

MIKROWELLENENTLADUNG VON CO₂ : EINE NEUE, ERGIEBIGE QUELLE FÜR
SINGULETT-SAUERSTOFF, O₂(¹Δ_g)

Klaus Gollnick und Gerhard Schade

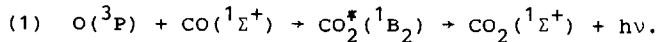
Organisch-Chemisches Institut der Universität München, D-8 München 2, Karlstr.23
und Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Abteilung Strahlenchemie,
D-433 Mülheim-Ruhr 1, Stiftstrasse 34-36

(Received in Germany 30 January 1973; received in UK for publication 3 February 1973)

Setzt man einen Sauerstoffstrom [O₂, (³Σ_g⁻); 3-4 Torr] einer Mikrowellenentladung ¹⁾ aus, so beobachtet man in der Entladungszone eine rote Emission [6340 Å-Bande, O₄*(¹Δ_g ¹Δ_g) + 2 O₂(³Σ_g⁻) + hv] und bei Durchleiten des Gases durch Lösungen, welche geeignete Akzeptoren für Singulett-Sauerstoff enthalten, die entsprechenden Oxygenierungsprodukte ²⁾; vgl. auch Tabelle 2 und Figur 1.

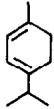
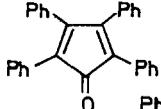
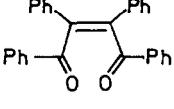
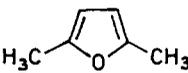
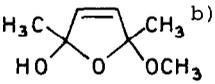
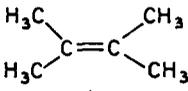
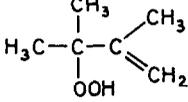
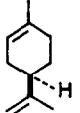
Setzen wir unter gleichen Bedingungen einen O₂-freien CO₂-Strom ³⁾ der Mikrowellenentladung aus, so beobachteten wir eine fahl-blaue Emission in der Entladungszone, wie sie auch bei der zwischen Elektroden stattfindenden Gasentladung durch CO₂ ⁴⁾ entsteht. Hinter der Mikrowellen-Entladungszone liess sich nun im CO₂-Strom sowohl CO als auch O₂ gaschromatographisch ⁵⁾ nachweisen. Leiteten wir diesen Strom durch Lösungen, welche die in Tabelle 1 aufgeführten 1,3-Diene bzw. Olefine enthielten, so konnten wir ausschließlich die für Singulett-Sauerstoff-Reaktionen typischen Oxygenierungsprodukte ⁶⁾ in guten Ausbeuten isolieren (vgl. auch Tabelle 2 und Figur 1).

Die fahl-blaue Emission weist auf das Vorhandensein von elektronisch-angeregten CO₂-Molekülen hin ⁴⁾. Für die Bildung dieser Moleküle bei der zwischen Elektroden stattfindenden Gasentladung durch CO₂ sowie für die Entstehung der sogenannten CO-Flammenbande ^{4,8)} wird die Reaktionsfolge (1) diskutiert ^{4,9)}:



Singulett-D-Sauerstoffatome, O(¹D), sollen durch CO₂ nur katalytisch in Triplett-P-Sauerstoffatome, O(³P), umgewandelt werden ^{10, 11)}, während "heisse" O(¹D)-Atome (mit Überschuss-Translationsenergie) mit CO₂ zu Singulett-angeregten CO₃*-Molekülen reagieren sollen, die dann entweder in CO und O₂(¹Δ_g) zerfallen oder durch Stoss mit CO₂ zu 2 CO₂ + O(³P) reagieren ^{12,13)}. Allerdings konnte die Reaktion (2),

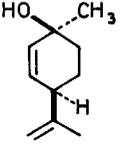
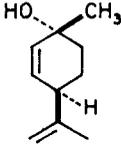
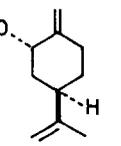
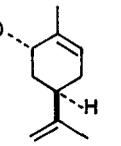
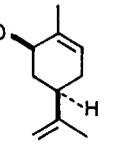
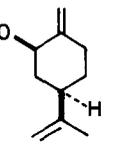
Tab. 1: Mikrowellenentladung (2450 MHz) von O₂-freiem CO₂: Produktbildung mit typischen Singulett-Sauerstoff-Akzeptoren in Lösung

1,3-Dien bzw. Olefin	g	Solvens ml	Temp. °C	Reakt.-Dauer (Std)	Produkte	Ausbeute ^{a)} %
	2,5	Benzylacetat 5	-50	8	 Ascaridol vgl. Fig. 1	35
 Ph = C ₆ H ₅	0,2	Benzylacetat 5	-30	16		95
	2,5	Methanol 20	-50	16	 ^{b)}	48
	2,5	Methanol 20	-60	16		45
 (+)-Limonen	3,0	Methanol 10	-50	8	Alkohole ^{b)} vgl. Tab. 2	3

a) bez. auf eingesetzte Diene bzw. Olefine, die jedoch unter den Reaktionsbedingungen (3-4 Torr, Ölpumpe) in unterschiedlichem Ausmaß abgezogen werden;

b) nach Reduktion mit wässriger Natriumsulfit-Lösung

Tab. 2: Alkohole aus (+)-Limonen nach Reduktion des primär gebildeten Hydroperoxidgemischs (Produktverteilung in % des Alkoholgemischs)

						
A	41	9	18	7	3	22
B	30	12	8	13	9	28
C	34	10	20	10	5	21

A: 3,0 g (+)-Limonen in 10 ml Methanol bei -50°; 8 Stdn. Mikrowellenentladung von O₂ (Umsatz: 7%). B: wie A, aber Mikrowellenentladung von CO₂ (Umsatz: 3%); C: Durch Rose Bengale photosensibilisierte Oxygenierung von (+)-Limonen in Methanol bei 20°; vgl. Lit. 6,7).

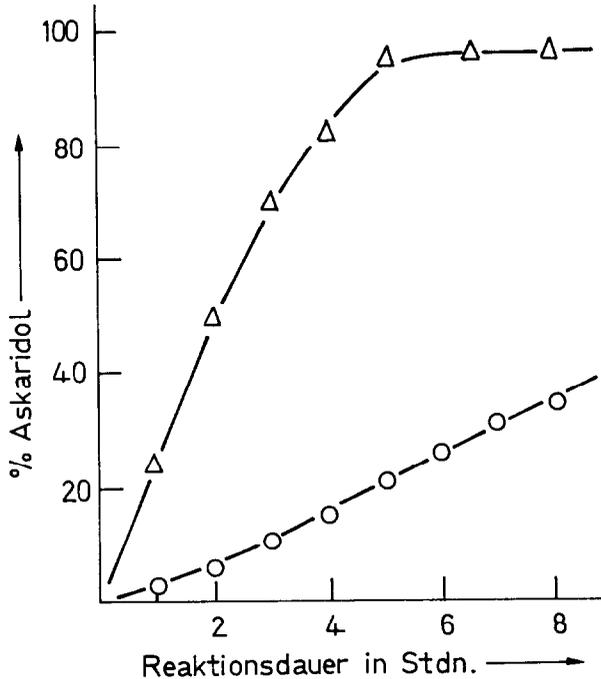
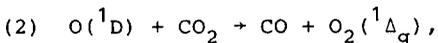
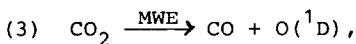


Fig. 1: Askaridolausbeute als Funktion der Reaktionsdauer; Reaktion von α -Terpinen in Benzylacetat bei -50° mit Singulett-Sauerstoff [$O_2(^1\Delta_g)$], dargestellt durch Mikrowellenentladung (2450 MHz) von $O_2(\Delta)$ bzw. von $CO_2(o)$



die mit 15 kcal/Mol exotherm ist, bisher weder bei der direkten oder Edelgas-sensibilisierten Photolyse von CO_2 noch bei der UV-Photolyse von O_3 in Gegenwart von CO_2 beobachtet werden ^{10,12}.

Wir vermuten, daß auch bei der Mikrowellenentladung von CO_2 Singulett-Sauerstoff-Atome entstehen



die dann sowohl nach (2) (eventuell als "heisse" Atome und über CO_3^*) mit CO_2 zu CO und $O_2(^1\Delta_g)$ reagieren als auch teilweise durch CO_2 zu $O(^3P)$ -Atomen umgewandelt werden. Letztere geben in der Entladungszone Anlaß zur fahl-blauen Emission (vgl. (1)) oder werden durch das im System vorhandene Quecksilberoxyd abgefangen.

Mit dem Studium der Mikrowellenentladung von CO_2 (und anderen O-enthaltenden Gasen wie N_2O , NO_2 , SO_2 usw.) und der Bildung von molekularem Singulett-Sauerstoff, $\text{O}_2(^1\Delta_g)$, sind wir zur Zeit beschäftigt.

Literaturverzeichnis

- 1) Apparative Anordnung: J.R.Scheffer und M.D.Ouchi, Tetrahedron Letters 1970, 223. Zur Entfernung von O-Atomen diente Quecksilberoxyd; vgl. auch Lit. 2).
- 2) K.Furukawa, E.W.Gray und E.A.Ogryzlo, Ann. N.Y. Acad. Sci. 171, 175 (1970).
- 3) Dargestellt aus Marmor und HCl im Kippschen Apparat oder durch Verdampfen von festem CO_2 .
- 4) a) R.N.Dixon, Proc. Roy. Soc. (London) 275 A, 431 (1963).
b) R.N.Dixon, Disc. Faraday Soc. 35, 105 (1963).
c) G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure. III. Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules; D. van Nostrand Comp., Inc., New York, 1966, S. 219 und 500.
- 5) Perkin-Elmer 900; 2 m Molekularsieb; 50°C , 0.35 atü He.
- 6) z.B. K.Gollnick, Adv. Photochem. 6, 1 (1968).
- 7) G.O. Schenck, K.Gollnick, G.Buchwald, S.Schroeter und G.Ohloff, Ann. Chem. 674, 93 (1964).
- 8) A.G.Gaydon, Proc. Roy. Soc. (London) 176 A, 505 (1940).
- 9) B.H.Mahan und R.B.Solo, J. Chem. Phys. 37, 2669 (1962).
- 10) D.Katakis und H.Taube, J. Chem. Phys. 36, 416 (1962).
- 11) W.B.DeMore und C.Dede, J. Phys. Chem. 74, 2621 (1970).
- 12) L.J.Stief, V.J.DeCarlo und W.A.Payne, J. Chem. Phys. 51, 3336 (1969).
- 13) Die Bildung von molekularem Sauerstoff durch Reaktion von elektronisch-angeregtem CO_2^* mit CO_2 (im Grundzustand) konnte ausgeschlossen werden¹²⁾.