

Über den Reaktionsmechanismus der Dianthracenbildung aus Anthracen. III

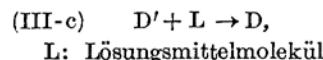
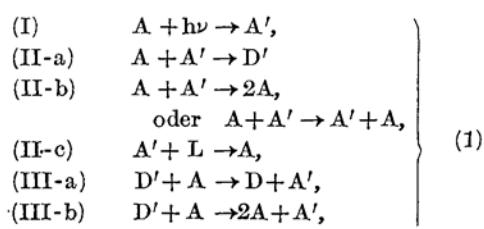
von Momotaro SUZUKI

(Eingegangen am 27. Dezember, 1949)

Kürzlich habe ich berichtet⁽¹⁾ über die Versuchsergebnisse der photochemischen Umsetzung des Anthracens ins Dianthracen. Hier spielte sich die Stosszahl zwishchen verschiedenen normalen bzw. aktivierten Molekülarten gelegentlich eine wichtige Rolle, und ergab sich unter anderem ein selektiver Einfluss der Konzentration des Substrats d.h. die Elementarprozesse, die unter dieser photochemischen Umsetzung nebeneinander vor sich gehen können, je nach dem drei Konzentrationsgebiete des Anthracens, verschiedene Reaktionsgeschwindigkeitswerte annehmen, und zwar können einige bestimmten Elementarprozesse im bestimmten Konzentrationsgebiete bevorzugen.

In der vorliegenden Arbeit habe ich um den Reaktionsmechanismus dieser Umsetzung über ganze Konzentrationsgebiete des Anthracens ausführlich bearbeitet sowie auch nach dem vorgeschlagenen Reaktionsschema berechneten Werte mit den gemessenen verglichen. Es befand sich dass, durch dieses vorgeschlagene Postulat den ganzen Reaktionsmechanismus dieser Umsetzung die gute Übereinstimmung zwischen Mess- bzw. Rechnungsresultate klar veranschaulicht wurde.

In dem Verlauf der ganzen Reaktion, d.h. von der Absorption des Lichtes durch Anthracenmoleküle bis zur Bildung des Endprodukt Dianthracen, sind alle möglichen Elementarprozesse, die man überhaupt annehmen kann, etwa folgendermassen zu formulieren.



Die erste Stufe ist der Lichtabsorptionsvorgang, dessen Produkte die angeregten Moleküle sein sollen, da hier die freien Atome oder Radikale keine Rolle spielen⁽²⁾. Die Zeit, die diese Prozesse in Anspruch nehmen werden, ist vermutlich höchstens 10^{-10} Sek.⁽¹⁾; das schliesst jeglichen Einfluss dieser Prozesse auf die Reaktionsgeschwindigkeit aus. Auch kann man wohl annehmen, dass die Quantenausbeute dieser Elementarprozesse 100 % ig ist. Wir wollen uns über das Verhalten solcher angeregten Gebilde in unserem photochemischen Vorgang etwas eingehender orientieren, soweit man darüber nicht aus vorliegenden unterrichtet ist. Die Prozesse (II-a), (II-b) oder (II-c) sind solche, worin die angeregten Anthracenmoleküle (A') auf dreierei Weise verschwinden. Erstens bildet ein A' -Molekül durch den Stoss mit einem normalen Anthracenmolekül A ein Dianthracenmolekül. Dabei muss man berücksichtigen, dass die Wärmetonung dieser Umsetzung sehr klein, ja sogar fast Null ist⁽³⁾ und daher die aufgenommene Lichtenergie beim Stoss mit einem A-Molekül wieder an das neugebildete Dianthracenmolekül als überschussige oder Aktivierungsenergie dessen übertragen werden sollte, wenn nicht der angeregte Zustand durch äussere Störungen, wie etwa dreier Stösse, zu einer Rückkehr in den normalen Zustand gezwungen wird. Es handelt sich also bei einem so gebildeten Dianthracenmolekül um kein normales sondern um ein angeretes (D'). Zweitens wird ein A' -Molekül durch den Stoss mit einem A-Molekül desaktiviert und dabei könnte der Stosspartner A-Molekül wieder aktiviert werden. Der Nutzeffekt der Desaktivierung bei

(2) J. Franck und T. Rabinowitsch, *Trans. Faraday Soc.*, **36**, 128 (1934); M. Volmer, *Ann. d. Phys.*, (4) **40**, 775 (1913).

(3) Luther und Weigert, *Z. physik. Chem.*, **53**, 385 (1905).

(1) M. Suzuki, I Mittteilung, Dies Bulletin, **18**, 146 (1943); II Mitteilung, *ibid.* **22**, 172 (1949).

diesem Stoss sollte viel grösser sein als der beim Stoss mit Lösungsmittelmolekül. Wie wir bereits früher darauf hingewiesen haben,⁽¹⁾ soll die Wahrscheinlichkeit der Desaktivierung eines A-Molekül durch Stoss mit einem L-Molekül (II-c) beträchtlich geringer sein als die mit einem A'-Molekül. Aus diesem Grunde können wir jetzt diese dritte Möglichkeit ohne weiteres ausschliessen und nur (II-a) und (II-b) zuwenden.

Die dritte Stufe, wo ein D'-Molekül verschwindet, ginge dann ganz analog wie oben vom A'-Molekül gesprochen wurde, und dabei spielen wieder das A- und L-Molekül eine Rolle als Stosspartner. Beim D'A-Stoss in (III-a) und (III-b) unterscheidet sich nur das D'-Molekül vom A'-Molekül in (II-a, b, c), und die darauf folgende Entstehung ist ein normales D-Molekül und ein A'-Molekül (III-a). Hierbei spielt die Zerlegung eines D'-Moleküls wieder eine Rolle, wo es zusammen mit dem Stosspartner A-Molekül in zwei A- und ein A'-Molekül zerlegt wird. Der A'L-Stoss (II-c) kommt hier auch in Frage, aber bei diesem Fall ist auch solche Wahrscheinlichkeit so viel geringer, dass man sie durchaus unberücksichtigt lassen darf, soweit es sich um den Fall handelt, wo die Wirkungsstosszeit von AA'-Stoss kleiner als die vom A'L-Stoss ist. Hier muss wieder in Rücksicht gezogen werden, dass die erst durch Anthracenmolekül aufgenommene Lichtenergie ohne wesentliche Veränderung auf das angeregte Dianthracenmolekül übertragen und wieder auf das angeregte Anthracenmolekül zurückübertragen wird.⁽³⁾

Auf das Auftreten einer Übergangsmolekülart zwischen einem aktivierten Anthracenmolekül und einem Dianthracenmolekül hat Weigert⁽⁴⁾ schon hingewiesen als ein Anthracenmolekül mit dreiwertigem C-Atom (9- oder 10-Stellung). Ob ein solches Molekül überhaupt vorhanden ist, kann noch nicht genau bewiesen werden, immerhin ist man berechtigt, es als ein aktiviertes Dianthracenmolekül zu bezeichnen. Eine röntgenographische Untersuchung zeigt,⁽⁵⁾ dass ein Dianthracenmolekül aus zwei Anthracenmolekülen besteht, die mit beiden parallelen Ringebenen genau übereinander liegen und mit zwei an 9- und 10-Stellung gegeneinander ausübten Bindungen. Diese Behauptung ist aber noch nicht als ganz berechtigt anerkannt. Wenn man sich vorläufig das Molekül so vorstellt, so ist die Vermutung kaum wahrscheinlich, dass beim AA'-Stoss die Verbindung bei der beiden 9- und 10-Stellung auf einmal

stattfinden könnte; sondern man muss vielmehr annehmen, dass beim ersten Stoss die Verbindung beider Moleküle nur an die 9- oder 10-Stellung veranlasst wird und die andere Stellung unverbunden oder sogar unter ganz lockerer Verbindung bestehen bleibt. Nun mit darauf folgendem AD'-oder D'L-Stoss wird dieses Dianthracenmolekül in zwei Anthracenmoleküle zerlegt oder in ein normales Dianthracenmolekül stabilisiert. Ob darüber hinaus irgend eine Energieumsetzung erfolgt oder nicht, bleibe einstweilen dahingestellt.

Durch die eben erwähnten Überlegungen kann man sich ein Gebilde von einem angeregten Dianthracenmolekül vorstellen, und wir wollen nun versuchen, möglichst genau den Verlauf der ganzen Reaktion in allen Konzentrationsgebieten des Anthracens zu veranschaulichen.

Im Gebiet A, wo die Konzentration des Anthracens sehr klein ist, würde die Desaktivierung durch ein Lösungsmittelmolekül ziemlich stark beeinflusst, da die Wirkungsstosszahl der AA'-Stöße beträchtlich geringer ist als die A'L-Stöße. Demgemäß würde die Reaktionsgeschwindigkeit der Dianthracenbildung mit der Molekülzahl des Anthracens und zwar des normalen, die zur Vereinigung mit Aktivierten ins Dianthracenmolekül sowie zur Desaktivierung dessen vor sich gehen zunehmen. Dieser Vorgang zeigt sich in dem linken Teil der Kurven in Fig. 1 und 2 in der II Mitteilung. Die Fluorescenzerscheinung, kommt bei der Anthracenkonzentration oberhalb 10^{-4} Mol/l. schon nicht mehr in Betracht, daher spielt sie hier in diesem Gebiet keine Rolle.⁽⁶⁾

Ist nun im mittleren Konzentrationsgebiet B des Anthracens, also oberhalb bei einer bestimmten Konzentration d. h. ungefähr 10^{-3} Mol/l. der Reagierenden die Wirkungsstosszahl der AA'-Stöße grösser als die der A'L-Stöße, so wird die Reaktionsgeschwindigkeit beherrscht von der Stufe, worin die AA'-Stöße die Hauptrolle spielen. Darüber ist bereits in der ersten Mitteilung noch etwas ausführlicher diskutiert worden.⁽¹⁾

Mit kleinerer Lichtintensität der Bestrahlung verlängern sich die Kurventeile des Gebietes B, wie man aus der Fig. 1 in der II Mitteilung ersieht, d. h. der Bereich der Anfangskonzentration des Anthracens, worin die Reaktion der Dianthracenbildung nach nullter Ordnung

(4) Weigert, *Naturwiss.*, **15**, 124 (1927); A. Schöneberg, *Trans. Faraday Soc.*, **32**, 514 (1936).
 (5) J. Hengstenberg u. J. Polceios, *Ann. d. Soc. Espan. d. Fis. y. Quim.*, **30**, 5 (1932).
 (6) P. K. Seshan, *Proc. Acad. Sc. A.*, **3**, 148 (1936); *Trans. Faraday Soc.*, **32**, 689 (1936); D. Radulescu u. C. Dragulescu, *Bull. Soc. Chem. Rumania*, **17**, 9 (1936); A. A. Shishlovskij, *Comp. Rend. Acad. Sc. URSS*, **15**, 29 (1937); P. Pringsheim, *Trans. Faraday Soc.*, **35**, 15 (1939); G. B. Banerjea u. B. Misra, *Z. Phys.*, **106**, 669 (1937); S. Sam-bursky u. G. Wolfson, *Trans. Faraday Soc.*, **36**, 427 (1940).

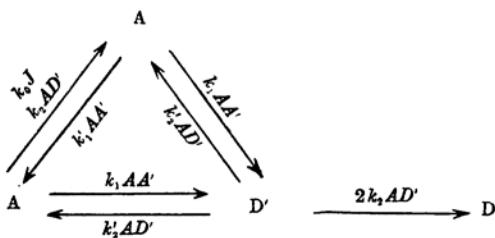
verläuft, vergrößert sich noch weiter.

Mit wachsender Anfangskonzentration des Anthracens würde dann die stationäre Konzentration des A'-Moleküls immer grösser und der Vorgang (II-a) ginge so schnell, dass das Stadium nicht mehr als reaktionsgeschwindigkeitsbestimmend gilt, oder würde die Bildungsgeschwindigkeit der D'-Moleküle durch die AA'-Stöße grösser, so spielt dann der Prozess (III-a) eine wesentliche Rolle d. h. der Reaktionsverlauf nimmt die Art des Gebietes C an.

Im obigen Sinne können wir die Bildungs- bzw. Zersetzungsgeschwindigkeit der einzelnen Molekülarten im Gebiet C folgenderweise zum Ausdruck bringen.

$$\left. \begin{array}{l} (2-a) \quad \frac{dA}{dt} = -k_0 J - (k_1 - k_1')AA' \\ \quad \quad \quad - (k_2 - k_2')AD' \\ (2-b) \quad \frac{dA'}{dt} = k_0 J - (k_1 + k_1')AA' \\ \quad \quad \quad + (k_2 + k_2')AD' \\ (2-c) \quad \frac{dD'}{dt} = 2k_1 AA' \\ \quad \quad \quad - 2(k_2 + k_2')AD' \\ (2-d) \quad \frac{dD}{dt} = 2k_2 AD' \end{array} \right\} \quad (2)$$

Oder schematisch ausgedrückt,



Dabei sind A , A' , D und D' die Anzahl der Moleküle der jeweiligen Molekülarten und k_0 die Konstante für den Lichtabsorptionsvorgang, k_1 , k_1' , k_2 und k_2' die Geschwindigkeitskonstanten und zwar k_1 bzw. k_2 für die Bildung der A' bzw. D' -Moleküle und k_1' bzw. k_2' für das Verschwinden der A' -bzw. D' -Moleküle. Für die Bildung und das Verschwinden der D' - und D -Moleküle haben wir oben zwei A -Moleküle in Umrechnung gezogen.

Unter Eliminieren von AA' und AD' findet man nun aus den Gleichungen (2-a), (2-b) und (2-c) folgende Beziehung

$$\lambda \frac{dA}{dt} + \mu \frac{dA'}{dt} + \nu \frac{dD'}{dt} = \text{Konst.} \quad (3)$$

wo λ , μ sowie ν gewisse bestimmte Konstanten sind. Daraus kann man diejenige Lösung mit

der Randbedingung, wobei für $t = 0$, $A = A_0$, $A' = 0$ und $D' = 0$ annimmt, in der Form:

$$\lambda(A_0 - A) + \mu A' + \nu D' = \alpha t \quad (4)$$

ausgedrückt werden, wobei α eine neue Konstante ist. Man sieht also, dass die Reaktionsvariable immer auf eine Ebene im vierdimensionalen Raum von A , A' , D' und t beschränkt sind.

Wir wollen nun wieder annehmen, wie wir es bereits in der I Mitteilung für das Gebiet B getan haben, auch hier für das Gebiet C, dass der Konzentration der A' -Moleküle einen bestimmten stationären Wert zuzuschreiben ist, da es sich hier wieder um einen analogen Reaktionsmechanismus genau wie in Gebiet B handelt.

Setzen wir also (2-b) gleich Null, so bekommen wir

$$\left. \begin{array}{l} \frac{dA'}{dt} = k_0 J - (k_1 + k_1')AA' \\ \quad \quad \quad + (k_2 + k_2')AD' = 0 \end{array} \right\} \quad (5)$$

oder

$$\begin{aligned} AD' &= \frac{1}{k_2 + k_2'} \{ (k_1 + k_1')AA' - k_0 J \} \\ &= \frac{1}{K_2} (K_1 AA' - k_0 J), \end{aligned} \quad (6)$$

wobei $K_1 = k_1 + k_1'$ bzw. $K_2 = k_2 + k_2'$ ist. Setzen wir (6) in (2-a) ein, so erhalten wir, dass

$$\begin{aligned} \frac{dA}{dt} &= -k_0 J \left(1 - \frac{K_2'}{K_2} \right) - \left(K_1' - \frac{K_2' K_1}{K_2} \right) AA' \\ &= -a - bA \end{aligned} \quad (7)$$

wobei $K_1' = k_1 - k_1'$ bzw. $K_2' = k_2 - k_2'$ und $a = k_0 J \left(\frac{K_2'}{K_2} \right)$ bzw. $b = \left(K_1' - \frac{K_1 K_2'}{K_2} \right) A'$ sind.

Daraus folgt dann durch die Integration von (7)

$$t = \frac{1}{b} \ln \frac{a + bA_0}{a + bA} \quad (8)$$

mit der Randbedingung von $A = A_0$ bei $t = 0$. Unter Umformen von (8) erhalten wir weiter

$$A_0 - A = (1 - e^{-bt}) \left(\frac{a}{b} + A_0 \right) \quad (9)$$

Wir kommen jetzt zur Schätzung der Größenordnung von A' . Aus der Gleichung (4') in der II Mitteilung, haben wir bereits $\frac{dD}{dt} = k'JV \exp \left(-\frac{E}{RT} \right)$, weiter $\varphi = \frac{dD}{dt} / J \sim 10^{-1}$, $v \sim 10^1$ und $\exp \left(-\frac{E}{RT} \right) \sim 10^{-3}$, so ist $k' \sim 10^2$.

Nun aber unter Benutzung von gaskinetischer Berechnung bekommen wir

$$Z_{A=1, A'=1} = 4\sigma^2 \sqrt{\frac{\pi RT}{M}} \quad (10)$$

wo σ der Radius des Anthracenmoleküls und M das Molekulargewicht des Anthracens sind. Setzt man die Zahlenwerte in diesen Ausdruck ein, indem man berücksichtigt, dass $T = 273$,

$$M = 178 \text{ und } \sigma = 1.33 \times 10^{-8} \left(\frac{M}{d} \right)^{\frac{1}{3}} = 6.96 \times 10^{-8},$$

wobei Dichte des festen Anthracens $d = 1.24$ ist, so erhält man für den Zahlenwert von $Z_{A=1, A'=1}$ 4.0×10^{-10} . Aus (2) und (3) in der II Mitteilung

$$n_{A'} = \frac{J}{n_A V Z_{A=1, A'=1}} \sim 1.7 \times 10^5, \quad (11)$$

indem man die Zahlenwerte, unter Versuchsbedingungen $J = 2.6 \times 10^{15}$ für die gesamte Strahlung aus der Lichtquelle, $V = 5 \text{ cm.}$, und n_A für die Konzentration von $1.0 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/l.}$ einsetzt. Da der Wert von A' gegen A sehr klein ist, darf man $e^{-bt} = 1 - bt$ setzen. Und weiter erhält man aus (9)

$$A_0 - A = bt \left(\frac{a}{b} + A_0 \right). \quad (12)$$

Andererseits aus der Gleichung (5), erhält man

$$A = \frac{k_0 J}{K_1 A' - K_2 D'} \quad (13)$$

Daraus folgt aus (2-c)

$$\frac{dD'}{dt} = (2k_1 A' - 2K_2 D') \frac{k_0 J}{K_1 A' - K_2 D'}. \quad (14)$$

Durch Integration dessen bekommt man

$$D' + \frac{k_1 A'}{K_2} \ln \frac{K_1 A' - K_2 D'}{K_1 A'} = 2k_0 J t \quad (15)$$

mit der Randbedingung von $D' = 0$ bei $t = 0$. Berücksichtigt man hier aber, dass (III-a) in (1) die geschwindigkeitsbestimmende Stufe ist, so ist man berechtigt $D' \ll A'$ zu setzen. Dann folgt $\ln \frac{K_1 A' - K_2 D'}{K_1 A'} \sim - \frac{K_2 D'}{K_1 A'}$, oder mit

wesentlich konstantem A' ist D' eine lineare Funktion von t , und unabhängig von A_0 . Nun ist offenbar

$$(A_0 - A) - A' - D' = D. \quad (16)$$

Nun ist aber, aus der Gleichung (12), $A_0 - A$ linear von t und A' konstant und schliesslich D' wieder linear von t . In der Messung der Dianthracenbildung in der bestimmten Belichtungszeitdauer d. h. mit konstantem t ist D also linear von A_0 . Dass diese Schlussfolgerung mit den Versuchsergebnissen in Gebiet C gut übereinstimmt ist in den Tabellen 1 und 2 sowie in den Fig. 1 und 2 in der II Mitteilung klar dargestellt.

In der Tabelle 1 hat man die aus der experimentellen Resultate gewonnenen Zahlenwerte von den in der Formel (12) aufgetretenen beiden Koeffizienten a sowie b zusammengestellt. Die beiden sind, wie man schon erwartete, unabhängig von der Belichtungszeitdauer bei jeglicher Temperatur. Übrigens ist $a = k_0 J \times \left(1 - \frac{K_2'}{K_2} \right)$ fast unabhängig von der Tempe-

Tabelle 1

Die Werte von a und b in der Gleichung (12) bei Verschiedener Temperatur und Verschiedener Belichtungszeitdauer

Belichtungszeitdauer, Stunden	10.0		7.0		5.0	
	\overbrace{a}	\overbrace{b}	\overbrace{a}	\overbrace{b}	\overbrace{a}	\overbrace{b}
-10°C.			0.58	0.56	0.60	0.58
0°C.	0.60	0.91	0.58	0.93	0.60	0.90
30°C.			0.58	1.00	0.60	1.00

ratur. Und dieser Befund verträgt sich mit der Annahme, dass das Verhältnis $\frac{K_2'}{K_2}$ nicht wesentlich von der Temperatur beeinflusst wird.

Aus der Tatsache, dass der Wert von b stark mit der Temperatur zunimmt, braucht man nur zu postulieren, dass die stationäre Konzentration des A' Moleküls stark mit der Temperatur zunimmt.

Es bleibt noch übrig, dass das Verhalten der Kurve im Gebiet C nicht weiter unendlich anhalten könnte, da sonst die Konzentration der angeregten Gebilde weiter unendlich zunehmen würde. Dazu wurden unsere Messungen mit zu weniger Belichtungszeitdauer und zu kleinem Konzentrationsbereich durchgeführt. Man muss hier postulieren, dass unter einer sehr langen Messungszeitdauer die Konzentration des Anthracens allmählich kleiner wird und infolgedessen die Bildungsgeschwindigkeit des Dianthracens sich wieder verlangsamt.

Zusammensetzung

1. Wir haben die Elementarprozesse dieser Umsetzung ausführlich überlegt und ohne weiteres den Reaktionsmechanismus massgebend erörtert.

2. Die aus der obigen Überlegung gewonnenen Rechnungsresultate stimmten mit dem experimentellen Befund sehr gut überein.
-

*Institut für physikalische Chemie der
Stadt Universität Tokyo, Tokyo*