

Pulsradiolytische Untersuchungen der Reaktion des e_{aq}^- mit halogenierten aromatischen Verbindungen

Josef Lichtscheidl und Nikola Getoff*

Institut für Theoretische Chemie und Strahlenchemie,
Universität Wien, A-1090 Wien, Österreich

(Eingegangen 3. Juli 1978. Angenommen 28. November 1978)

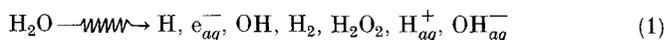
Pulse Radiolysis Investigations on the Reaction of e_{aq}^- With Halogenated Aromatic Compounds

Kinetic pulse radiolysis experiments (1 μ s pulse duration) on the reaction of e_{aq}^- with halogenated aromatic compounds (fluoro-, chloro-, bromobenzene, benzylchloride and phenethylchloride) were carried out in order to check the existence and to investigate the fate of an electron adduct. The measured absorption spectra, being identical with those previously observed for the phenyl and benzyl radical, and the *pH* dependence of the formation of the H-adducts, indicating no protonation of an intermediate RX^- , can be explained simply by quantitative elimination of the halide. No evidence for the existence of an electron adduct as an intermediate could be obtained under the applied experimental conditions.

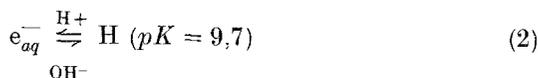
(*Keywords: Electron adducts; Halogenated aromatic compounds; Pulse radiolysis*)

Einleitung

Bei der Radiolyse des Wassers entstehen folgende Primärprodukte:



Ihre strahlenchemische Ausbeute (*G*-Wert = Anzahl der umgewandelten Moleküle pro 100 eV absorbierter Energie) bei *pH* = 7 beträgt: *G*(H) = 0,6, *G*(e_{aq}^-) = 2,7, *G*(OH) = 2,8, *G*(H₂) = 0,45, *G*(H₂O₂) = 0,72, *G*(H_{aq}⁺) = 3,3 und *G*(OH_{aq}⁻) = 0,5. Die reduzierenden Spezies stehen im folgenden Gleichgewicht:



Pulsradiolytische Untersuchungen an halogenierten Verbindungen wurden von zahlreichen Autoren durchgeführt, um die spezifischen

Reaktionen von OH, H und e_{aq}^- mit der Kohlenstoff-Halogenbildung zu untersuchen. Substanzen von Interesse waren u. a. chlorierte Ethylene^{1,2}, halogeniertes Methan³⁻⁵ sowie Propan und Butan⁶, Fluorbenzol⁷, Halouracile⁸⁻¹², Fluorbenzonnitril¹³, *o*-, *m*- und *p*-Chloranilin¹⁴. In fast allen Fällen führte der Angriff der solvatisierten Elektronen (e_{aq}^-) auf die halogenierte organische Verbindung (RX) zu einer Freisetzung des Halogenidions (X^-) und Bildung des korrespondierenden Radikals ($R\cdot$). E.S.R. Experimente mit Halouracilen bei 77 K in alkalischer Matrix zeigten, daß der erste Schritt dieser Reaktion eine Anlagerung des Elektrons an Halouracil unter Bildung eines (RX^-) ist¹⁵. In wäßriger Lösung bei Raumtemperatur kann dieses Elektronenaddukt (RX^-) prinzipiell zwei Prozesse eingehen: eine Abspaltung von X^- oder eine Protonierung unter Bildung des entsprechenden H-Adduktes (RXH) (siehe Abb. 1).

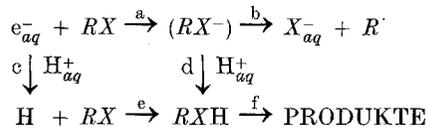


Abb. 1. Mögliche Reaktionen von e_{aq}^- und des H-Atoms mit einer halogenhaltigen aromatischen Verbindung in wäßriger Lösung

Große Anstrengungen wurden unternommen, um die Existenz und das Schicksal von RX^- verschiedener Substrate in wäßriger Lösung sicherzustellen. So wurde bei Fluorbenzol ein $G(F^-)$ kleiner als der erwartete Wert von 2,7 gefunden und dies einer Protonierung des RX^- zugeschrieben⁷. Ferner wurde festgestellt, daß das Elektronenaddukt von 5-Chloruracil sehr schnell protoniert ($k = 3,3 \times 10^{10} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$, Ref.¹²). Die Freisetzung des Halogens vom Halouracilanion (Reaktion b in Abb. 1) verläuft lediglich bei $X = \text{Br}$ mit 100%^{10,11}. In jüngster Zeit konnte gezeigt werden, daß nur unter geeigneten experimentellen Bedingungen (niedrige Dosisleistung und $pH = 7$) ein $G(X^-) = G(e_{aq}^-) = 2,7$ bei Fluor-, Chlor- und Bombenzol erhalten werden kann¹⁶. RX^- konnte jedoch bei Raumtemperatur mit Pulsradiolyse in Kombination mit entsprechend schneller Registrierung der Leitfähigkeit nicht beobachtet werden. Mit Ausnahme von 5-Chloruracil¹² ist daher das Vorhandensein von RX^- noch nicht bewiesen. Aus diesem Grund wurde der Versuch unternommen, seine Existenz (im Zeitbereich von $\tau > 10^{-6}$ sek) bei einer Anzahl von Halogenverbindungen mit der Methode der kinetischen Pulsradioanalyse bei Raumtemperatur nachzuweisen. Als Modellverbindungen wurden Fluor-, Chlor- und

Brombenzol ausgewählt, sowie, um den Einfluß der Wechselwirkung zwischen dem Halogen und dem Ring zu studieren, Benzylchlorid und Phenethylchlorid.

Experimentelles

Bestrahlung und Dosimetrie

Die Pulsradiolyseexperimente wurden mit einem 3 MeV *Van de Graaf* Beschleuniger (High Voltage Engineering Corp., Burlington, USA) durchgeführt, der Pulse mit einer Dauer von $1\ \mu\text{s}$ lieferte*. Details dieser Apparatur wurden bereits früher beschrieben¹⁷. Die angewandte Dosis variierte entsprechend den Anforderungen zwischen 0,3 und 3 krad/Puls. Ihre genaue Bestimmung erfolgte mit dem modifizierten *Fricke*-Dosimeter [$G(\text{Fe}^{3+}) = 15,6$; Ref.¹⁸]. Die Lösungen wurden bei Raumtemperatur bestrahlt und mittels eines ferngesteuerten Ventils nach jedem Puls ausgetauscht. Alle optischen Dichten sind auf eine Schichtdicke von 1 cm und die jeweils angewandten Dosen auf 4,5 krad pro Puls normiert. Unter Verwendung einer Blitzlampe als Lichtquelle konnte eine Absorption der Reaktionszwischenprodukte bereits ab etwa 200 nm verfolgt werden. Die Empfindlichkeit der Nachweiseinheit erlaubte, noch Spezies mit einem Extinktionskoeffizienten von etwa $10\ \text{m}^2\ \text{mol}^{-1}$ zu erfassen. Die zeitliche Auflösung war besser als $1\ \mu\text{s}$.

Herstellen der Lösungen

Die untersuchten Substanzen (Fluor-, Chlor-, Brombenzol, Benzylchlorid, Phenethylchlorid, alle p. A., E. Merck, Darmstadt) wurden über eine 40 cm *Vigreux*-Kolonne unter Argon destilliert und ihre Reinheit gaschromatographisch überprüft. Die Lösungen ($1 \cdot 10^{-3}$ bis $1 \cdot 10^{-5}\ \text{mol dm}^{-3}$) wurden mit 6fach destilliertem Wasser hergestellt und vor der Bestrahlung mit Argon höchster Reinheit etwa 60 min. gesättigt. Zur Entfernung von eventuell noch vorhandenen Spuren von Sauerstoff wurde das Gas durch eine Säule mit „Oxisorb“-Material (Messer Griesheim GesmbH, Duisburg) geleitet. Da die untersuchten Substanzen relativ flüchtig sind, wurde ihre Konzentration aus einem aliquoten Teil nach jedem Experiment spektrophotometrisch bestimmt. Benzylchlorid mußte, weil es rasch hydrolysiert, in die O_2 -freie Lösung knapp vor der Bestrahlung mittels einer Spritze zugesetzt werden. Als Fänger für die OH-Radikale und teilweise für die H-Atome diente aldehydfreies p. A. Methanol ($0,25\text{--}1\ \text{mol dm}^{-3}$). Zur Einstellung des *pH*-Wertes wurde p. A. Perchlorsäure bzw. p. A. Bariumhydroxyd verwendet.

Ergebnisse

Bestimmung von $k(e_{aq}^- + \text{Substanz})$

Die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen des e_{aq}^- mit den meisten der in dieser Arbeit verwendeten Substanzen wurden bereits früher bestimmt¹⁶. Die *k*-Werte von Benzylchlorid und Phenethylchlorid wurden nun durch Verfolgen des Abklingens der Absorption des

* Dieser Teil der Untersuchungen wurde am Institut für Strahlenchemie im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung durchgeführt.

e_{aq}^- bei 720 nm gemessen. Die verwendeten Lösungen enthielten 10^{-3} bis 10^{-4} mol dm $^{-3}$ Substanz, die Dosisleistung lag bei 0,3 bis 3 krad/Puls. Zur besseren Übersicht sind die so bestimmten Werte zusammen mit den bekannten Daten in Tab. 1 aufgeführt.

Tabelle 1. *Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion des e_{aq}^- mit den untersuchten Halogenverbindungen*

Verbindung	$k(e_{aq}^- + RX)$ (dm 3 mol $^{-1}$ s $^{-1}$)	Lit.
Fluorbenzol	$(3,0 \pm 0,2) \cdot 10^7$	16
	$6 \cdot 10^7$	19
	$7 \cdot 10^7$	7
Chlorbenzol	$(5,0 \pm 0,3) \cdot 10^8$	16, 19
Brombenzol	$(1,0 \pm 0,15) \cdot 10^{10}$	16
	$4,3 \cdot 10^9$	19
Benzylchlorid	$(4,5 \pm 0,5) \cdot 10^9$	diese Arbeit
	$5,5 \cdot 10^9$	20
Phenethylchlorid	$(5,3 \pm 0,3) \cdot 10^8$	diese Arbeit

Einige der präsentierten Werte unterscheiden sich von den Daten anderer Autoren, darauf wurde bereits früher eingegangen¹⁶.

Spektroskopische Daten der Zwischenprodukte

Die Absorptionsspektren der Zwischenprodukte der Reaktion aller untersuchten Substanzen mit e_{aq}^- wurden unmittelbar nach Pulsende aufgenommen. Die Lösungen enthielten $5 \cdot 10^{-4}$ bis $5 \cdot 10^{-2}$ mol dm $^{-3}$ Substrat und 0,25—1 mol dm $^{-3}$ Methanol, der *pH*-Wert der Lösungen war 7. Methanol fängt unter diesen Bedingungen etwa 10% der H-Atome und mehr als 90% der OH-Radikale. Von den gemessenen optischen Dichten wurden die Beiträge der Methanolradikale sowie der Addukte, die durch die Reaktion der nicht abgefangenen H- und OH-Radikale mit dem jeweiligen Substrat *RX* entstehen, abgezogen. Zusätzlich wurde noch der Verbrauch der Ausgangssubstanz *RX* selbst berücksichtigt. Die so resultierenden Spektren 2 μ s nach Pulsende erwiesen sich als identisch mit den bereits bekannten des Phenyl- bzw. Benzylradikals²¹⁻²⁹. Das aus Phenethylchlorid entstehende Phenethylradikal absorbiert ähnlich dem Phenylradikal. Auf eine Wiedergabe wurde deswegen verzichtet. Lediglich die bestimmten Absorptionskoeffizienten bei den einzelnen Maxima sind mit Literaturwerten in Tab. 2 zusammengestellt.

Tabelle 2. *Absorptionsmaxima* (λ_{\max}) *und Extinktionskoeffizienten* (ϵ in $\text{m}^2 \text{mol}^{-1}$) *der durch den Angriff von* e_{aq}^- *auf die untersuchten Halogenverbindungen entstehenden Zwischenprodukte* (A = Phenyl, B = Benzyl, C = Phenethylradikal)

Radikaltype	Substanz	λ_{\max} (nm)	ϵ ($\text{m}^2 \text{mol}^{-1}$)	Lit.
A	Fluorbenzol	260	—	diese Arbeit
A	Chlorbenzol	255	50 + 15	diese Arbeit
A	Brombenzol	255	48 ± 15	diese Arbeit
A	Jodbenzol	260	63	29
B	Benzylchlorid	257,5	1430	diese Arbeit
		290	86	
		304	380	
		315	360	
B	Benzylamin	258	1410	21
		292,5	95	
		307	325	
		317,5	550	
B	Toluol	258	1400	22
		317,5	550	
C	Phenethylchlorid	260	100 ± 20	diese Arbeit

Abhängigkeit der optischen Dichten bei den Absorptionsmaxima vom pH-Wert

Da die Existenz der zu erwartenden Spezies (RX^-) in einem Zeitbereich $> 10^{-6}$ s direkt nicht nachgewiesen werden konnte, wurde nun seine mögliche Protonierung (siehe Abb. 1) untersucht. Gemäß Prozeß (2) wird e_{aq}^- in saurer Lösung in H-Atome umgewandelt, die in der Folge mit der Halogenverbindung unter Bildung des entsprechenden H-Adduktes reagieren. Mit zunehmendem pH-Wert kann diese Reaktion immer mehr vernachlässigt werden, und bei $pH > 6$ erfolgt der Angriff der e_{aq}^- mit $G = 2,7$ auf das Substrat, während die H-Atome nur mit $G = 0,6$ reagieren. Die an dem Angriff beteiligten e_{aq}^- sind als Funktion des pH-Wertes in Abb. 2 (Kurven B, D und F) aufgetragen. Dabei wurde das Differentialgleichungssystem des Reaktionsschemas in Abb. 1 (unter Ausschluß der Protonierungsreaktion d) durch ein numerisches Integrationsverfahren mit Hilfe eines Computers gelöst³⁰. Das gebildete Elektronenaddukt RX^- vermag jetzt entweder das Halogen abzuspalten oder zum entsprechenden H-Addukt zu pro-

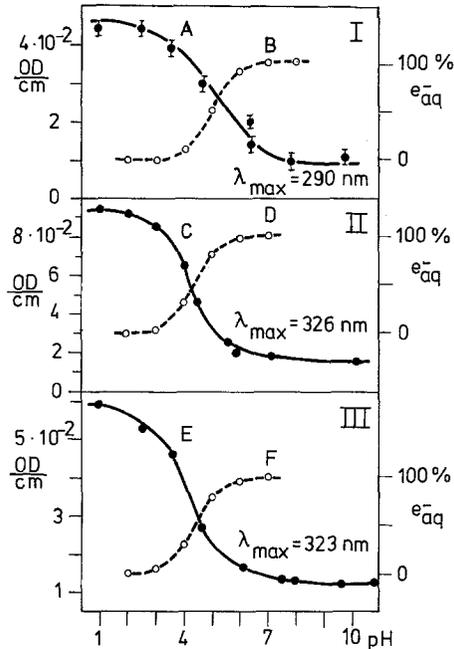


Abb. 2. (OD-cm)-Werte bei den λ_{\max} der H-Addukte der untersuchten Verbindung (Kurven A, C, E) sowie jener Anteil der e_{aq}^- (%), Kurven B, D, F), der unter den gegebenen Bedingungen mit RX reagierte, als Funktion des pH -Wertes der Lösung. I $4 \cdot 10^{-3}$ mol dm $^{-3}$ Fluorbenzol, II $2 \cdot 10^{-3}$ mol dm $^{-3}$ Chlorbenzol, III $1 \cdot 10^{-3}$ mol dm $^{-3}$ Phenethylchlorid

tonieren. Um diesen Beitrag der Protonierung festzustellen, wurden die OD-Werte bei den Absorptionsmaximas der jeweiligen H-Addukte aller Spezies nach Pulsende als Funktion des pH -Wertes gemessen, mit Ausnahme von Benzylchlorid, das unter diesen pH -Werten zu schnell hydrolysiert. Typische, so erhaltene Kurven zeigt Abb. 2 (Kurven A, C, E).

Das Verhältnis der OD-Werte bei $pH = 2$ und bei $pH \geq 7$ gibt die Information, ob eine Protonierung des Elektronenadduktes, RX^- , bei der Bildung des H-Adduktes beteiligt ist. Wenn RX^- nicht protoniert, so sollte dieses Verhältnis sein:

$$\frac{G(H)_{pH=2}}{G(H)_{pH=7}} \approx \frac{3,3}{0,6} \approx 5,5 \quad (3)$$

In Tab. 3 sind die ermittelten Werte für die untersuchten Verbindungen aufgeführt.

Tabelle 3. Gegenüberstellungen der (OD/cm)-Werte der H-Addukte der untersuchten Substanzen bei $pH = 2$ und $pH > 7$ bei den entsprechenden λ_{\max} (siehe auch Abb. 2)

Substanz	(OD/cm) · 10 ⁻²		(OD/cm) _{pH = 2}
	pH = 2	pH > 7	(OD/cm) _{pH > 7}
Fluorbenzol	4,9	0,9	5,1
Chlorbenzol	9	1,7	5,3
Brombenzol	7,3	1,4	5,2
Phenethylchlorid	5,6	1,25	4,5

Diskussion

Marketos et al.³¹ konnten das Elektronenaddukt des Benzols mit $\lambda_{\max} = 312$ nm und $\epsilon_{312} = 245$ m² mol⁻¹ beobachten. Eine ähnliche Absorption wäre auch für die untersuchten Substrate zu erwarten. Mit Ausnahme des Benzylradikals zeigte jedoch kein Zwischenprodukt eine Absorption in diesem Bereich. Die erhaltenen spektroskopischen und kinetischen Ergebnisse der kurzlebigen Spezies erwiesen sich als ident mit den bereits bekannten Daten des Phenyl- und des Benzylradikals²¹⁻²⁹. Das Phenethylradikal weist ein dem Phenylradikal ähnliches Absorptionsspektrum auf. Aus dem Fehlen einer Absorption bei $\lambda > 300$ nm läßt sich annehmen, daß das zu erwartende RX^- der untersuchten Verbindungen eine Lebensdauer $\tau \leq 10^{-6}$ s hat und daher mit unserer apparativen Ausrüstung nicht nachgewiesen werden konnte. Nur die durch Abspaltung des Halogens entstandenen Radikale, die eine längere Lebensdauer besitzen, konnten beobachtet werden. Fraglich war, ob nicht neben dieser Hauptreaktion auch eine Protonierung von RX^- , die zum H-Addukt (RXH) führt, auftritt. Die Bildung von RXH sollte in diesem Fall in 2facher Weise vom pH -Wert abhängen: von der Protonierung des Elektronenadduktes, sowie von der Umwandlung von e_{aq}^- in H-Atome (Reaktion 2) und darauffolgender Bildung von RXH (Abb. 1, Reaktionen a und d, sowie c und e). Experimentell konnte eine ausgeprägte Stufe bei $pH = 4-5$ gefunden werden, (Abb. 2, Kurven A, C, E). Wie Computerrechnungen jedoch zeigten, lassen sich diese Abhängigkeiten der Bildung von RXH vom pH -Wert der Lösung in allen Fällen bereits vollständig durch die Reaktionen c und e erklären (Abb. 2, Kurven B, D, F). Es besteht daher keinerlei Notwendigkeit, eine Protonierung von RX^- (Reaktion d) in Betracht zu ziehen. Ein weiterer Beweis dafür ist das Verhältnis der

OD-Werte bei $pH = 2$ und $pH \geq 7$ (Tab. 3). Mit Ausnahme von Phenethylchlorid beträgt dieses Verhältnis 5,2—5,3, in guter Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert von 5,5 (Gleichung 3). Der niedrige Wert von 4,5 für Phenethylchlorid kann durch den Angriff der H-Atome auf die Seitenkette des Moleküls erklärt werden; dies wurde durch einen $G(H_2)$ -Wert von 0,7 bestätigt³².

Diese Ergebnisse lassen den Schluß zu, daß unter den gegebenen experimentellen Bedingungen die untersuchten Substanzen mit e_{aq}^- unter Abspaltung des Halogens innerhalb der Pulsdauer reagieren. Dies steht in vollem Einklang zu den bereits früher veröffentlichten Daten, die durch Messung der Leitfähigkeit in Kombination mit der Pulsradioanalyse erzielt wurden¹⁶.

Dank

Für die Möglichkeit zur Benutzung der Pulsradioanalyse-Anlage des Institutes für Strahlenchemie im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung Mülheim/Ruhr, danken wir Herrn Prof. Dr. *D. Schulte-Frohlinde*. Die finanzielle Unterstützung der Max-Planck-Gesellschaft wird dankend anerkannt. Ferner sind wir Herrn Dipl.-Phys. *F. Schwörer*, Herrn *K.-H. Töpfer*, Frau *K. Eibenberger* und Frau *G. Kampmann* für die wertvolle Hilfe bei der Durchführung der Versuche zu Dank verpflichtet.

Literatur

- 1 *R. Köster* und *K.-D. Asmus*, *Z. Naturforsch.* **B 26**, 1108 (1971).
- 2 *R. Köster* und *K.-D. Asmus*, *Proc. 3rd Tihany Symp. Radiat. Chem.*, Vol. 2, S. 1195. Budapest: Akadémiai Kiado. 1972.
- 3 *T. I. Balkas*, *J. H. Fendler* und *R. H. Schuler*, *J. Phys. Chem.* **75**, 455 (1971).
- 4 *T. I. Balkas*, *J. H. Fendler* und *R. H. Schuler*, *J. Phys. Chem.* **75**, 4497 (1971).
- 5 *T. I. Balkas*, *Int. J. Radiat. Phys. Chem.* **4**, 199 (1972).
- 6 *N. Getoff*, *M. Pruchova* und *F. Schwörer*, in Vorbereitung.
- 7 *R. Köster* und *K.-D. Asmus*, *J. Phys. Chem.* **77**, 749 (1973).
- 8 *K. M. Bansal*, *L. K. Patterson* und *R. H. Schuler*, *J. Phys. Chem.* **76**, 2386 (1972).
- 9 *L. K. Patterson* und *K. M. Bansal*, *J. Phys. Chem.* **76**, 2392 (1972).
- 10 *K. Bhatia* und *R. H. Schuler*, *J. Phys. Chem.* **77**, 1888 (1973).
- 11 *B. O. Wagner*, *H. Klever* und *D. Schulte-Frohlinde*, *Z. Naturforsch.* **B 28**, 86 (1974).
- 12 *B. O. Wagner* und *D. Schulte-Frohlinde*, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **79**, 589 (1975).
- 13 *H. Klever*, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, 1974.
- 14 *N. Getoff*, *M. Pruchova* und *F. Schwörer*, in Vorbereitung.
- 15 *M. D. Sevilla* und *C. van Paemel*, *Photochem. Photobiol.* **15**, 407 (1972).
- 16 *J. Lichtscheidl* und *N. Getoff*, *Int. J. Radiat. Phys. Chem.* **8**, 661 (1976).
- 17 *N. Getoff* und *F. Schwörer*, *Radiat. Res.* **41**, 1 (1970).
- 18 *J. K. Thomas* und *E. J. Hart*, *Radiat. Res.* **17**, 408 (1962).
- 19 *M. Anbar* und *E. J. Hart*, *J. Amer. Chem. Soc.* **86**, 5633 (1964).
- 20 *M. Anbar* und *E. J. Hart*, *J. Phys. Chem.* **69**, 271 (1965).

- 21 *N. Getoff* und *M. Pruchova*, in Vorbereitung.
- 22 *H. C. Christensen*, *K. Sehested* und *E. J. Hart*, *J. Phys. Chem.* **77**, 983 (1973).
- 23 *G. Porter* und *M. W. Windsor*, *Nature (London)* **180**, 187 (1957).
- 24 *B. Brocklehurst*, *G. Porter* und *M. I. Savadatti*, *Trans. Faraday Soc.* **60**, 1187 (1960).
- 25 *G. Porter* und *M. I. Savadatti*, *Spectrochim. Acta* **22**, 803 (1966).
- 26 *R. L. McCarthy* und *A. MacLachlan*, *Trans. Faraday Soc.* **1960**, 1187.
- 27 *R. L. Hageman* und *H. A. Schwartz*, *J. Phys. Chem.* **71**, 2694 (1967).
- 28 *J. P. Mittal* und *E. Hayon*, *Nature Phys. Sci.* **240**, 20 (1972).
- 29 *B. Cercek* und *M. Kongshaug*, *J. Phys. Chem.* **74**, 4319 (1970).
- 30 *K. H. Schmidt*, Argonne National Lab. Report, ANL — 7199 (1966).
- 31 *D. G. Marketos*, *A. Marketou-Mantaka* und *G. Stein*, *J. Phys. Chem.* **78**, 1987 (1974).
- 32 *J. Lichtscheidl* und *N. Getoff*, unveröffentlicht.