

Strahlenchemie von Alkoholen XII *
Die Methanbildung bei der γ -Radiolyse
von Isopropanol

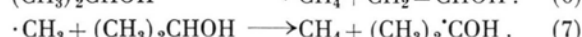
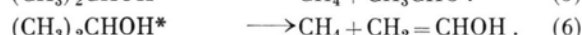
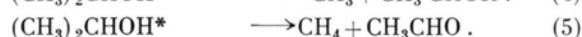
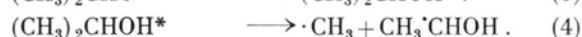
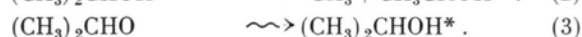
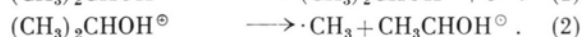
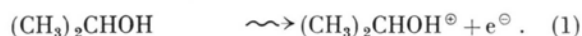
C. V. SONNTAG

Institut für Strahlenchemie, Kernforschungszentrum
Karlsruhe

(Z. Naturforsch. **25 b**, 654 [1970]; eingegangen am 24. März 1970)

Bei der Co-60- γ -Radiolyse von flüssigem Isopropanol entsteht Methan mit einem G -Wert ** von 1,6. Es ist damit nach dem Wasserstoff das wichtigste gasförmige Radiolyseprodukt. Zugesezte Elektronenfänger wie N_2O ¹, Naphthalin oder eBenzophenon²⁻⁵ haben auf die Methanbildung keinen Einfluß. Durch den Methylradikalfänger *p*-Benzochinon können intermediär auftretende Methylradikale abgefangen werden. Dadurch wird die zu Methan führende Abstraktionsreaktion (7) unterbunden. Ein Zusatz von *p*-Benzochinon erniedrigt die Methanausbeute, kann die Methanbildung jedoch nicht völlig unterdrücken^{6, 7}.

Versuche mit deuterierten Isopropanolen⁸ haben gezeigt, daß das nicht abfangbare Methan nur zu einem geringen Teil über echt molekulare Fragmentierungsprozesse [Reaktionen (5) und (6)] gebildet wird. In Zusammenhang mit den Ergebnissen der 185-nm-Photolyse⁹ läßt sich abschätzen, daß etwa 70% des gesamten Methans *thermische* (abfangbare) und etwa 25% *heiße* (nichtabfangbare) Methylradikale als Vorläufer haben und nur etwa 5–6% über echt molekulare Fragmentierungsreaktionen entstehen. Dabei hat die Fragmentierung in Methan und Acetaldehyd [Reaktion (5)] einen Anteil von etwa 4% und die Fragmentierung in Methan und die Enolform des Acetaldehyds [Reaktion (6)] einen von etwa 2%.



In dieser Arbeit soll gezeigt werden, zu welchen Anteilen das Methan bzw. seine Vorläufer, die Methylradikale, aus dem Zerfall von (angeregten?) Isopropanol-Radikalkationen [Reaktion (2)] stammen, und welchen Beitrag elektronisch angeregte Zustände [Reaktionen (4) bis (6)] liefern. Diese Aussage kann über die Acetaldehyd-Bilanz erhalten werden.

Acetaldehyd entsteht in reiner Phase mit einem G -Wert von 0,9–1,1^{2-5, 10}. Benzophenon vermag die nach (4) entstehenden Hydroxyäthyl-Radikale zu Acetaldehyd zu dehydrieren. Bei Benzophenonzusatz (ca. 10^{-1} mol/l) steigt G (Acetaldehyd) auf 1,4²⁻⁴ bis 1,7⁵. Diese Werte entsprechen im Rahmen der für Acetaldehydmessungen anzugebenden Fehlergrenzen von $\pm 10\%$ dem G -Wert der Methanbildung ($G=1,55-1,6$). Zum anderen können durch Naphthalin die intermediär nach Reaktion (4) gebildeten Hydroxyäthyl-Radikale abgefangen werden. Ein Zusatz von $3 \cdot 10^{-2}$ mol/l Naphthalin erniedrigt G (Acetaldehyd) auf 0,6². Eine Steigerung der Naphthalinkonzentration hat keinen weiteren Einfluß auf die Acetaldehydbildung.

Naphthalin, welches die Methanbildung nicht beeinflusst, ist demnach in der Lage die Acetaldehydbildung über Folgereaktionen der Reaktion (4) zu unterbinden. Aus der Differenz der maximal gefundenen Acetaldehydausbeute (bei Benzophenonzusatz: $G \approx 1,6$) und der bei Naphthalinzusatz ($G \approx 0,6$) berechnet sich für den Zerfall elektronisch angeregter Isopropanolmoleküle in Methylradikale und Hydroxyäthyl-Radikale [Reaktion (4)] ein G -Wert von 1,0.

Die bei Naphthalinzusatz noch verbleibende Acetaldehydbildung kann nur auf die molekularen Fragmentierungsreaktionen (5) und (6) sowie auf den Zerfall des Radikalkations [Reaktion (2)]; es entsteht die protonierte Form des Acetaldehyds zurückgeführt werden. Die molekularen Fragmentierungsreaktionen (5) und (6) leisten zur Methanbildung einen Beitrag von 5–6% ($G \approx 0,1$). Es verbleibt also für die Methanbildung aus dem Zerfall des Radikalkations ein G -Wert von 0,5, d. h. nicht mehr als 30% des Methans können aus ionisierten Molekülen stammen.

Der Hauptanteil (70%) des Methans (bzw. seiner Vorläufer, der Methylradikale) muß über den Zerfall elektronisch hoch angeregter Isopropanolmoleküle entstehen. Der niedrigste elektronisch angeregte Zustand trägt bei der γ -Radiolyse zur Methanbildung praktisch nicht bei, da bei der 185-nm-Photolyse die Methanbildung fast ausschließlich über molekulare Fragmentierungsreaktionen erfolgt und zudem ihre Quantenausbeute nur äußerst gering ist⁹.

Der Hauptanteil (70%) des Methans (bzw. seiner Vorläufer, der Methylradikale) muß über den Zerfall elektronisch hoch angeregter Isopropanolmoleküle entstehen. Der niedrigste elektronisch angeregte Zustand trägt bei der γ -Radiolyse zur Methanbildung praktisch nicht bei, da bei der 185-nm-Photolyse die Methanbildung fast ausschließlich über molekulare Fragmentierungsreaktionen erfolgt und zudem ihre Quantenausbeute nur äußerst gering ist⁹.

* 11. Mitt.: D. SÄNGER u. C. V. SONNTAG, Tetrahedron [London], im Druck.

** Der G -Wert ist definiert als die Zahl der gebildeten Moleküle pro 100 eV absorbierte Energie.

¹ W. V. SHERMAN, J. phys. Chem. **70**, 667 [1966].

² C. VON SONNTAG, Report KFK 243 [1964].

³ D. SCHULTE-FROHLINDE, C. V. SONNTAG u. G. LANG, Z. Naturforsch. **22 b**, 104 [1967].

⁴ C. V. SONNTAG, G. LANG u. D. SCHULTE-FROHLINDE, in: The Chemistry of Ionization and Excitation, G. R. A. JOHNSON u. G. SCHOLES (Herausgeber), Taylor u. Francis, London 1967, S. 123.

⁵ F. KISS, Collect. czechoslov. chem. Commun. **34**, 938 [1969].

⁶ G. E. ADAMS, J. H. BAXENDALE u. R. D. SEDGWICK, J. phys. Chem. **63**, 854 [1959].

⁷ R. COLLINS, A. DESSOUKI u. D. SCHULTE-FROHLINDE, Z. physik. Chem. N.F. **58**, 36 [1968].

⁸ C. VON SONNTAG u. W. BRÜNING, Int. J. radiat. Phys. Chem. **1**, 25 [1969].

⁹ C. V. SONNTAG, Int. J. radiat. Phys. Chem. **1**, 33 [1969].

¹⁰ L. GILLES, Report CEA-R-3800 [1969].