

Photolyse von Monophenylphosphat und e_{aq}^- -Bildung in wäßriger Lösung*

Von

N. Getoff und Sonja Solar

Aus dem Institut für Theoretische Chemie und Strahlenchemie
der Universität Wien, Österreich

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 7. November 1973)

Photolysis of Monophenyl Phosphate and Formation of e_{aq}^- in Aqueous Solution

At photolysis (253.7 nm) of monophenylphosphate ($10^{-3}M$) in O_2 -free neutral aqueous solution were determined: orthophosphate ($\Phi = 0.006$), phenol ($\Phi = 0.0029$), besides of small amounts of phosphorous acid, benzene, 2,2'-dihydroxybiphenyl and traces of 2,4'- and 4,4'-dihydroxybiphenyl. The yield of the main products is smaller at pH 2 and 12. Polymers were formed at u.v.-doses $> 2 \cdot 10^{19} hv/ml$. The electron yield determined by means of N_2O increases from $\Phi(N_2) = \Phi(e_{aq}^-) = 0.012$ to 0.019 changing the ester concentration from 0.001 to 0.1M. $\Phi(N_2)$ -value rises by addition of methanol or increasing pH. As electron ejecting state an excited complex is postulated. The effective ionization potential of phenylphosphate in aqueous solution is ≤ 4.9 e.v.

1. Einleitung

Über den genauen Zusammenhang der Prozesse, die bei der UV-Bestrahlung von Phosphorsäureestern ablaufen, insbesondere über den Mechanismus der Bildung der dabei entstehenden „solvatisierten Elektronen“ (e_{aq}^-), ist wenig bekannt.

Es ist bereits über die Abspaltung von Orthophosphat als Folge der Photolyse einer Reihe von Alkylphosphaten, jedoch ohne Angabe der organischen Produkte, berichtet worden¹. Weitgehende Untersuchungen über den photolytischen Abbau von Äthylmonophosphat², α -D-Glucose-1- und Glucose-6-phosphat³ und über Glycerin-1- und Glycerin-2-phosphat⁴ in wässrigen Lösungen sind ebenfalls durchgeführt worden. Bei den Glucosephosphaten wurde unter anderem gezeigt, daß im Bereich

* Frau Univ.-Prof. Dr. B. Karlik zum 70. Geburtstag gewidmet.

von 200—180 nm eine Ladungsübertragung zum Lösungsmittel stattfindet. Dabei wurde auch die Bildung von e_{aq}^- beobachtet³. Ferner wurde festgestellt, daß die Photolyse (bei 253,7 nm) von Glycerophosphat in luftfr. wäßr. Lösung neben der Abspaltung von Orthophosphat als Hauptprodukte ($\Phi = 0,01$) Wasserstoff, Glycidol, Glyceraldehyd bzw. Dihydroxyaceton und Glykolsäure ergibt. In Gegenwart von Sauerstoff steigt die Ausbeute an Orthophosphat und Glykolsäure an. Als Hauptprozeß wurde in beiden Fällen die Spaltung der C—O-Bindung (98%) festgestellt⁴.

Nun war es von Interesse, an einem geeigneten Phosphorsäureester die intramolekulare Energieübertragung von dem selektiv angeregten organischen Teil des Moleküls auf die Phosphatgruppe zu studieren. Im Falle eines solchen Prozesses wäre von der nicht angeregten Phosphatgruppe Abgabe eines Elektrons zu erwarten. Auf diese Weise könnte man über die Energie- und Ladungsübertragung in biologischen Systemen, die ähnliche molekulare Komponenten enthalten, Schlüsse ziehen. Unter diesen Voraussetzungen fiel die Wahl auf Monophenylphosphat als Modellsubstrat, da man den Benzolring mittels UV-Licht von 253,7 nm selektiv im 1. Singlett anregen kann. Außerdem war bis jetzt nicht bekannt, welche Produkte bei der Photolyse aromatischer Phosphorsäureester entstehen.

2. Experimenteller Teil

2.1. Lösungen

Zur Herstellung der Lösungen verschiedener Konzentration (10^{-3} bis 10^{-1} mol/l) wurde stets dreifach destill., vorbestrahltes Wasser⁵ und p. a. Dinatrium-monophenylphosphat (E. Merck) verwendet. Zur Einstellung des pH-Wertes diente p. a. $HClO_4$ bzw. p. a. NaOH (E. Merck). Das in der Natronlauge stets enthaltene Carbonat wurde durch Zugabe von $Ba(OH)_2$ in der Hitze ausgefällt und entfernt. Die Phenylphosphat-Lösungen wurden vor der Bestrahlung mit O_2 -freiem Argon bzw. Stickstoff (80 cm Kolonne mit alkal. Pyrogalllösung) 45—60 Min. gesättigt.

2.2. UV-Quellen

Um die photochemischen Produkte des Phenylphosphates in größeren Mengen zu erhalten, wurde zunächst eine Hg-Mitteldrucklampe („Philips“ HPK 125 W bzw. „Astralux“ 125 W) in Kombination mit einem Tubus-Bestrahlungsgefäß aus Quarz mit Kühlung für die Lösung verwendet. Im Bereich von 200—300 nm emittierten diese Lampen eine Reihe von Linien (253,7; 265; 280,5; 289,5; 296,7 nm u. a.), die vom Phenylphosphat absorbiert werden. Da die Aktinometrie in diesem Fall nicht einfach ist, erfolgte das genaue Studium der Ausbeute der einzelnen Produkte unter Verwendung einer Hg-Niederdrucklampe („Osram“, HNS 10 W, ozonfrei), die ausschließlich UV-Licht mit $\lambda = 253,7$ nm ($184,9$ nm $< 10^{-100}$) liefert. Die Bestrahlungsapparatur wurde schon beschrieben^{5, 6}. Sie ermöglicht eine UV-Bestrahlung der Lösung bei verschiedenen Temperaturen (10 bis 70 °C; Thermostat).

2.3. Aktinometrie

Die Intensität (I_0 in $hv/ml \cdot min$) der ozonfreien Lampe (HNS 10 W) wurde periodisch sehr sorgfältig bei verschiedenen Temperaturen (10 bis 70 °C) mittels zweier Aktinometersysteme, Monochloressigsäure⁷ und Kaliumeisen(III)-oxalat^{8, 9}, bestimmt.

Die Lampe wurde zunächst außerhalb der Apparatur 15 Min. lang auf Hochleistung gebracht und hierauf die Lösung belichtet. Die Photolyse der O_2 -freien Monochloressigsäure (0,2 mol/l) wurde jeweils bei etwa 1% gehalten. Die Berechnung der Lampenintensität erfolgte unter Berücksichtigung der linearen Temperaturabhängigkeit des $\Phi(Cl^-)$ -Wertes: bei 10 °C: $\Phi(Cl^-) = 0,18$; bei 70 °C: $\Phi(Cl^-) = 0,72^7$.

Das Kaliumeisen(III)-oxalat-System ist weniger temperaturempfindlich¹⁰. Da dieses Aktinometer auch langwelliges UV- und sichtbares Licht erfaßt, wurde dieser Lichtanteil mittels eines 2 mm-Pyrex-Filters für die 253,7 nm-Linie getrennt bestimmt und vom Gesamtwert abgezogen. Beide Aktinometer lieferten sehr gut übereinstimmende Ergebnisse, z. B. wurde bei 40 °C für I_0 der Wert $(1,0 \pm 0,05) \cdot 10^{18} hv/ml \cdot min$ erhalten.

2.4. Chemische Analysen

2.4.1. *Die gasförmigen Produkte* (H_2 , in Lösungen, die mit N_2O gesättigt sind, entsteht auch N_2) wurden durch Abpumpen aus der bestrahlten Lösung mittels einer Hochvakuumapparatur gewonnen, ihr Volumen genau gemessen und gaschromatographisch (Molekularsieb 5 Å) bestimmt. Ihre Ausb. ist in Molekülen/ml \cdot min angegeben.

2.4.2. *Phosphat*. Zur Bestimmung der Phosphatausbeute der bestrahlten Lösungen wurden zwei Methoden kombiniert. Zunächst wurde das Phosphat vom unverbrauchten Ester und den anderen Produkten chromatographisch abgetrennt [*DC*-Cellulose-Platten, 0,1 mm Schichtdicke; Laufmittel: Isopropylalkohol : i-Butanol: konz. NH_3 : $H_2O = 4 : 2 : 2 : 2$; Dauer: 4—5 Stdn.; Entwickler: 5 ml 60proz. $HClO_4$, 10 ml 1 mol/l HCl ; 25 ml 4proz. Ammonmolybdat, 60 ml destill. H_2O ; nach Trocknen mit einem Föhn wird die Platte 7 Min. bei 85 °C im Trockenschrank gehalten, hierauf 10 Min. mit UV-Licht einer Hg-Niederdrucklampe bestrahlt, wobei die Zonen sichtbar (blau) gemacht wurden. R_f -Werte: $P_2O_7^{4-}$ 0,08; $P_2O_6^{4-}$ 0,11; HPO_4^{2-} 0,20; HPO_3^{2-} 0,32; $H_2PO_2^-$ 0,65; Monophenylphosphat 0,45; s. auch ¹¹]. Nun wurden die einzelnen Zonen getrennt abgekratzt, in je einem Quarztiegel vorsichtig verascht und der Rückstand in je 1 ml 6M- HCl aufgenommen, 30 Min. im Trockenschrank bei 85 °C gehalten (Hydrolyse von event. gebildeten Metaphosphaten in Orthophosphat) und hierauf mit Wasser auf 10 ml verdünnt. 2 ml dieser Lösung von jeder Zone wurden zur spektrometrischen Bestimmung des Phosphats verwendet. Der Reihe nach wurden 4 ml H_2O , 2,5 ml 4M- $HClO_4$, 0,5 ml 0,1M-Ammonmolybdat, 2 ml Probelösung und 1 ml 0,1M-Eisensulfatlösung zugegeben, geschüttelt und in 1 cm Küvetten innerhalb 1 Min. die Extinktion bei 830 nm gemessen. Zur Auswertung wurde eine entsprechende Eichkurve zu Hilfe genommen.

2.4.3. *Phenol*. Das Phenol wurde zunächst chromatographisch abgetrennt und identifiziert [*DC*-Plastikfolien Kieselgel von E. Merck; Benzol : Eisessig : Methanol = 70 : 4 : 8; Entwickler: Diazoreagens aus zwei Lösungen: a) 0,5proz. wäßr. Echtblausalz B; b) 1,1M-NaOH^{11, 12}; R_f -

Werte: die Polymere bleiben am Start, 4,4'-Dihydroxybiphenyl 0,30; 2,4'-Dihydroxybiphenyl 0,35; 2,2'-Dihydroxybiphenyl 0,45 und Phenol 0,50].

Es zeigte sich, daß bei kürzerer Bestrahlungsdauer (bis 15 Min., HNS 10 W-Lampe) als org. Produkt praktisch nur Phenol neben Spuren von 2,2'-Dihydroxybiphenyl entsteht. Daher konnte die bestrahlte Lösung direkt zur spektrophotometrischen Phenolbestimmung¹³ verwendet wer-

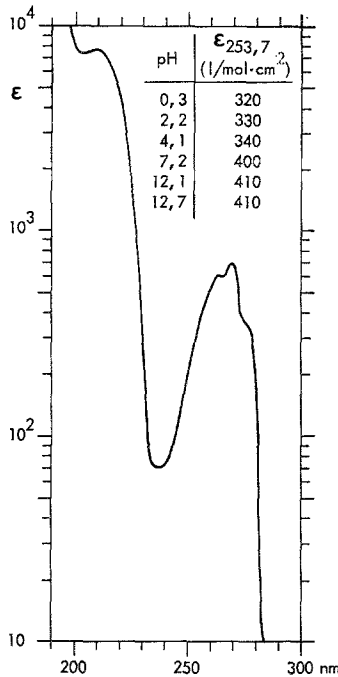


Abb. 1. Absorptionsspektrum von Monophenylphosphat bei pH = 7,2 (ϵ in l/mol·cm). *Einschub:* pH-Abhängigkeit des ϵ -Wertes bei 253,7 nm

den. Zu 10 ml Probelösung wurden zugesetzt: 36 ml Wasser, 1 ml konz. NH_3 , 1 ml 5proz. NH_4Cl -Lösung, 1 ml 2proz. 4-Aminoantipyrin nach kräftigem Schütteln wurde 1 ml 8proz. $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ -Lösung hinzugefügt und innerhalb von 10 Min. die Extinktion bei 505 nm gemessen. Unter diesen Bedingungen wurde $\epsilon_{505} = 1,3 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bestimmt. Die Phenolausbeute ist ebenfalls in Molekülen/ml·min angegeben.

2.4.4. *Benzol.* 200 ml bestrahlter Lösung wurden zunächst mit fester NaOH auf pH 12 gebracht und das Benzol dreimal mit je 15 ml Äther durch Schütteln extrahiert. Dabei bleibt das Phenolat in der wäßr. Phase. Die Benzolbestimmung erfolgte gaschromatographisch (Kolonnen: Carbowax 1500 bzw. Phenylsilikonöl).

3. Ergebnisse

3.1. Absorption von Monophenylphosphat

Das Absorptionsspektrum von Phenylphosphat in wäßriger Lösung wurde mit einem Zeiss-Spektralphotometer (PMQII) aufgenommen (Abb. 1). Im Einschub sind die ϵ -Werte bei 253,7 nm für verschiedene pH-Werte angegeben.

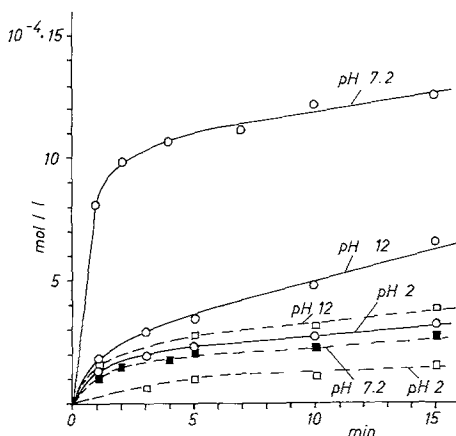


Abb. 2. Bildung von Phosphat (—) und Phenol (-----) bei der Photolyse von 10^{-3} mol/l Phenylphosphat (N_2 -gesättigt, $30^\circ C$) als Funktion der Bestrahlungsdauer. Lampe: Philips, HPK 125 W

3.2. Produktbildung mit der HPK 125 W-Lampe

Die Photolyse von Monophenylphosphat in O_2 -freien Lösungen bei Anwendung der HPK 125 W-Lampe führt bei kürzerer Bestrahlung hauptsächlich zur Bildung von Orthophosphorsäure und Phenol. Daneben konnten geringe Mengen von phosphoriger Säure und 2,2'-Dihydroxybiphenyl nachgewiesen werden. Bei längerer Bestrahlung stieg die Ausbeute an phosphoriger Säure an, und es konnte auch Hypophosphorsäure sowie 2,4'- und 4,4'-Dihydroxybiphenyl nachgewiesen werden. In der Gasphase wurde kein Wasserstoff bestimmt. Außerdem entstehen, wenn die Esterlösung länger als 25 Min. bestrahlt wird, Polymere. Ihre Ausbeute ist in saurem Medium bzw. in Gegenwart von Sauerstoff viel höher als in neutraler Lösung. Das Polymer ist in $10^{-3}M$ NaOH löslich. Das flockenartige voluminöse Polymer wurde bei einer 120min. Bestrahlung gewonnen, und die Elementaranalyse ergab: 58,1% C, 6,5% H und 1,6% P.

In Abb. 2 ist die Ausbeute an Orthophosphat und Phenol in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer mit der HPK 125 W-Lampe bei pH 2, 7,2 und 12 gezeigt. Daraus ist ersichtlich, daß unter diesen Bedingungen die Produktbildung bereits nach einer Bestrahlungsdauer von 1 Min. von einem linearen Verlauf abweicht. Dies ist hauptsächlich auf die sehr hohe Intensität der Lampe zurückzuführen, wobei auch eine Photolyse der Produkte und das Auftreten von Sekundärreaktionen sich stark bemerkbar machen.

Es sei dabei hervorgehoben, daß die Phosphatausbeute bei pH 7,2 am höchsten ist, während Phenol bei pH 7,2 und 12 etwa die gleiche Ausbeute zeigt.

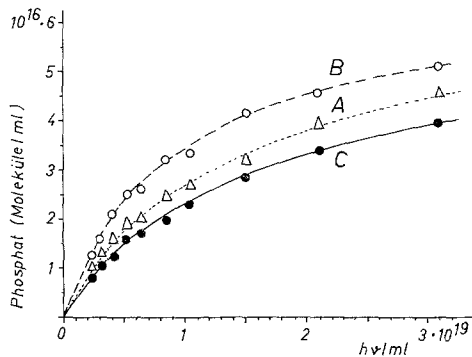


Abb. 3. Phosphatbildung bei der Photolyse von Monophenylphosphat als Funktion der UV-Dosis ($\lambda = 253,7$ nm) bei verschiedenen pH-Werten.

Lösung: 10^{-3} mol/l Phenylphosphat, gesättigt mit N_2 -Gas, $30^\circ C$.

A: pH = 2, B: pH = 7,2 und C: pH = 12

3.3. Produktbildung unter dem Einfluß der 253,7 nm-Linie

3.3.1. Bildung von Orthophosphat und Phenol

Die weiteren Ergebnisse wurden durch Bestrahlung des Phenylphosphates mit der HNS 10 W-Lampe erhalten. Diese Lampe emittiert, wie bereits angeführt, nur die 253,7 nm-Linie ($4,9$ eV/ $h\nu$) und erlaubt daher eine präzise Aktinometrie.

Die Phosphatausbeute ist in Abb. 3 als Funktion der UV-Dosis bei drei pH-Werten dargestellt. Daraus ist ersichtlich, daß bei einer UV-Dosis oberhalb $0,5 \times 10^{19}$ $h\nu/ml$ bereits Sekundärreaktionen auftreten. Einen ähnlichen Verlauf zeigte auch die Phenolbildung. Die aus dem linearen Teil der Ausbeute—Dosis—Kurven berechneten Quantenausbeuten (Φ) für Orthophosphat und Phenol sind in Tab. 1 zusammengestellt.

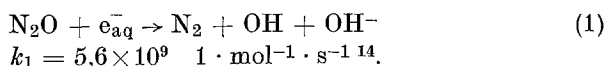
Bei der Photolyse (253,7 nm) von 10^{-2} mol/l Phenylphosphat (pH 7,2) wurden außerdem geringe Mengen Benzol ($\Phi \simeq 2 \times 10^{-2}$) und phosphorige Säure ($\Phi \simeq 10^{-4}$) bestimmt. Ferner konnten 2,2'-Dihydroxybiphenyl ($\Phi \simeq 10^{-4}$) neben Spuren von 2,4'- und 4,4'-Dihydroxybiphenyl festgestellt werden. Auch hier konnte kein Wasserstoff nachgewiesen werden. Bei Anwendung von höheren Dosen ($> 2 \times 10^{19}$ $h\nu/ml$) tritt ebenfalls die Bildung eines Polymers auf. Es wurde nicht weiter untersucht.

Tabelle 1. *Quantenausbeuten (Φ) von Phosphat und Phenol, gebildet bei der Photolyse (253,7 nm) von 10^{-3} mol/l Monophenylphosphat in O_2 -freier wäßr. Lösung bei 30 °C*

pH	Φ (Phosphat)	Φ (Phenol)	Φ (Phosphat)
			Φ (Phenol)
2	$5 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	3,1
7,2	$6 \cdot 10^{-3}$	$2,9 \cdot 10^{-3}$	2,1
12	$4 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	2,2

3.3.2. Photochemische Bildung von e_{aq}^-

Die Bildung von e_{aq}^- wurde ausschließlich unter Anwendung der HNS 10 W-Lampe (UV-Licht von nur 253,7 nm) untersucht. Die Phenylphosphatlösungen wurden mit N_2O gesättigt (bei 20 °C etwa 3×10^{-2} mol/l N_2O), das als ein sehr guter Elektronenfänger wirkt:



Die gemessene N_2 -Ausbeute wird zunächst derjenigen von e_{aq}^- als gleich betrachtet. Bei einigen Versuchsreihen wurden die OH-Radikale, die nach Reaktion (1) entstehen, durch Zugabe von 1 mol/l Methanol abgefangen [$k(OH + CH_3OH) = 0,9 \times 10^9$ l/mol/s]¹⁵. In Abb. 4 ist die photochemische Bildung von e_{aq}^- in Abhängigkeit von der Konzentration des Phenylphosphats (von 10^{-3} bis 2×10^{-1} mol/l) dargestellt. Daraus ist ersichtlich, daß die Ausbeute von e_{aq}^- bis 5×10^{-2} mol/l Ester linear verläuft und sich dann einem Sättigungswert nähert. In Gegenwart von Methanol sind die Werte höher, die Kurve jedoch verläuft fast parallel.

Im Einschub von Abb. 4 ist der lineare Verlauf der Anzahl von e_{aq}^- als Funktion der UV-Dosis für 10^{-3} und 10^{-2} mol/l Ester sowie für 10^{-2} mol/l Ester in Gegenwart von 1 mol/l Methanol gezeigt. Aus den Kurven in Abb. 4 wurden einige $\Phi(e_{aq}^-)$ -Werte berechnet und in Tab. 2 zusammengestellt.

Es sei auch bemerkt, daß in Gegenwart von Methanol eine Polymerbildung bis zu einer Dosis von 2×10^{19} $h\nu$ /ml nicht beobachtet wurde.

Ferner wurde festgestellt, daß mit der Erhöhung des pH-Wertes

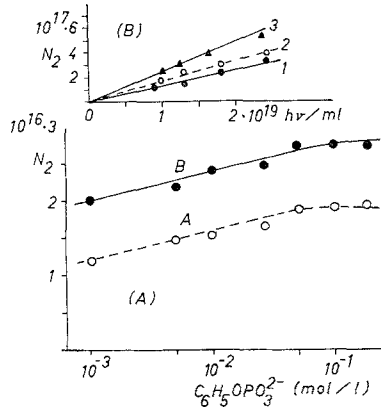


Abb. 4(A). N_2 -Bildung in Abhängigkeit von der Phenylphosphatkonzentration (pH 7,2). A. 10^{-3} bis $2 \cdot 10^{-1}$ mol/l Phenylphosphat; N_2O gesättigt. B. wie unter A, jedoch in Gegenwart von 1 mol/l Methanol UV-Dosis (253,7 nm): 10^{19} $h\nu$ /ml, Temperatur: $30^\circ C$. (B) Photochemische Bildung von N_2 (bzw. e_{aq}^-) als Funktion der UV-Dosis (253,7 nm) aus Phenylphosphat bei pH 7,2. 1. 10^{-3} mol/l Phenylphosphat, 2. 10^{-2} mol/l Phenylphosphat, 3. 10^{-2} mol/l Phenylphosphat und 1 mol/l Methanol. Alle Lösungen wurden mit N_2O gesättigt

Tabelle 2. Änderung von $\Phi(e_{aq}^-)$ mit der Konzentration von Monophenylphosphat, dem pH-Wert bzw. durch Methanolzusatz. UV-Dosis: 10^{19} $h\nu$ /ml (253,7 nm), Temp.: $30^\circ C$. Alle Lösungen wurden mit N_2O gesättigt

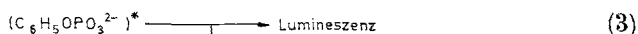
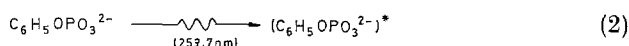
Lösung	pH	$\Phi(N_2) = \Phi(e_{aq}^-)$
10^{-3} mol/l Ester	7,2	0,012
10^{-2} mol/l Ester	7,2	0,016
10^{-1} mol/l Ester	7,2	0,019
10^{-3} mol/l Ester		
1 mol/l Methanol	7,2	0,020
10^{-2} mol/l Ester		
1 mol/l Methanol	7,2	0,024
10^{-1} mol/l Ester		
1 mol/l Methanol	7,2	0,028
10^{-2} mol/l NaOH		
10^{-2} mol/l Ester	12	0,086

der Phenylphosphatlösung die Ausbeute der e_{aq}^- ansteigt (s. Tab. 2). Einen ähnlichen Effekt zeigte auch die Erhöhung der Temperatur. Untersuchungen in dieser Richtung sind zur Zeit in Gang und darüber wird getrennt berichtet.

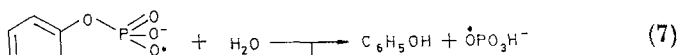
4. Diskussion

Je nach dem pH-Wert der Lösung liegt das Monophenylphosphat in einfach oder doppelt dissoziierter Form vor ($pK_1 \approx 2,1$, $pK_2 = 6,2$)¹⁶. Der Einfachheit halber werden zunächst die Reaktionen im neutralen Medium (bei pH 7,2 : 85% als $C_6H_5OPO_3^{2-}$) besprochen.

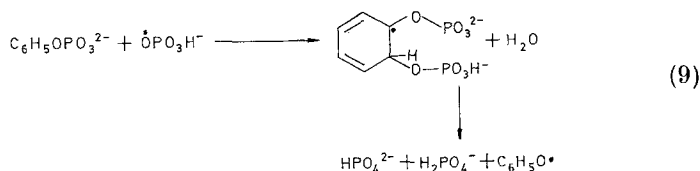
Als Folge der Anregung des Phenylphosphats ins 1. Singlett können prinzipiell folgende monomolekulare Prozesse ablaufen:



Auf Grund der Produktausbeute darf angenommen werden, daß Reaktion (4) bei der Photolyse maßgebend beteiligt ist. Die Spezies $C_6H_5OP\dot{O}_3^-$ dürfte hauptsächlich wie folgt hydrolysieren:



Das Radikal $HP\dot{O}_4^-$ bzw. $OP\dot{O}_3^{2-}$ [s. Reaktion (6) und (7)] wirkt oxidierend, ähnlich dem OH-Radikal. Da das Phenylphosphat im Überschuß vorliegt, wird es sehr wahrscheinlich damit unter Adduktbildung reagieren. Dieses Zwischenprodukt kann in der Folge zu zwei Phosphatmolekülen und einem Phenoxyradikal hydrolysieren:



Der Mechanismus gemäß den Reaktionen (4), (7) und (9) ist mit dem erhaltenen Verhältnis von $\Phi(\text{Phosphat})/\Phi(\text{Phenol}) = 2,1$ im pH-Bereich von 7 bis 12 (s. Tab. 1) konsistent.

In saurer Lösung scheinen die Reaktionen (7) sowie (8), gefolgt

von (9), im gleichen Ausmaß zu verlaufen. Dies würde das höhere Verhältnis von $\Phi(\text{Phosphat})/\Phi(\text{Phenol}) = 3,1$ (s. Tab. 1) erklären.

Die geringe Menge phosphoriger Säure zeigt, daß die Reaktion (5) von untergeordneter Bedeutung ist. Das $\text{C}_6\text{H}_5\cdot$ -Radikal dürfte zunächst mit dem Phenylphosphat ein Addukt liefern. Sein weiteres Schicksal wird hier nicht näher betrachtet; wahrscheinlich ist es bei der Polymerbildung beteiligt.

Es sei noch erwähnt, daß das im ersten Singlett angeregte Phenylphosphat sich in folgenden Gleichgewichtszuständen befinden kann:



bzw.

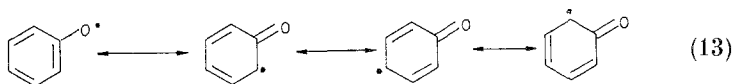


Dabei dürfte das elektronisch angeregte Anion $(\text{C}_6\text{H}_5\text{OPO}_3\text{H}^-)^*$ ebenfalls die Prozesse (3) bis (6) eingehen bzw. ein H-Atom von der Phosphatgruppe abspalten:



Das H-Atom bildet mit dem Phenylphosphat das entsprechende Addukt und daher konnte kein Wasserstoff nachgewiesen werden.

Für das nach Reaktion (5), (8) und (9) gebildete Phenoxylradikal $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}\cdot$ sind folgende Resonanzstrukturen möglich:



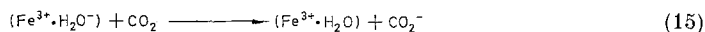
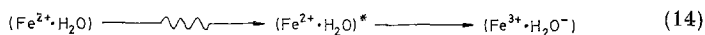
Außerdem reagiert es nicht mit dem Wasser, sondern dimerisiert ($2k = 5,6 \times 10^9 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-117}$) unter Bildung einer Anzahl von Produkten. Das bei der Photolyse von Phenol gebildete $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}\cdot$ -Radikal liefert bekanntlich als Hauptprodukte 4,4'-, 2,4'- und 2,2'-Dihydroxybiphenyl u. a. Verbindungen^{17, 18}. Wie bereits erwähnt, konnten diese Produkte auch bei der Photolyse des Phenylphosphats nachgewiesen werden. Die Reaktionen werden hier nicht näher diskutiert.

Ein anderer möglicher Weg für das Verschwinden des $(\text{C}_6\text{H}_5\text{OP}\ddot{\text{O}}_3^-)$ -Radikals [Reaktion (4)] ist die Dimerisation, gefolgt von einer Hydrolyse des Dimeren unter Bildung von zwei Phenolmolekülen und zwei $(\text{HP}\ddot{\text{O}}_4^-)$ -Radikalen. Um diesen Sachverhalt zu klären, werden zur Zeit Blitzphotolyse-Versuche unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt.

Die photochemische N_2 -Bildung in Gegenwart von N_2O zeigt eine Elektronenabgabe von Phenylphosphat [Reaktion (4) und (1)]. Dieser Prozeß beruht auf einer „intramolekularen Energieübertragung“, und zwar von dem spezifisch im 1. Singlett angeregten Benzolring auf die

Phosphatgruppe. Die N_2 -Ausbeute steigt mit der Konzentration des Phenylphosphates infolge der gegebenen Absorptionsverhältnisse (s. Abb. 1) an und erreicht einen Grenzwert von $\Phi(N_2) = 0,019$ bei 0,1 mol/l Ester. In Gegenwart von Methanol ist der Wert höher, $\Phi(N_2) = 0,028$ (s. Tab. 2). Das Methanol dürfte die N_2 -Bildung auf besondere Weise beeinflussen. Vergleichsweise sei erwähnt, daß bei der Photolyse von Phenol bei pH 7, (0,1 mol/l C_6H_5OH und 1 mol/l Methanol) $\Phi(N_2) = \Phi(e_{aq}^-) = 0,03$ ist bzw. bei pH 12 $\Phi(N_2) = 0,16^{19}$.

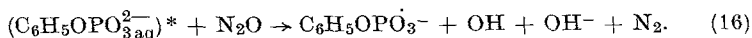
Zur Erklärung der Elektronenabgabe von photochemisch angeregten Systemen sind verschiedene Prozesse vorgeschlagen worden. Bei der CO_2 -Reduktion in wäßr. Lösung in Gegenwart von Eisen(II)-ionen wurde die Existenz eines angeregten Komplexes postuliert, der an einen Akzeptor (CO_2 , H_{aq}^+ etc.) ein Elektron abgeben kann²⁰:



Andere Autoren²¹ nahmen bei der Bildung von Elektronen aus Phenolat an, daß das Elektron vom angeregten Molekül ($C_6H_5O^-$)* abgegeben wird, jedoch in Wechselwirkung mit dem Phenoxyradikal ($C_6H_5O\cdot$) bleibt („Käfig-Effekt“) (s. auch ²²). In Abwesenheit eines Akzeptors kann das Elektron von diesem metastabilen Zustand entweder an das Lösungsmittel abgegeben werden oder mit dem $C_6H_5O^-$ -Radikal rekombinieren.

Als elektronabgebender Zustand bei der UV-Bestrahlung von Indol- und Methylindolderivaten in wäßr. Lösung wurde ein Singlett-„Exciplex“ diskutiert²³. Dabei kann der Exciplex ein Elektron an das Wasser abgeben, das hierauf vom N_2O abgefangen wird, oder aber der Exciplex reagiert direkt mit N_2O unter N_2 -Bildung. Die zweite Möglichkeit wurde durch eine Erhöhung der N_2 -Ausbeute bei N-Methylindol von $\Phi(N_2) = 0,085$ auf 0,215 bei Steigerung der N_2O -Konzentration von $9,6 \times 10^{-4}$ mol/l auf $2,25 \times 10^{-2}$ mol/l N_2O bewiesen.

Andererseits wurde bei dem Phenylphosphat—Wasser-System eine enge Korrelation zwischen der Fluoreszenz und der Bildung von N_2 in N_2O -gesättigten Lösungen festgestellt²⁴. Dieses Phänomen sowie die Erhöhung der N_2 -Ausbeute in Anwesenheit von 1 mol/l Methanol (s. Abb. 4) läßt sich am besten durch die Existenz eines metastabilen Komplexes aus dem angeregten Phenylphosphat und den als Solvathülle beteiligten Lösungsmittelmolekülen erklären. Der fluoreszierende Zustand des im 1. Singlett angeregten Phenylphosphat—Wasser-Systems dürfte der Vorgänger des elektronenabgebenden Komplexes sein. Er hat eine Lebensdauer, die ausreicht, um Elektronen an das Lösungsmittel abzugeben [Reaktion (4)] bzw. mit einem Elektronenakzeptor (z. B. N_2O , CO_2 etc.) direkt zu reagieren:



Die Abgabe eines Elektrons von der Phosphatgruppe des besprochenen Komplexes in angeregtem Zustand an das Wasser zeigt, daß dieser Prozeß schon bei einer Energie unterhalb 4,9 eV erfolgen kann. Vergleichsweise sei erwähnt, daß das Ionisierungspotential von Wasserdampf 12,6 eV beträgt, während die Elektronenabgabe aus flüssigem Wasser schon bei etwa 6,5 eV möglich ist²⁵.

Schließlich sei bemerkt, daß der Einfluß des Methanols und des OH_{aq}^- auf die Erhöhung von $\Phi(\text{N}_2)$ noch nicht restlos geklärt ist. Wahrscheinlich ist Methanol bzw. OH_{aq}^- bei der Bildung des angeregten Komplexes beteiligt. Zur Klärung dieses Sachverhalts sind weitere Untersuchungen geplant.

Dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung wird für die zur Verfügung gestellten Geräte besonderer Dank ausgesprochen. Einer von uns (S. S.) dankt dem Fonds für die Gewährung eines Stipendiums.

Literatur

- ¹ E. Bamann, K. Gubitz und H. Trapmann, Arch. Pharm. **4**, 240 (1961).
- ² M. Halmann und I. Platzner, J. Chem. Soc. **1965**, 5380.
- ³ L. Kugel und M. Halmann, J. Amer. Chem. Soc. **38**, 3566 (1966).
- ⁴ J. Greenwald und M. Halmann, J. Chem. Soc. **1972**, 1095.
- ⁵ N. Getoff, Mh. Chem. **99**, 1136 (1968).
- ⁶ N. Getoff und G. O. Schenk, Photochem. Photobiol. **8**, 167 (1968).
- ⁷ R. N. Smith, Ph. A. Leighton und W. G. Leighton, J. Amer. Chem. Soc. **61**, 2299 (1939).
- ⁸ C. A. Parker, Proc. Roy. Soc. [London] A **220**, 104 (1953).
- ⁹ C. G. Hatchard und C. A. Parker, Proc. Roy. Soc. [London] A **235**, 518 (1956).
- ¹⁰ J. G. Calvert und J. N. Pitts, Jr., Photochemistry, S. 783. London: Wiley. 1966.
- ¹¹ F. Cremer, Papierchromatographie, S. 135. Weinheim: Verlag Chemie. 1962.
- ¹² H. Jatzkewitz und U. Lenz: Z. physiol. Chem. **305**, 53 (1956).
- ¹³ E. F. Mohler, Jr., und L. N. Jacob, Analyt. Chem. **29**, 1369 (1957).
- ¹⁴ J. P. Keene, Radiation Res. **22**, 1 (1964).
- ¹⁵ R. L. Willson, C. L. Greenstock, G. E. Adams, R. Wageman und L. M. Dorfman, Internat. J. Radiat. Phys. Chem. **3**, 211 (1971).
- ¹⁶ M. Sacher u. a., wird veröffentlicht.
- ¹⁷ G. Dobson und L. I. Grossweiner, Trans. Faraday Soc. **61**, 708 (1965).
- ¹⁸ H. I. Joschek und S. I. Miller, J. Amer. Chem. Soc. **88**, 3273 (1966).
- ¹⁹ J. Zechner u. a., wird veröffentlicht.
- ²⁰ N. Getoff, Z. Naturforschg. **17 b**, 87 (1962).
- ²¹ J. Jortner, M. Ottolenghi und G. Stein, J. Amer. Chem. Soc. **85**, 2712 (1963).

²² *A. Weller*, in: *Fast Reactions and Primary Processes in Chemical Kinetics* (*S. Cleasson*, Hrsg.), S. 413. New York: Interscience. 1967.

²³ *T. R. Hopkins* und *R. Lumry*, *Photochem. Photobiol.* **15**, 555 (1972).

²⁴ *G. Köhler*, u. a., wird veröffentlicht.

²⁵ *J. W. Boyle*, *J. A. Ghormley*, *C. J. Hochanadel* und *J. F. Riley*, *J. Phys. Chem.* **73**, 2886 (1969).

Prof. Dr. N. Getoff
Institut für Theoretische Chemie
und Strahlenchemie
Universität Wien
Währinger Straße 38
A-1090 Wien
Österreich