine katalytische cis-trans-Isomerisierung durch strahlenchemisch gebildete Radikale ist ausgeschlossen, da das thermische Gleichgewicht bei 100 % trans-Form liegt.

Aus Szintillationsversuchen mit β - und α -Anregung konnte Reichel³⁵⁾ indirekt eine reine Photonenübertragung zwischen dem Primär- und dem Sekundärszintillator wahrscheinlich machen.

3. Absolutbetrag der Energieübertragung

Im folgenden sollen die Faktoren untersucht werden, die die Wirksamkeit der Energieübertragung - in besonderer Sicht der flüssigen organischen Szintillatoren - bestimmen.

Die nach den primären strahlenchemischen Vorgängen folgenden Prozesse lassen sich wie folgt zusammenstellen:

1. Anregung in angeregte Singulett-Zustände der π -Elektronen
2. π -Elektronen-Ionisation
3. Anregung von angeregten Zuständen der σ -Elektronen
4. σ -Elektronen-Ionisation.

Prozeß 1 ist der Ursprung der Szintillation mit dem für flüssige Szintillatoren charakteristischen kurzen Abklingzeiten von 2 - 10 nsec, denn nur aus den angeregten π -Elektronen kann Desaktivierung durch Fluoreszenz erfolgen.

Dem Prozeß 2 kann Ionenrekombination folgen, wobei Moleküle in angeregten Singulett- oder Triplett-Zuständen der π -Elektronen entstehen. Dieser Prozeß ist für die langsame Szintillation (Abklingzeiten von 300 nsec) verantwortlich, die bei verschiedenen organischen Szintillatoren in Abwesenheit von Sauerstoff beobachtet wurde³⁶⁾.

Die durch Prozeß 3 resultierende Energie der angeregten (nicht π -Elektronen) Zustände wird thermisch abgeleitet und geht für die Fluoreszenz verloren.

Die auf Prozeß 4 aufgeteilte Strahlungsenergie geht ebenfalls für die Fluoreszenz verloren. Zusätzlich entstehen geschädigte Moleküle, die sogar fluoreszenztlöschend auf die nach Prozeß 1 entstehende Fluoreszenz wirken³⁷⁾.

Nach Fano³⁸⁾ tritt etwa die Hälfte der absorbierten Strahlungsenergie in Form von elektronischer Anregung auf. Nach Birks³⁹⁾ ist das relative Verhältnis zwischen elektronischer Anregungsenergie und Ionisation für ein organisches Molekül ungefähr 2 : 1. Nimmt man eine Gleichverteilung der elektronischen Anregungsenergie auf die Prozesse 1 und 3 an, so wäre im günstigsten Fall eine absolute Energieübertragung für die Szintillation von 25 - 30 % zu erwarten. Tatsächlich ist der gemessene Wert jedoch noch um den Faktor 10 kleiner. Für Anthracenkristalle geben eine Reihe von Autoren folgende Werte an:

1 - 2 %⁴⁰⁾, 4,2 %⁴¹⁾, 3,76 %⁴²⁾, 3,5 %⁴³⁾, 5 %⁴⁴⁾, 10 %⁴⁵⁾

Der wahrscheinlichste Wert für die absolute Energieübertragung dürfte um 4 % liegen. Das entspricht einer Energieaufwendung von etwa 70 eV für jedes wirksame vom Szintillator emittierte Fluoreszenzphoton⁴²⁾. Die größte Photonenausbeute wurde für eine NaJ - Kristall mit 14 % gemessen⁴⁶⁾.

Folgende Faktoren bestimmen die Wahrscheinlichkeit, mit der ein einfallendes Partikelchen von einem Szintillationszähler registriert wird:

1. Die Wirksamkeit, mit der ein Partikel durch den Szintillator in Photonenenergie umgewandelt wird.
2. Die Quantenausbeute der Photofluoreszenz des Szintillators.
3. Der Betrag der Überlappung von Absorption- und Emissionsspektrum des Szintillators.
4. Der Geometriefaktor, der den Teil der Lichtausbeute angibt, der die Photokathode des Multipliers erreicht.
5. Die photoelektrische Wirksamkeit der Photokathode für die betreffende Wellenlänge der vom Szintillator emittierten Photonen.
6. Der Faktor, durch den die Photoelektronen der Photokathode im Multiplier verstärkt werden.

Diese Faktoren, besonders die Faktoren 4, 5 und 6 gestalten die Bestimmung der absoluten Photonen ausbeute für Szintillatoren zu einer außerordentlich aufwendigen Messung⁴⁶⁾.

Das System Primärszintillator - photochemisch-aktive Substanz erlaubt jedoch eine einfache Bestimmung der absoluten Energieübertragung für flüssige organische Szintillatoren. Aus der bekannten Quantenausbeute der photochemischen cis-trans-Isomerisierung des 4-Nitro-4'-methoxy-stilbens in Toluol (s. Teil II³³⁾) und der Geschwindigkeit mit der sich das cis-trans-Gleichgewicht in Anwesenheit eines Szintillators bei der γ -Bestrahlung einstellt, kann - bei genau bekannter Dosisleistung der γ -Strahlenquelle - der Betrag an übertragener Fluoreszenzenergie berechnet werden. Dabei wird die in Tab. 1 angegebene mittlere emittierte Fluoreszenzwellenlänge $\tilde{\lambda}$ mit der energieäquivalenten Umrechnung der Wellenzahl ($1 \text{ cm}^{-1} = 2,858 \cdot 10^{-3} \text{ kcal/Mol}$ bzw. $1,2395 \cdot 10^{-4} \text{ eV}$) für die vom Szintillator emittierte Energie eingesetzt.

In Tabelle 3 sind die Prozente der absoluten Energieausbeute der untersuchten Szintillatoren angegeben.

Tabelle 3

Absolute Energieausbeuten flüssiger Szintillatoren

Szintillator	% der als Fluoreszenz übertragenen Energie	Literatur
p-Terphenyl	2,33	2,3% 41)
PPO	1,70	1,3% 47)
PBD	1,64	-
p-Terphenyl + POPOP	2,28	-
PBD + POPOP	2,16	1,9% 47)

Diese Werte ergeben eine gute Übereinstimmung mit den wenigen in der Literatur bekannten Werten für die absoluten Energieausbeuten flüssiger organischer Szintillatoren. Außer den in Tab. 3 angegebenen Werten wird für das 1,2-Di-(~~n~~-naphthyl)-äthylen in Benzol ein Wert von 1,2 % angegeben⁴⁸⁾.

Da die Quantenausbeute für die Energieübertragung bei Anregung mit UV-Licht sehr hoch ist und manchmal 100 % erreicht⁴⁹⁾, müssen Löschprozesse Ursache für die wenigen Prozente bei der γ -Bestrahlung sein.

Mögliche Löschprozesse sind:

1. die nach Prozeß 4 (s.S.166) entstehenden strahlenchemisch geschädigten Moleküle wirken fluoreszenzlöschend^{37,50)}
2. die hohen Temperaturen, die in der primären Erregersäule herrschen. Sie entstehen durch die Konversion der Schwingungsenergie eines Moleküls in Wärme^{51,44)}
3. die Konzentrationslöschung zwischen angeregten und nicht angeregten Molekülen, sowie zwischen zwei angeregten Molekülen⁵²⁾. Besonders in der primären Erregersäule beträgt die Konzentration der angeregten Moleküle bis zu 1 Mol/l

4. die Bildung neuer nicht fluoreszierender Moleküle, die als "Fallen" (traps) für die Energieübertragung wirken⁵³⁾. Bei Anwesenheit von Sauerstoff können sich Peroxyde bilden^{54,55)}.
5. die erhöhte innere Löschung unter dem Einfluß elektrischer Felder.

Nicht fluoreszenzlöschend, sondern fluoreszenzändernd können sogenannte Excimer werden. Excimer⁵⁶⁾ sind angeregte Dimere aus je einem angeregten und einem unangeregten Einzelmolekül, die nur im angeregten Zustand stabil sind^{57,58)}. Sie haben ein eigenes längerwelliges Fluoreszenzspektrum als das ihrer Einzelmoleküle. Berlman⁵⁹⁾ hat beim PPO Excimerbildung nachweisen können. Eine mögliche Bedeutung kann diese Excimerbildung für die Szintillationsmeßtechnik haben. Durch gezielte Excimerbildung ließe sich die Fluoreszenz in die für die Photomultiplier günstigen Bereiche verschieben. Hier läge dann ein Primär- und Sekundärszintillator in einer Substanz vor.

Die Summe aller Löschprozesse erklären die 2 - 3 % an absoluter Energieausbeute für flüssige organische Szintillatoren. Diese geringe Photonen ausbeute verursacht eine verhältnismäßig aufwendige Meßanordnung mit gekühlten Multipliern, Diskriminatoren und Koinzidenzschaltungen⁶⁰⁾. Durch Kühlung wird neben der Reduzierung der Dunkelstromimpulse der Photomultiplier auch eine Erhöhung der Lichtausbeute um 30 % erzielt⁶¹⁾.

Das ist die einzige Maßnahme, einen der aufgeführten Löschprozesse, nämlich Löschprozeß 2, wirksam zu reduzieren.

4. Mechanismus der strahlenchemischen cis-trans-Isomerisierung

Die wenigen Prozente der absoluten Energieausbeute zeigen, daß nur etwa 3 % der absorbierten γ -Strahlung in dem 1. Singulett-Zustand des Primärszintillators nachweisbar als Fluoreszenz erscheint. Da mit Ausnahme des Azulens^{62,63)} alle aromatischen Verbindungen nur vom niedrigsten ange-

regten Singulett-Zustand fluoreszieren, zeigen die Szintillationsexperimente die untergeordnete Bedeutung der Energieübertragung in γ -bestrahlten Systemen⁺). Das schließt jedoch strahlungslose Energieübertragung aus höheren angeregten Zuständen der aromatischen Lösungsmittel nicht aus^{64,65}).

Aus dem Vergleich der G-Werte für die cis-trans-Isomerisierung mit und ohne Energieübertragung eines Szintillators mit dem Verhältnis von ca. 3 : 1 muß der Schluß gezogen werden, daß die direkte Übertragung der Singulett-Energie auf das 4-Nitro-4'-methoxy-stilben sehr klein ist. Sie muß unter 1 % liegen.

Die von van Dusen und Hamill⁶⁶) hauptsächlich für aromatische Lösungsmittel geforderten ionischen und freien Radikalprozesse können nicht Ursache für die cis-trans-Isomerisierung sein, zumindest nicht für die bei der γ -Radiolyse des Toluols entstehenden Radikale und Ionen.

Bestrahlt man das cis-4-Nitro-4'-methoxy-stilben in Toluol bei Anwesenheit von 0,1 m Brombenzol, so erfolgt eine rasche cis \rightarrow trans-Isomerisierung zu 100 % trans-Form mit einem G-Wert von 1,1, während die trans-Form auch über lange Bestrahlungszeiten keine trans \rightarrow cis-Isomerisierung zeigt. Die bei der γ -Radiolyse des Brombenzol entstehenden Br-Radikale bewirken die rasche cis \rightarrow trans-Isomerisierung, die eine Parallele in der cis \rightarrow trans-Isomerisierung des Stilbens durch photochemisch gebildete Br-Radikale hat⁶⁷). Immer stellt sich dabei das thermodynamische stabile cis-trans-Verhältnis ein, das für die Stilbene bei 100 % trans-Form liegt.

Die Einstellung eines strahlenchemischen cis-trans-Gleichgewichtes bei der γ -Radiolyse des 4-Nitro-4'-methoxy-Stilben ohne Szintillator beweist, daß elektronische Anregungsenergie für die strahlenchemische cis-trans-Isomerisierung verantwortlich sein muß.

Hinweise für die Übertragung von elektronischer Triplett-Energie nach Cundall und Griffiths^{12,13}) auf das Stilben lassen sich aus den Experimenten nicht gewinnen.

⁺) Neulich sind von E. Collison, J.J. Conlay und F.S. Dainton, Nature (London) 194, 1074 (1962) Energieübertragungen von 40 % gefunden worden.

D. Experimenteller Teil

1. Substanzen

Die Darstellung und Reinigung der verwendeten Stilbenderivate, wie trans- und cis-4-Nitro-4'-methoxystilben und cis-4-Nitro-4'-dimethylaminostilben wurde bereits in Teil II, experimenteller Teil, beschrieben.

Die verwendeten Szintillatoren p-Terphenyl (Fa. Nuclear Enterprises, LTD, Edinburgh), PPO, PBD und POPOP (Fluka) waren "scintillation grade" bzw. puriss.

2. Lösungsmittelreinigung

Als Lösungsmittel werden Benzol und Toluol verwendet. Das Benzol (E. Merk) puriss wird über basisches Al_2O_3 getrocknet. Die gaschromatographische Prüfung ergibt keinen Anhalt für anwesende Verunreinigungen. Das Toluol (scintillation grade, Nuclear Enterprises) zeigt im Gaschromatogramm vier Verunreinigungen. Da die Reinheit des aromatischen Lösungsmittels für Szintillationsmessungen und für die Energieübertragung von großer Bedeutung ist, wird das Toluol durch präparative Gaschromatographie gereinigt. Der präparative Gaschromatograph (Fa. Rubarth + Co. Hannover) mit Wärmeleitfähigkeitsmeßzelle Gow Mac hat eine präparative Verdampfungskammer, die je nach Abstand der Banden, Mengen bis zu 25 ml verdampfen kann. Als Trennsäulen werden vier miteinander durch U-Rohre verbundene Edelstahlrohre von 95 cm Länge und 4,5 cm Innendurchmesser verwendet. Um Wirbelbildung zu vermeiden, reduziert sich der Durchmesser zu den U-Rohren an den Enden auf 80 mm Ermetoverschraubung. Als Träger wird ausgesiebtes Sterchamol (0,2 - 0,3 mm) verwendet. Folgende drei flüssigen Phasen werden auf ihre Trennwirkung untersucht.

Reoplex (10 %), Säulentemperatur 120 °C.

Äthylenglykol - bis (propionitriläther) (15 %),
Säulentemperatur 110 °C.

Apiezon M (10 %), Säulentemperatur 120 °C.

Stickstoff wird mit einem Durchfluß von 0,5 l/min als Trägergas eingesetzt. Es werden jeweils 10 ml Toluol (Merck) eingespritzt. Die Hauptfraktion (60 - 70 %) wird in einer Kühlfalle kondensiert. Bei der gaschromatographischen Analyse des gereinigten Toluols wird mit dem Gaschromatograph der Fa. Beckmann, Modell CG-2A, auf maximale Empfindlichkeit geprüft.

(Säule: 3 m lang, 70 % Carbowax, 30 % Siliconöl auf Sterchamol, Gasdurchfluß: 50 cm²/min Helium). Durch Integration wird nach der präparativen Gaschromatographie eine verbleibende Verunreinigung von 0,04 % analysiert.

Die Reoplex-Säule erreicht mit 70 % Ausbeute ein reines Toluol, ebenso wie die mit dem von Bayer⁶⁸⁾ in die Gaschromatographie eingeführten Äthylglykol-bis-(propionitriläther). Allerdings wird beim letzteren ein kleiner peak durch Zersetzung der flüssigen Phase eingeschleppt, der jedoch mittels einer kleinen Säule aus basischem Aluminiumoxyd vollständig entfernt werden konnte. Apiezon M zeigt keine Trennwirkung für die Verunreinigung in Toluol.

3. Apparaturen und Meßmethodik zur Strahlenchemie

Für die Bestrahlung wurde im wesentlichen eine hochstabilisierte Feinstruktur-Röntgenröhre AGW 60 zum Kristalloflex IV (Fa. Siemens) benutzt.

Ein eigens konstruierter temperierbarer Küvettenkasten⁺⁾ wird so unter der Austrittsöffnung des Strahlenbündels angeordnet, daß das Strahlenbündel direkt in die Bestrahlungsküvette einfällt. Der Küvettenkasten selber ist im

+) Herrn Dipl.Chem. K. Eiben sei an dieser Stelle für die Konstruktion gedankt.

Lichtweg eines Spektralphotometers PMQ II (Fa. Zeiss) angebracht. Diese Anordnung erlaubt es, durch Verschieben des Küvettenhalters bei laufender Röntgenröhre Extinktionsmessungen der bestrahlten Lösungen vorzunehmen.

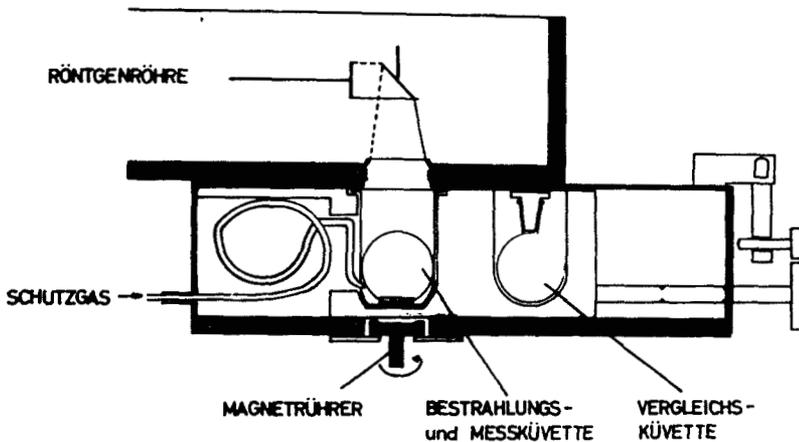


Abb. 6 Schnitt durch den Küvettenkasten

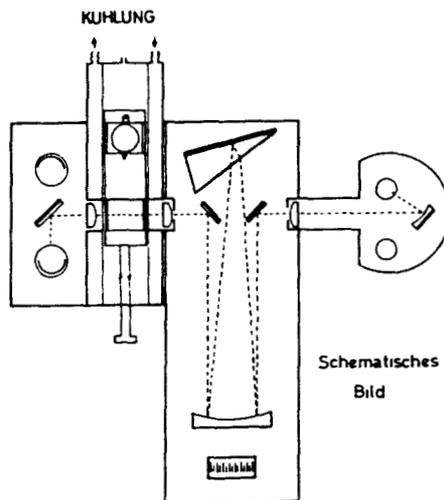


Abb. 7 Küvettenkasten eingebaut in dem Spektralphotometer PMQ II

Die Temperierung des Küvettenkastens ist nötig, um die starke Erwärmung durch die Röntgenröhre zu regulieren. Durch einen im Küvettenkasten eingebauten Rührmotor kann magnetisch gerührt werden.

Die Bestrahlungsküvette aus Pyrexglas hat einen Inhalt von 10 ml. Die Quarzfenster sind mit Aralditharz aufgekittet. Sie sind so angeordnet, daß die eintretenden Röntgenstrahlen die Quarzfenster nicht schwärzen können. Der Lichtweg der Küvette beträgt 27,1 mm. Eine kleine Zuführung am Küvettenboden erlaubt die Begasung der Lösung auch während der Bestrahlung.

Die zu bestrahlende Lösung wird 20 Minuten lang vor Beginn der Bestrahlung unter magnetischer Rührung mit Reinstickstoff begast. Der Reinstickstoff wird zuvor bei 220 °C über einen BTS-Kontakt (BASF) geführt. Der Stickstoff enthält dann nach gaschromatographischer Bestimmung nur noch 0,05 % Sauerstoff.

Ein vor der Bestrahlungsküvette geschalteter Blasen-zähler wird zur Vermeidung von Verdampfungsverlusten in der Bestrahlungsküvette mit dem jeweiligen Lösungsmittel gefüllt, in dem auch die Substanz bestrahlt wird. Die Bestrahlungsküvette wird mit einer sehr dünnen Folie abgedeckt.

Die Bestimmung der strahlenchemischen Reaktionsgeschwindigkeit erfolgt durch Messen der Extinktionsänderung in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit bei einer festen Wellenlänge. Alle Messungen werden bei 20 °C durchgeführt.

Für einige vergleichende Messungen wird eine 5500 Curie Co-60- γ -Quelle, Modell "Gammacell 220" (Atomic Energy of Canada LTD, Ottawa) verwendet. Die Strahlenquelle hatte während der Durchführung der Experimente im Mittel eine Dosis von $4,4 \cdot 10^5$ r/h.

4. Dosimetrie der Strahlenquelle

Die Dosimetrie ionisierender Strahlung ist der wesentliche experimentell-physikalische Wissenszweig, der sich mit der Aufgabe der quantitativen Messung der von einem beliebigen System bei Bestrahlung aufgenommenen Energie

beschäftigt. Das Problem einer genauen Messung von Strahlenenergie ist sehr komplex. Ein universales Dosimeter gibt es nicht.⁺⁾

In der Strahlenchemie wird die Dosisleistung meist mit chemischen Methoden bestimmt, indem man eine Reaktion mit gut bekannten G-Werten verfolgt und von der Ausbeute der beobachteten Verbindung auf die Menge an absorbierte Strahlung schließt. Die chemische Dosimetrie hat eine Parallele in der Aktinometrie der Photochemie.

Das am meisten benutzte chemische Dosimeter ist das sogenannte Fricke-Dosimeter, das auf der strahlenchemischen Oxydation von zweiwertigem Eisen beruht. Der Umsatz ist der Strahlendosis streng proportional, und zwar wegen der sehr weitgehenden Konzentrationsunabhängigkeit der G-Werte der Eisenoxydation. Der G-Wert der Bildung von Fe^{3+} beträgt 15,5.

Streng reproduzierbare Ergebnisse sind nur unter standardisierten Bedingungen erhältlich. Eine Normvorschrift für die Ausführung der Messung ist in Amerika erschienen⁶⁹⁾.

Ausführung

Als Standardlösung dient eine 0,8 m H_2SO_4 -Lösung mit 10^{-3} m an Fe^{2+} das als Mohr'sches Salz ($\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) eingewogen wird. Die Bildung der Fe^{3+} -Ionen wird spektralphotometrisch bei 304 m μ verfolgt. Der molare Extinktionskoeffizient wird mit 2201 für 25 °C angegeben. Die Einhaltung der genauen Temperatur ist wichtig. Die in die Bestrahlungsküvette eingefüllte Fricke-Lösung wird unter Rühren 10 Minuten mit Sauerstoff begast und dann die Anfangsextinktion gemessen. Anschließend wird eine Minute bestrahlt und die Endextinktion gemessen.

^{+) E}inen zusammenfassenden Bericht über Dosimetrie bringt Nucleonics 17, No. 10, 75 (1959)

Die Dosis in r/min⁺) ist dann:

$$\text{Dosis} = \frac{1,036 \cdot 10^9 \cdot c}{G\text{-Wert} \cdot t} \text{ (r/min)}$$

$c = \text{Konzentration} = \frac{d \cdot E}{2201}$

$G = 15,5$ für $Co-60$ - γ -Strahlen, $G = 13,5$ für Röntgenstrahlen (8 - 50 kV)

$t = \text{Zeit in Minuten.}$

Da der G-Wert auf eV bezogen wird und das Elektronenvolt eine in der physikalischen Chemie gebräuchliche Dimension ist, werden in der vorliegenden Arbeit die Dosisleistungen in eV/min pro 10 ml ausgedrückt. Dabei gilt der Umrechnungsfaktor: $1 \text{ r} = 57,6 \cdot 10^{12} \text{ eV/g H}_2\text{O}$. Die Dosimetrie wurde für eine Betriebsspannung der Röntgenröhre von 50 kV und einem Röhrenstrom von 40 mA durchgeführt, wobei sich diese Angabe auf die Schaltstellungen, nicht auf die an den Galvanometern angezeigten Werte bezieht.

Die Dosisleistung für 50 kV und 40 mA beträgt:

$$1,12 \cdot 10^5 \text{ r/min} = 7,22 \cdot 10^{18} \text{ eV/min pro 10 ml.}$$

+) Die klassische Einheit für Strahlenmengen ist das Röntgen r. Es ist definiert als diejenige Menge γ - oder Röntgenstrahlung, die in einem cm^3 trockener Luft eine elektrostatische Ladungseinheit an positiven und negativen Ionen erzeugt.

1953 wurde das rad (Röntgen Absorbed Dose) eingeführt. Ein rad sind 100 erg Strahlenenergie, die pro Gramm Substanz absorbiert werden. Da die Strahlenabsorption von der Elektronendichte abhängt, liefert ein Röntgen nicht die gleiche Menge rad in Stoffen verschiedener Elektronendichte.

In Wasser entspricht ein Röntgen einer Energieabsorption von 93 erg/g, also 0,93 rad.

Will man die Dosisleistung für ein anderes Lösungsmittel als Wasser haben, so muß die Elektronendichte berücksichtigt werden.

$$\begin{array}{l} \text{Zahl der Elektronen} \\ \text{pro cm}^3 \end{array} = \frac{z \cdot N_L \cdot \rho}{MG}$$

z = Anzahl der Elektronen pro Molekül

N_L = Loschmidtsche Zahl

ρ = Dichte

MG = Molgewicht.

Für das Toluol mit 50 Elektronen errechnen sich $2,80 \cdot 10^{23}$ Elektronen/cm³. Wasser hat $3,35 \cdot 10^{23}$ Elektronen/cm³. Um die absorbierte Dosis für Toluol anzugeben, muß die Dosisleistung der Fricke-Lösung mit dem reziproken Wert des Wasser : Toluol -Verhältnisses der Elektronenzahl/cm³ umgerechnet werden. Für Toluol ergibt sich eine Dosisleistung von $6,05 \cdot 10^{18}$ eV/min pro 10 ml. Anstatt die Dosisleistung von Wasser auf Toluol umzurechnen, kann man auch den für die strahlenchemische Reaktion ermittelten G-Wert in Toluol mit dem direkten Faktor aus dem Wasser : Toluol-Verhältnis multiplizieren.

E. Z u s a m m e n f a s s u n g

1. Der G-Wert für die direkte strahlenchemische trans → cis- bzw. cis → trans-Isomerisierung von 4-Nitro-4'-methoxy-stilben in Toluol bei Röntgenbestrahlung (50 KV, 40 mA) beträgt 0,095 bzw. 0,085.
2. Die G-Werte für die strahlenchemische cis-trans-Isomerisierung durch Energieübertragung verschiedener Szintillatoren liegen zwischen 0,18 und 0,33.
3. Auf chemischem Wege wird der Nachweis für eine strahlende Energieübertragung zwischen dem Primär- und Sekundärszintillator erbracht.
4. Es wird ein einfaches System für die Bestimmung von absoluten Energieausbeuten flüssiger organischer Szintillatoren entwickelt. Die gebräuchlichen Szintillatoren (p-Terphenyl, PPO, PBD und POPOP) haben absolute Energieausbeuten von 1,5 - 2,5 %.

F. L i t e r a t u r v e r z e i c h n i s
=====

- 1) H. Kallmann und M. Furst,
Phys.Rev. 79, 857 (1950)
- 2) H. Kallmann und M. Furst,
Phys.Rev. 81, 853 (1951)
- 3) A. Charlesby,
Radiation Res. 2, 96 (1955)
- 4) M.A. Golub,
J.Amer.chem.Soc. 80, 1794 (1958)
- 5) M.A. Golub,
J.Amer.chem.Soc. 81, 54 (1959)
- 6) M.A. Golub,
J.Polymer Sci. 25, 373 (1957)
- 7) M.A. Golub,
J.Amer.chem.Soc. 82, 5093 (1961)
- 8) H. Luck und R. Kohn,
Die Nahrung 7, 199 (1963)
- 9) D.R. Howton,
Radiation Res. 20, 161 (1963)
- 10) E. Lazzarini und A. Piscitelli,
Energia nucleare 8, 406 (1961); C 134, 15004 (1963)
- 11) A.L. Faustola, E. Lazzarini und A. Piscitelli,
Nature 199, 594 (1963)
- 12) R.B. Cundall und P.A. Griffiths,
J.Amer.chem.Soc. 85, 1211 (1963)

- 13) R.B. Cundall und P.A. Griffiths,
Disc. Faraday Soc. 36, 111 (1963)
- 14) P.C. Kaufman,
J.physic.Chem. 67, 1671 (1963)
- 15) D. Schulte-Frohlinde und H. Güsten,
Z.physik.Chem. N.F. 29, 281 (1961)
- 16) G.T. Wright,
Proc.Phys.Soc. (London) B 68, 701 (1955)
- 17) F.D. Brooks,
Progr.Nuclear.Phys. 5, 252 (1956)
- 18) S.C. Ganguly und N.K. Chaudhury,
Rev.mod.Phys. 31, 990 (1959)
- 19) J.B. Birks,
Szintillation Counters, Pergamon Press, London (1960)
- 20) M. Furst und H. Kallmann,
Phys.Rev. 85, 816 (1952)
- 21) M. Furst und H. Kallmann,
Phys.Rev. 94, 503 (1954)
- 22) M. Furst und H. Kallmann,
Phys.Rev. 96, 902 (1954)
- 23) J.B. Birks,
Phys.Rev. 94, 1567 (1954)
- 24) J.B. Birks und A.J.W. Cameron,
Proc.phys.Soc. 72, 53 (1958)
- 25) T. Förster,
Ann.Phys. 6, Bd. 2, 55 (1948)

- 26) T. Förster,
Z.Elektrochem., Ber.Bunsenges.physik.Chem. 53, 93 (1949)
- 27) A. Schmillen,
Z.Physik 135, 294 (1953)
- 28) E.J. Bowen und R. Livingston,
J.Amer.chem.Soc. 76, 6300 (1954)
- 29) M. Ageno und R. Querzoli,
Nuvo Cimento 9, 2, 196, 282 (1952)
- 30) C.W. Freeark und R. Hardwick,
J.physic.Chem. 63, 194 (1959)
- 31) F.N. Hayes, V.N. Kerr und D.G. Ott,
Nucleonics 14, Nr. 1, 42 (1956)
- 32) D. Schulte-Frohlinde,
Liebigs Ann.Chem. 615, 114 (1958)
- 33) D. Schulte-Frohlinde, H. Blume und H. Güsten,
J.physic.Chem. 66, 2486 (1962)
- 34) D.G. Ott, in F.N. Hayes,
"Liquid Scintillation Counting" S. 101,
Pergamon Press, London (1958)
- 35) R. Reichel,
Dissertation, Dresden (1960)
- 36) F.D. Brooks,
Nucl.Instr.Methods 4, 151 (1959)
- 37) J.B. Birks und F.A. Black,
Proc.phys.Soc. A64, 511 (1951)

- 38) U. Fano,
Phys.Rev. 70, 44 (1946)
- 39) J.B. Birks,
Proc. of Univ. New Mexico Confer. on Org. Scintilla-
tion Detectors, Aug. 1960. US Atomic Energy Commis-
sion TID-7612, S. 12
- 40) J.I. Hopkins,
Rev.Sci.Instr. 23, 29 (1951)
- 41) F.B. Harrison,
Nucleonics 10, Nr. 6, 40 (1952)
- 42) J.B. Birks und M.E. Szendrei,
Phys.Rev. 91, 197 (1953)
- 43) D.K. Butt,
Proc.Roy.Soc. (London) A66, 940 (1953)
- 44) G.T. Wright,
Proc.phys.Soc. B68, 929 (1955)
- 45) M. Furst, H. Kallmann und B. Kramer,
Phys.Rev. 89, 416 (1953)
- 46) W.J. van Sciver und L. Bogart,
Bull.Amer.Phys.Soc. 2, 142 (1957)
- 47) H.R. Lukens jr.,
Intern.J.appl.Radiat.Isot. 12, 134 (1961)
- 48) R.C. Sangster und J.W. Irvine jr.,
J.chem.Physics 24, 670 (1956)
- 49) F.H. Brown, M. Furst und H. Kallmann,
Disc.Faraday Soc. 27, 43 (1959)

- 50) G. Laustriat, J. Klein und A. Coche,
J.chim.physique Physico-chim.biol. 59, 1182 (1962)
- 51) I. Gol'danski und Yu.M. Kagan,
Chem.Effects Nucl.Transform.Proc.Symp., Prag 1960,
S. 47; C A 56, 12453 (1962)
- 52) M. Furst und H. Kallmann,
Phys.Rev. 109, 646 (1958)
- 53) D.G. Ott, F.N. Hayes, J.E. Hammel und J.F. Kephart,
Nucleonics 13, No. 5, 62 (1955)
- 54) H. Kautsky,
Trans. Faraday Soc. 35, 216 (1939)
- 55) L. Herforth und W. Stolz,
Monatsber. deut.Akad.Wiss.Ber. 1, 415 (1959)
- 56) B. Stevens und E. Hutton,
Nature 186, 1045 (1960)
- 57) T. Förster,
Pure Appl. Chem. 7, 73 (1963)
- 58) J.B. Birks und L.G. Christophorou,
Nature 196, 33 (1962)
- 59) I.B. Berlman,
J.chem.Physics 34, 1083 (1961)
- 60) F.N. Hayes,
Intern.J.appl.Radiat.Isot. 1, 46 (1956)
- 61) H.H. Selinger und C.A. Ziegler,
J.Research NBS 58, 125 (1957)

- 62) M. Beer und H.C. Longuet-Higgins,
J.chem.Physics 23, 1390 (1955)
- 63) G. Viswanath und M. Kasha,
J.chem.Physics 24, 574 (1956)
- 64) S. Kato, S. Lipsky und C.L. Braun,
J.chem.Physics 37, 190 (1962)
- 65) C.L. Braun, S. Kato und S. Lipsky,
J.chem.Physics 39, 1645 (1963)
- 66) W. van Dusen jr. und W.H. Hamill,
J.Amer.chem.Soc. 84, 3648 (1962)
- 67) A. Berthoud und C. Urech,
J.Chim.phys. 27, 291 (1930)
- 68) E. Bayer; G. Wahl und H.G. Witsch,
Z.analyt.Chem. 181, 384 (1961)
- 69) ASTM-Designation, D 1671-59 T (1959)