

MIKROWELLENENTLADUNG VON CO<sub>2</sub> : EINE NEUE, ERGIEBIGE QUELLE FÜR  
SINGULETT-SAUERSTOFF, O<sub>2</sub>(<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>)

Klaus Gollnick und Gerhard Schade

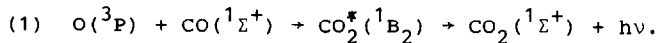
Organisch-Chemisches Institut der Universität München, D-8 München 2, Karlstr.23  
und Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Abteilung Strahlenchemie,  
D-433 Mülheim-Ruhr 1, Stiftstrasse 34-36

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

Setzt man einen Sauerstoffstrom [O<sub>2</sub>, (<sup>3</sup>Σ<sub>g</sub><sup>-</sup>); 3-4 Torr] einer Mikrowellenentladung <sup>1)</sup> aus, so beobachtet man in der Entladungszone eine rote Emission [6340 Å-Bande, O<sub>4</sub>\*(<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub> <sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>) + 2 O<sub>2</sub>(<sup>3</sup>Σ<sub>g</sub><sup>-</sup>) + hv] und bei Durchleiten des Gases durch Lösungen, welche geeignete Akzeptoren für Singulett-Sauerstoff enthalten, die entsprechenden Oxygenierungsprodukte <sup>2)</sup>; vgl. auch Tabelle 2 und Figur 1.

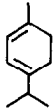

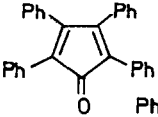
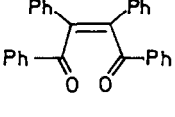
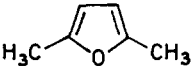
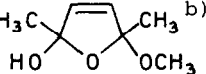
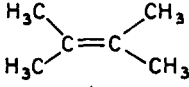
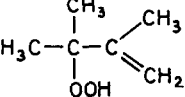
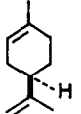
Setzen wir unter gleichen Bedingungen einen O<sub>2</sub>-freien CO<sub>2</sub>-Strom <sup>3)</sup> der Mikrowellenentladung aus, so beobachteten wir eine fahl-blaue Emission in der Entladungszone, wie sie auch bei der zwischen Elektroden stattfindenden Gasentladung durch CO<sub>2</sub> <sup>4)</sup> entsteht. Hinter der Mikrowellen-Entladungszone liess sich nun im CO<sub>2</sub>-Strom sowohl CO als auch O<sub>2</sub> gaschromatographisch <sup>5)</sup> 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 <sup>6)</sup> in guten Ausbeuten isolieren (vgl. auch Tabelle 2 und Figur 1).

Die fahl-blaue Emission weist auf das Vorhandensein von elektronisch-angeregten CO<sub>2</sub>-Molekülen hin <sup>4)</sup>. Für die Bildung dieser Moleküle bei der zwischen Elektroden stattfindenden Gasentladung durch CO<sub>2</sub> sowie für die Entstehung der sogenannten CO-Flammenbande <sup>4,8)</sup> wird die Reaktionsfolge (1) diskutiert <sup>4,9)</sup>:



Singulett-D-Sauerstoffatome, O(<sup>1</sup>D), sollen durch CO<sub>2</sub> nur katalytisch in Triplett-P-Sauerstoffatome, O(<sup>3</sup>P), umgewandelt werden <sup>10, 11)</sup>, während "heisse" O(<sup>1</sup>D)-Atome (mit Überschuss-Translationsenergie) mit CO<sub>2</sub> zu Singulett-angeregten CO<sub>3</sub>\*-Molekülen reagieren sollen, die dann entweder in CO und O<sub>2</sub>(<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>) zerfallen oder durch Stoss mit CO<sub>2</sub> zu 2 CO<sub>2</sub> + O(<sup>3</sup>P) reagieren <sup>12,13)</sup>. Allerdings konnte die Reaktion (2),

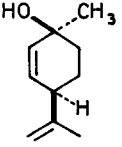
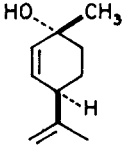
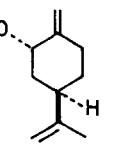
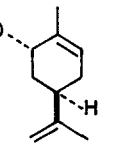
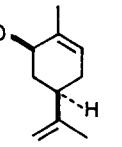
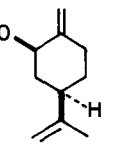
**Tab. 1:** Mikrowellenentladung (2450 MHz) von O<sub>2</sub>-freiem CO<sub>2</sub>: Produktbildung mit typischen Singulett-Sauerstoff-Akzeptoren in Lösung

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

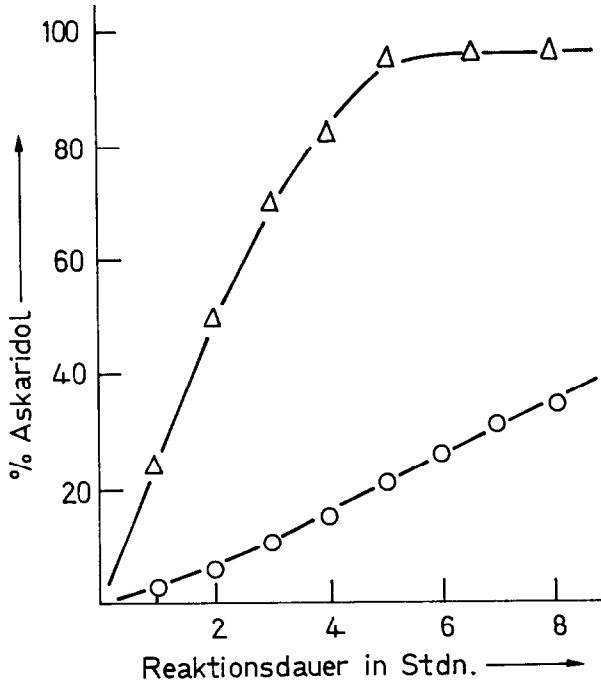
a) bez. auf eingesetzte Diene bzw. Olefine, die jedoch unter den Reaktionsbedingungen (3-4 Torr, Ölpumpe) in unterschiedlichem Ausmaß abgezogen werden;

b) nach Reduktion mit wässriger Natriumsulfit-Lösung

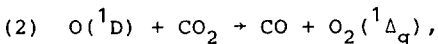
**Tab. 2:** Alkohole aus (+)-Limonen nach Reduktion des primär gebildeten Hydroperoxidgemischs (Produktverteilung in % des Alkoholgemischs)

						
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 O<sub>2</sub> (Umsatz: 7%). B: wie A, aber Mikrowellenentladung von CO<sub>2</sub> (Umsatz: 3%); C: Durch Rose Bengale photosensibilisierte Oxygenierung von (+)-Limonen in Methanol bei 20°; vgl. Lit. 6,7).

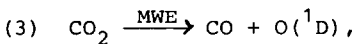


**Fig. 1:** Askaridolausbeute als Funktion der Reaktionsdauer; Reaktion von  $\alpha$ -Terpinen in Benzylacetat bei  $-50^{\circ}$  mit Singulett-Sauerstoff [ $O_2(^1\Delta_g)$ ], dargestellt durch Mikrowellenentladung (2450 MHz) von  $O_2(\Delta)$  bzw. von  $CO_2(o)$



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 <sup>10,12</sup>.

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  $\text{CO}_2$  (und anderen O-enthaltenden Gasen wie  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{SO}_2$  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  $\text{CO}_2$ .
- 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;  $50^\circ\text{C}$ , 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  $\text{CO}_2^*$  mit  $\text{CO}_2$  (im Grundzustand) konnte ausgeschlossen werden<sup>12)</sup>.