

# STRAHLENCHEMIE VON ALKOHOLEN—I

## DIE WASSERSTOFFBILDUNG BEI DER UV-PHOTOLYSE DEUTERIERTER ISOPROPANOLE

C. VON SONNTAG

Institut für Strahlenchemie, Kernforschungszentrum, Karlsruhe

(Received in Germany 29 March 1967; accepted for publication 11 April 1967)

**Zusammenfassung**—Fünf verschieden deuterierte Isopropanole wurden mit Licht der Wellenlängen  $\lambda = 254/185$  m $\mu$  bestrahlt und die Isotopenverteilung des gebildeten Wasserstoffs gemessen. Die Vorläufer des entstehenden Wasserstoffs sind H-Radikale<sup>1</sup>. 88% der H-Radikale stammen aus der Spaltung der OH-Bindung und nur 2–3% aus der Spaltung der zur OH-Gruppe  $\alpha$ -ständigen C—H-Bindung. Dieser Befund steht im Widerspruch zu der aufgrund der Bindungsenergien im Grundzustand des Moleküls erwarteten bevorzugten Spaltung der  $\alpha$ -ständigen C—H-Bindung.

**Abstract**—The photolysis of several deuterated isopropanols has been studied with light of the wavelengths  $\lambda = 254/185$  m $\mu$ . The isotopic composition of the hydrogen formed has been measured. The precursors of the hydrogen formed are H-radicals.<sup>1</sup> 88% of the H-radicals stem from the scission of the O—H bond and only 2–3% from the scission of the C—H bond in  $\alpha$ -position to the OH-group.

### EINLEITUNG

ERSTE Untersuchungen über die UV-Photolyse von Alkoholen mit Licht der Wellenlängen  $\lambda = 254$  m $\mu$  und 185 m $\mu$  wurden 1935 von Patat und Hoch<sup>2</sup> und 1937 von Farkas und Hirshberg<sup>3</sup> unternommen. Erst neuerlich<sup>1,4–6</sup> wurden diese Untersuchungen wieder aufgenommen, seitdem bessere Lichtquellen, reineres Quarz für die Küvetten und vor allem empfindlichere Analysenmethoden zur Verfügung stehen. Das gasförmige Hauptprodukt bei der UV-Photolyse von Isopropanol ist Wasserstoff.<sup>1</sup> Yang *et al.*<sup>1</sup> konnten zeigen, dass ein Zusatz von 5% Cyclohexen die Wasserstoffbildung völlig unterdrückt, ohne jedoch die Zersetzung des Isopropanols zu verhindern. Sie schlossen daraus, dass der Wasserstoff nicht als Molekül, sondern als H-Radikal abgespalten wird.

H-Radikale reagieren dann—wie auch andere Radikale<sup>7\*</sup>—bevorzugt mit dem zur OH-Gruppe  $\alpha$ -ständigen Wasserstoff (C-2-H) des Isopropanols zu H<sub>2</sub> und 2-Hydroxy-iso-propyl-Radikalen (Reaktion 5). Diese können zu Pinakon dimerisieren oder zu Aceton und Isopropanol disproportionieren (Reaktion 7).

Da die C-H-Bindung am C-2 des Isopropanols mit einer Bindungsenergie von etwa 85 Kcal/Mol die schwächste Bindung im Molekül ist, nahmen Yang *et al.*<sup>1</sup> an, dass diese Bindung auch bei der UV-Anregung gespalten wird (Reaktion 4). Diese Deutung steht im Widerspruch zu Resultaten an deuteriertem Methanol in der Gasphase, die einen bedeutenden Anteil an OH-Spaltung fordern.<sup>5,6</sup> Die folgende Arbeit soll untersuchen, ob die Annahme von Yang *et al.*<sup>1</sup> richtig ist.

\* Ein Vergleich der Isotopenverteilung des bei der  $\gamma$ -Radiolyse von neutralen und sauren deuterierten Isopropanolen entstehenden Wasserstoffs bestätigt dieses auch für das Wasserstoffradikal (C. von Sonntag in Vorbereitung).

Die Isotopenverteilung des gebildeten Wasserstoffs zeigt Tabelle 1.

Bei der Deutung der Ergebnisse kann nach den Versuchen von Yang *et al.*<sup>1</sup> vorausgesetzt werden, dass keine molekulare Wasserstoffabspaltung stattfindet. H-Radikale stellen die einzige Quelle für die Bildung des Wasserstoffs dar.\*

TABELLE 1. ISOTOPENVERTEILUNG DES BEI DER BESTRAHLUNG MIT LICHT DER WELLENLÄNGEN  $\lambda = 254/185 \text{ m}\mu$  ENTSTANDENEN WASSERSTOFFS

Alkohol	Gemessene Werte $\lambda = 254/185 \text{ m}\mu$	Für Deuterierungs- grad = 100% korrigiert*
A $\begin{array}{c} \text{Me} \\   \\ \text{D}-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{Me} \end{array}$	$\text{H}_2$ : 24.4% HD: 75.0% $\text{D}_2$ : 1.6%	22.4% 77.0% 1.6%
B $\begin{array}{c} \text{Me} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{OD} \\   \\ \text{Me} \end{array}$	$\text{H}_2$ : 14.1% HD: 85.0% $\text{D}_2$ : 0.9%	11.0% 88.0% 1.0%
C $\begin{array}{c} \text{Me} \\   \\ \text{D}-\text{C}-\text{OD} \\   \\ \text{Me} \end{array}$	$\text{H}_2$ : 2.3% HD: 25.2% $\text{D}_2$ : 72.5%	2.3% 22.5% 75.2%
D $\begin{array}{c} \text{CD}_3 \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{CD}_3 \end{array}$	$\text{H}_2$ : 91.0% HD: 9.0% $\text{D}_2$ : <0.1%	91.0% 9.0% —
E $\begin{array}{c} \text{CD}_3 \\   \\ \text{D}-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{CD}_3 \end{array}$	$\text{H}_2$ : 8.5% HD: 88.6% $\text{D}_2$ : 2.9%	6.5% 90.5% 3.0%

\* Die experimentellen Werte wurden gemäss dem in der Arbeit aufgestellten Reaktionsschema korrigiert.

Aus der Tatsache, dass bei der Photolyse von Hexadeuteroisopropanol (D) kein  $\text{D}_2$  gefunden wird (< 0.1%) muss geschlossen werden, dass bei der Anregung mit Licht der Wellenlängen  $\lambda = 254/185 \text{ m}\mu$  keine "heissen" D-Atome gebildet werden. Diese sollten mehr oder weniger auswahllos mit einem benachbarten Molekül reagieren. Die Vorläufer des Wasserstoffs müssen demnach thermische Wasserstoffatome sein; damit ist mit dem Auftreten von Isotopeneffekten zu rechnen. Bei der

\* Bei der UV-Photolyse von Methanol in der Gasphase entsteht der Wasserstoff zu hohen Anteilen molekular.<sup>5,6</sup> Es ist daher bemerkenswert, dass bei der UV-Photolyse von Isopropanol in der flüssigen Phase keine molekulare Wasserstoffabspaltung gefunden wird.<sup>1</sup>

TABELLE 2. ISOTOPENVERTEILUNG DES BEI DER BESTRAHLUNG MIT LICHT DER WELLENLÄNGE  $\lambda = 254 \text{ m}\mu$  ENTSTANDENEN WASSERSTOFFS

	Alkohol	Gemessene Werte
A	$\begin{array}{c} \text{Me} \\   \\ \text{D}-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{Me} \end{array}$	$\text{H}_2 : 17.8$ $\text{HD} : 81.0$ $\text{D}_2 : 1.2$
B	$\begin{array}{c} \text{Me} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{OD} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{H}_2 : 13.5$ $\text{HD} : 86.2$ $\text{D}_2 : 0.3$

Bestrahlung von Hexadeuteroisopropanol (D) besteht der gebildete Wasserstoff zu 91% aus  $\text{H}_2$  und zu 9% aus HD.  $\text{D}_2$  konnte nicht nachgewiesen werden.

Dass heisst: 91% des Wasserstoffs entsteht aus:

- (a) H-Radikalen, die von der OH-Gruppe stammen und/oder
- (b) H-Radikalen, die aus der Spaltung der C-2-H-Bindung stammen.

Dabei müssen die H-Radikale an der C-2-H oder OH-Gruppe abstrahieren. Die bevorzugte Abstraktion an der C-2-H-Gruppe ist bewiesen.

Für die 9% HD kommen wieder zwei Wege in Frage:

- (c) D-Radikale aus den Methylgruppen abstrahieren am C-2 oder an der OH-Gruppe und/oder
- (d) H-Radikale aus der C-2-H- und OH-Gruppe abstrahieren von der Methylgruppe.

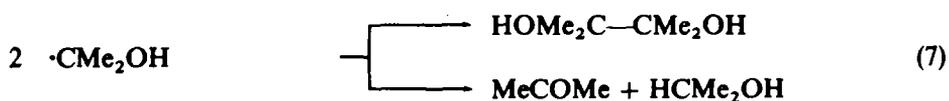
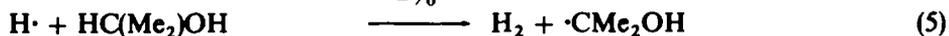
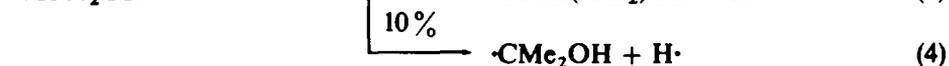
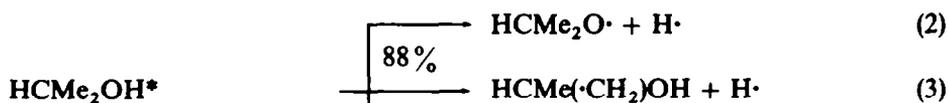
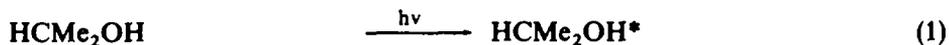
Bei der Photolyse von 2-Deuteroisopropanol (A) werden 1.6%  $\text{D}_2$  gebildet, d.h. mindestens dieser Anteil stammt aus der Spaltung der C-2-D-Bindung. Wenn man noch für Isotopieeffekte korrigiert, so übersteigt dieser Anteil dennoch nicht 2-3%. Ein Vergleich der Isotopenverteilung des gebildeten Wasserstoffs dieser beiden Alkohole (A und D) zeigt, dass nur 2-3% der Wasserstoffradikale aus der C-2-H-Gruppe und etwa 88% aus der OH-Gruppe kommen. Die restlichen 9-10% sollten dann aus der Methylgruppe stammen.

Letzteres beweist die Photolyse von O-Deuteroisopropanol (B).  $\text{H}_2$  kann nur aus H-Radikalen der Methylgruppe und der C-2-H-Gruppe entstehen. Zieht man von den gefundenen 11% 2% für die H-Radikale aus der C-2-H-Gruppe ab, so erhält man für die H-Radikale aus der Methylgruppe die erwarteten 9-10%.

Wenn die C-2-Stellung durch eine Deuteriumatom besetzt ist, so ist die Abstraktion an dieser Stelle durch den Isotopieeffekt erschwert. Damit sollte eine Abstraktion an der Methylgruppe gegenüber der Abstraktion am C-2 erleichtert werden. Dass dies so ist, zeigt deutlich ein Vergleich der Isotopenverteilung des bei der Photolyse von 2-Deuteroisopropanol (A) und Dideuteroisopropanol (C) entstandenen Wasserstoffs. In beiden Alkoholen ist die C-2-Stellung für die Abstraktion durch Deuterierung

erschwert. Als Folge davon findet Abstraktion auch zu einem signifikanten Anteil an der Methylgruppe statt. Beim 2-Deuterioisopropanol (A) muss dieser Anteil als  $H_2$ , beim Dideuterioisopropanol (C) als HD auftreten. In beiden Fällen werden 22.5% gefunden. Diese Werte müssen noch für die Radikale korrigiert werden, die aus der Methyl- und C-2-H-Gruppe stammen. Das liefert im ersten Fall einen gewissen  $H_2$ -Anteil (etwa 2.5%, wie aus der  $H_2$ -Ausbeute von Dideuterioisopropanol (C) abzulesen ist) und die D-Atome aus dem C-2 geben noch einen geringen HD-Anteil. Die anzubringende Korrektur übersteigt 2.5% nicht.

Die Photolyse des Heptadeuterioisopropanols (E) zeigt, dass noch gewisse Korrekturen für Isotopieeffekte der C-H- bzw. O-H-Spaltung im angeregten Zustand des Moleküls gemacht werden müssen. Dies gilt besonders für die Spaltung der OH-Bindung, so dass durch diesen Effekt die Deutung der Ergebnisse nicht wesentlich geändert wird. Vergleichende Versuche, bei denen nur mit Licht der Wellenlänge  $\lambda = 254 \text{ m}\mu$  bestrahlt wurde zeigen eine ähnliche Isotopenverteilung des gebildeten Wasserstoffs, wie bei Bestrahlung mit der Mischstrahlung  $\lambda = 254/185 \text{ m}\mu$  (s. Tabelle 2).



Zusammenfassend folgt, dass bei der Photolyse die C-2-H-Bindung nur mit einem Anteil von 2%, die OH-Bindung dagegen mit einem Anteil von 88% gebrochen wird (Reaktion 4 und 2). Das steht im Gegensatz zu der erwarteten Spaltung aufgrund der Bindungsenergien im Grundzustand. Die Bindungsenergie der C-2-H-Bindung ist mit ca. 85 Kcal/Mol die schwächste, die OH-Bindung mit über 100 Kcal/Mol die stärkste Bindung im Molekül. Die C-H-Bindungen der Methylgruppen haben ebenfalls einen Anteil an der Spaltung von ca. 2% pro Bindung und unterscheiden sich damit nicht von der C-2-H-Bindung.

Die Absorption der Alkohole bei  $\lambda = 254/185 \text{ m}\mu$  ist einem  $n\sigma$ -Übergang zuzuordnen.<sup>8</sup> Es wäre denkbar, dass dadurch die Anregungsenergie am Sauerstoff lokalisiert ist und dies die Ursache für bevorzugte Spaltung der OH-Bindung ist.

Die gefundenen Produkte, Pinakon und Aceton, stammen aus der Dimerisierung und Disproportionierung der 2-Hydroxy-iso-propyl-Radikale (Reaktion 7). Die bei der Photolyse primär entstandenen Isopropoxy-Radikale (Reaktion 2) reagieren

rasch zu den energieärmeren 2-Hydroxy-iso-propyl-Radikalen (Reaktion 6). Die hohe Reaktivität von Oxyradikalen zeigen die Arbeiten von Wijnen.<sup>9</sup>

#### EXPERIMENTELLER TEIL

**Substanzen.** Die deuterierten Isopropanole wurden von der Firma Roth, Karlsruhe bezogen. Sie wurden gaschromatographisch auf Reinheit geprüft und wenn erforderlich durch präparative Gaschromatographie (APG 401, Dr. Hupe, Apparatebau, Karlsruhe) gereinigt. Der Deuterierungsgrad wurde mittels Kernresonanz (Varian HA-100) bestimmt. Er betrug für das 0-Deuterioisopropanol 94%, das 2-Deuterioisopropanol 98%, das Dideuterioisopropanol C-D 98%, O-D 96%, das Hexadeuterioisopropanol 98% und für das Heptadeuterioisopropanol C-2D 98%, C-1-D 99%.

**Durchführung der Versuche.** 5 ml des Alkohols wurden in einem kleinen Kolben, an den eine Küvette (1 cm Schichtdicke, Suprasil, Hellma, Mülheim/Baden) angesetzt war durch mehrfaches Einfrieren und Abpumpen entgast, und 15–30 Minuten mit dem ungefilterten Licht eines Hg-Niederdruckbrenners (Gräntzel, Karlsruhe) bestrahlt. Für die Versuche mit Licht der Wellenlänge  $\lambda = 254 \text{ m}\mu$  wurde mit einem Interferenzlinienfilter (Balzer, Geisenheim) die Linie  $\lambda = 185 \text{ m}\mu$  eliminiert. Die Bestrahlungsdauer betrug 8 Stunden.

Das Isopropanol wurde wieder im Kölbchen eingefroren und die Isotopenverteilung des Wasserstoffs im Massenspektrometer (CH 3/B MAT-Atlas, Bremen) gemessen. Die Umsätze waren kleiner als 0.1%.

**Danksagung**—Herrn Priv. Doz. Dr. D. Schulte-Frohlinde danke ich für die Förderung der Arbeit und wertvolle Diskussionen. Herr Dipl. Chem. H. Hüther war so freundlich die Deuterierungsgrade zu bestimmen. Dem Institut für Kernverfahrenstechnik am Kernforschungszentrum Karlsruhe sind wir für die Hilfe bei den massenspektrometrischen Messungen zu Dank verpflichtet.

#### LITERATUR

- <sup>1</sup> N. C. Yang, D. P. C. Tang, D-M. Thap und J. S. Sallo, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 2851 (1966).
- <sup>2</sup> F. Patat und H. Hoch, *Z. Elektrochem.* **41**, 494 (1935).
- <sup>3</sup> L. Farkas und Y. Hirshberg, *J. Am. Chem. Soc.* **59**, 2450 (1937).
- <sup>4</sup> A. J. Harrison und J. S. Lake, *J. Phys. Chem.* **63**, 1489 (1950).
- <sup>5</sup> R. P. Porter, W. A. Noyes, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 2307 (1959).
- <sup>6</sup> J. Hagege, S. Leach und C. Vermeil, *J. Chim. Phys.* **62**, 736 (1965).
- <sup>7</sup> M. Fujimoto und D. J. E. Ingram, *Trans. Faraday Soc.* **54**, 1304 (1958).
- <sup>8</sup> J. G. Calvert und J. N. Pitts, Jr., *Photochemistry* S. 441. Wiley, New York (1966).
- <sup>9</sup> M. H. J. Wijnen *J. Chem. Phys.* **27**, 710 (1957) und **28**, 271 (1958).