

KFK-373

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

Juni 1965

KFK 373

Institut für Strahlenchemie

Energieleitung bei der γ -Radiolyse des Systems

~~Forschungszentrum Karlsruhe~~ Benzol-Benzophenon-Isopropanol
in der Helmholtz-Gemeinschaft

Hauptabteilung Bibliothek und Medien

D. Schulte-Frohlinde, C. v. Sonntag, G. Lang



**GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.
KARLSRUHE**

Energieleitung bei der γ -Radiolyse des Systems Benzol–Benzophenon–Isopropanol*

Von
Schulze
D. SCHULTE-FROHLINDE, C. V. SONNTAG und G. LANG

Kernforschungszentrum Karlsruhe, Laboratorium für Strahlenchemie

Mit 7 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 8. Januar 1965)

Die G -Werte von Wasserstoff, Methan, Acetaldehyd und Aceton bei der γ -Radiolyse von Isopropanol-Benzol-Mischungen wurden mit und ohne Zusatz von 1% Benzophenon und 1% *p*-Hydroxybenzophenon bestimmt. Aus den Ergebnissen kann geschlossen werden, daß ein Teil des entstandenen Acetons aus einer Reaktion des elektronisch angeregten Benzophenons stammt. Die elektronische Anregungsenergie liefert das durch Strahleneinwirkung angeregte Benzol.

Das Auftreten von Energieleitung in γ -bestrahlten aromatischen Szintillatorlösungen ist durch Fluoreszenzuntersuchungen sichergestellt¹. Nach den entwickelten Vorstellungen absorbiert das Lösungsmittel die Strahlenenergie und gibt sie an den in geringer Konzentration vorliegenden Szintillator weiter. Im Szintillatormolekül tritt sie in Form von elektronischer Anregungsenergie auf. Die übertragene Energie beträgt im Benzol-Terphenyl-System etwa 2% der gesamten absorbierten Strahlenenergie, wie durch Fluoreszenzausbeutemessungen² und mit Hilfe der *cis-trans*-Umlagerung von substituierten Stilbenen nachgewiesen werden konnte³. Ein Beitrag zur Produktbildung durch Energieleitung ist bei der Radiolyse aromatischer Systeme bereits mehrfach beobachtet worden. So wurde die

* Auszugsweise vorgetragen auf der GDCH-Fachgruppentagung „Kern-, Radio- und Strahlenchemie“ 9. 9. 1963 in Heidelberg. *Angew. Chem.* 75 (1963) 1133.

¹ H. KALLMANN und M. FURST, *Physic. Rev.* 79 (1950) 857; *Physic. Rev.* 81 (1951) 853 und in C. G. BELL und F. N. HAYES: *Liquid Scintillation Counting*, S. 3. Pergamon Press, London 1958.

² F. B. HARRISON, *Nucleonics* 10, Nr. 6 (1952) 40.

³ D. SCHULTE-FROHLINDE und H. GÜSTEN, *Z. physik. Chem. Neue Folge* 29 (1961) 281.

Bildung von Dianthracen bei der γ -Bestrahlung von Anthracen (1%) in Aromaten auf Energieleitung zurückgeführt⁴. In kristallinen aromatischen Systemen ist Energieleitung von COLLINSON, CONLAY und DANTON⁵ gefunden worden. CUNDALL und GRIFFITHS^{6a} konnten zeigen, daß die *cis-trans*-Umlagerung von Buten-(2) in Benzol ebenfalls zum Teil auf Energieübertragung beruht. Lösungsmittelsensibilisierte strahlenchemische Reaktionen, in denen ein Teil der vom Lösungsmittel absorbierten Energie zum chemischen Umsatz herangezogen wurde, sind von C. H. KRAUCH et al.^{6b} und J. HOIGNÉ et al.^{6c} aufgefunden worden.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es, Energieleitung im System Benzol—Benzophenon—Isopropanol zu untersuchen. Benzophenon sollte als Acceptor für die elektronische Anregungsenergie dienen. Benzophenon dehydriert im elektronisch angeregten Zustand Isopropanol mit der Quantenausbeute 1 zu Aceton⁷. Aus der gebildeten Acetomenge sollte deswegen auf die Zahl der elektronisch angeregten Benzophenonmoleküle geschlossen werden können.

Bei der γ -Radiolyse des Isopropanols bildet sich jedoch Aceton auch über freie Radikale. Um von diesem Aceton unterscheiden zu können, wurde *p*-Hydroxy-benzophenon verwendet. *p*-Hydroxy-benzophenon reagiert mit freien Radikalen in der gleichen Weise wie Benzophenon. Es ist jedoch nicht befähigt im elektronisch angeregten Zustand Isopropanol zu dehydrieren⁸. Infolgedessen sollten beim Zusatz von Benzophenon und von *p*-Hydroxy-benzophenon immer dann gleiche Ausbeuten auftreten, wenn es sich lediglich um Reaktionen freier Radikale handelt, d.h. für alle gemessenen Produkte außer Aceton. Wenn jedoch eine Reaktion des Benzophenons aus dem elektronisch angeregten Zustand hinzukommt, so sollte ein Unterschied in der Aceton Ausbeute beim Zusatz der beiden Benzophenone auftreten*.

* Außerdem sollte eine Differenz in der Benzpinakol-Ausbeute auftreten. Die Benzpinakol-Ausbeute wurde jedoch nicht gemessen.

⁴ W. GEIGER, *Atompraxis* **7** (1961) 465.

⁵ E. COLLINSON, J. J. CONLAY und F. S. DANTON, *Nature* [London] **194** (1962) 1074; *Discuss. Faraday Soc.* **36** (1963) 153.

^{6a} R. B. CUNDALL und P. A. GRIFFITHS, *Discuss. Faraday Soc.* **36** (1963) 111.

^{6b} C. H. KRAUCH, W. METZNER und G. O. SCHENK, *Naturwiss.* **50** (1963) 710.

^{6c} J. HOIGNÉ, K. SCHAFFNER und R. WENGER, *Helv. Chim. Acta* **48** (1965) 527.

⁷ J. N. PITTS, JR., R. L. LETSINGER, R. P. TAYLOR, J. M. PATTERSON, G. RECKTENWALD und R. B. MARTIN, *J. Amer. chem. Soc.* **81** (1959) 1068.

⁸ A. BECKETT und G. PORTER, *Trans. Faraday Soc.* **59** (1963) 2051.

Experimenteller Teil

1. Substanzen

Isopropanol für „UV-Spektroskopie“ (Merck, Darmstadt) wurde direkt verwendet. Es enthielt weniger als $5 \cdot 10^{-4}$ Mol/l Aceton. Benzol für „UV-Spektroskopie“ (Merck, Darmstadt) wurde durch Destillation von höher siedenden Anteilen gereinigt. Naphthalin wurde chromatographisch an einer Al_2O_3 -Säule gereinigt und aus Alkohol umkristallisiert. Benzophenon (Merck, Darmstadt) Fp. $48^\circ C$ wurde direkt verwendet. *p*-Hydroxy-benzophenon (purum, Fluka, Buchs, Schweiz) wurde mehrmals aus Alkohol-Wasser und Essigester bei tiefen Temperaturen umkristallisiert, Fp. $132^\circ C$.

2. Durchführung der Messungen

Die Lösungen wurden in Fiola-Glasampullen eine halbe Stunde mit über BTS-Katalysator (BASF, Ludwigshafen) gereinigtem Reinstickstoff (Hoechst, Griesheim) begast*. Die abgeschmolzenen Ampullen wurden in Cobaltquellen vom Typ Gammacell 220 (Atomic Energy of Canada Ltd., Ottawa) bei Zimmertemperatur bestrahlt (Dosisleistung der Quelle; $3,5 \cdot 10^5$ r/h). Die Bestrahlungsprodukte Aceton und Acetaldehyd wurden auf Carbowax-Silikon- und Emulphorsäulen mit einem Gaschromatographen (GC 2 der Fa. Beckman, München) getrennt und quantitativ bestimmt. Die Bestimmung der Gase erfolgte nach der Methode von KECKI und WINCEL⁹. Für die photochemischen Versuche wurden die Lösungen in runden Quarzküvetten ($\varnothing = 2$ cm) (Hellma GmbH, Müllheim, Baden) mit dem Hg-Niederdruckbrenner NK 25/7 (Quarzlampengesellschaft mbH, Hanau) bestrahlt. Das Fremdlicht wurde durch ein Interferenzfilter $254 m\mu$ (Deutsche Balzers, Weizenheim/Rhein) unterdrückt. Auf die Küvetten waren Hähne so aufgesetzt, daß die Lösungen durch Kapillaren begast werden konnten.

Ergebnisse und Diskussion

A. Radiolyse von reinem Isopropanol

Bei der γ -Radiolyse des Isopropanols entstehen hauptsächlich Wasserstoff, Aceton, Methan und Acetaldehyd. Die *G*-Werte der übrigen Bestrahlungsprodukte sind kleiner¹⁰. In der vorliegenden

* Der Sauerstoffgehalt des Stickstoffs betrug 4 ppm. Für diese gaschromatographisch durchgeführte Bestimmung danken wir Herrn A. BERGDOLT.

⁹ Z. KECKI und H. WINCEL, Report PAN-288, Z. analyt. Chem. **199** (1953) 54.

¹⁰ W. R. McDONELL und A. S. NEWTON, J. Amer. chem. Soc. **76** (1954) 4651.— M. A. SWEENEY, Report UCRL 9983.— R. H. JOHNSEN und D. A. BECKER, J. physic. Chem. **67** (1963) 831.

Tabelle 1. Radiolyse von Isopropanol
G-Werte der Hauptprodukte. Strahlung: Co-60- γ

Wasserstoff:	$3,7 \pm 0,2$	Dosisbereich	0,6 bis $3,5 \cdot 10^{19}$ eV/ml
Methan:	$1,9 \pm 0,2$	Dosisbereich	0,8 bis $3,5 \cdot 10^{19}$ eV/ml
Aceton:	$3,0 \pm 0,2$	Dosisbereich	0,5 bis $3,5 \cdot 10^{20}$ eV/ml
Acetyldehyd:	$0,9 \pm 0,2$	Dosisbereich	0,5 bis $5 \cdot 10^{20}$ eV/ml

Arbeit wurden die *G*-Werte der vier Hauptprodukte des Isopropanols in seinen Mischungen untersucht. Die *G*-Werte in reinem Isopropanol sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Als Radiolyseprodukt findet sich in wechselnden Mengen Acetaldehyd-diisopropylacetal. Da anzunehmen ist, daß dieses Acetal aus Acetaldehyd oder einem seiner Vorläufer entstanden ist, wurde seine Ausbeute der des Acetaldehyds zugerechnet.

Nach SEDGEWICK und ADAMS¹¹ hängen die *G*(H_2)-Werte von Alkoholen stark von der Dosis ab, weil während der Bestrahlung entstandenes Aldehyd bzw. Aceton als Fänger für solvatisierte Elektronen* wirkt. Wegen der hier verwendeten hohen Dosis war im bestrahlten Isopropanol stets eine zum Abfangen der Elektronen ausreichende Menge Aceton vorhanden. Die gemessenen *G*(H_2)-Werte entsprechen deswegen nicht einem Anfangswert. Das gleiche gilt für die *G*(Aceton)-Werte, weil durch das Abfangen der Elektronen durch Aceton der *G*(Aceton)-Wert ebenfalls erniedrigt wird. Im untersuchten Dosisbereich waren die *G*(H_2)-Werte und *G*(Aceton)-Werte nur wenig veränderlich (Tab. 1).

B. Radiolyse von Isopropanol in Mischungen

a) Methanbildung (Abb. 1)

Werden dem Isopropanol steigende Mengen an Benzol zugegeben, so zeigt sich, daß die *G*(CH_4)-Werte der Isopropanol-Konzentration entsprechend abnehmen (Abb. 1).

Das Benzol verhält sich wie ein inertes Verdünnungsmittel, welches auf das Entstehen des Methans keinen Einfluß ausübt. Eine Wechselwirkung oder Energieleitung zwischen Isopropanol und Benzol scheint nicht zu existieren. Auch ein Zusatz an Benzophenon oder *p*-Hydroxybenzophenon ändert daran nichts.

* Solvatisierte Elektronen sind Zwischenstufen bei der strahlenchemischen Wasserstoffbildung.

¹¹ G. E. ADAMS und R. D. SEDGWICK, Trans. Faraday Soc. 60 (1964) 865.

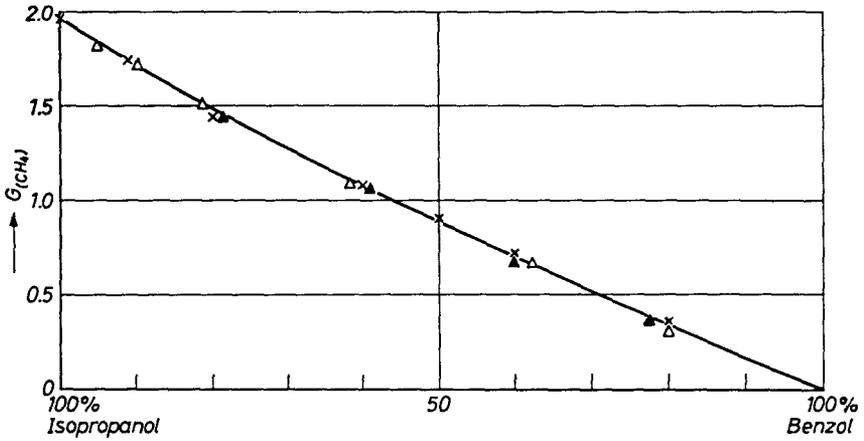


Abb. 1. Radiolyse von Isopropanol-Benzol-Mischungen. G -Werte der Methanbildung. Dosis $1,5 \cdot 10^{19}$ eV/ml $\text{Co-60-}\gamma$, Temperatur 25°C , Zusätze zu 100% Lösungsmittelgemischen: \times ohne Zusatz, Δ 1% Benzophenon, \blacktriangle 1% p -Hydroxy-Benzophenon

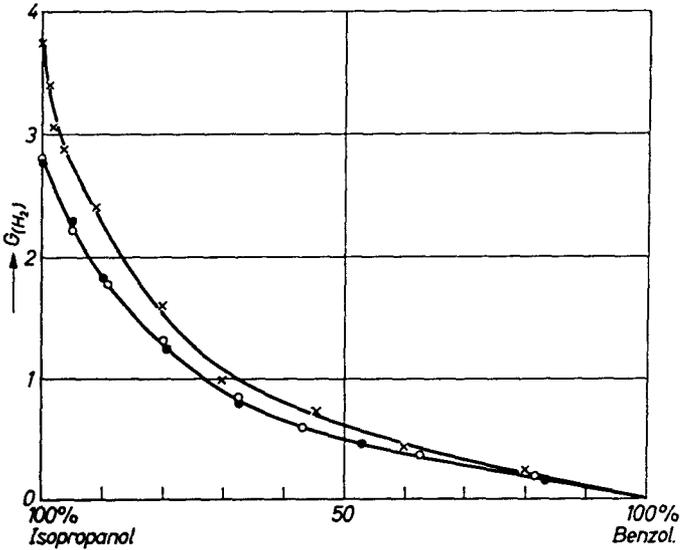


Abb. 2. Radiolyse von Isopropanol-Benzol-Mischungen. G -Werte der Wasserstoffbildung. Dosis $1,5 \cdot 10^{19}$ eV/ml $\text{Co-60-}\gamma$. Temperatur 25°C . Zusätze zu 100% Lösungsmittelgemischen: \times ohne Zusatz, \bullet 1% p -Hydroxy-benzophenon, \circ 1% Benzophenon

b) Wasserstoffbildung (Abb.2)

Mit steigendem Benzolgehalt nehmen die G -Werte der Wasserstoffbildung ab. Analoge Ergebnisse werden beim Zusatz von Benzol zu Cyclohexan erhalten¹². Ein Teil der Schutzwirkung des Benzols beruht auf dem Abfangen von H -Radikalen¹³. Ein Zusatz von Benzophenon bewirkt noch ein weiteres Absinken des Wasserstoffes. Ein Unterschied zwischen der Wirkung des Benzophenons und der des p -Hydroxy-benzophenons tritt nicht auf.

c) Acetaldehydbildung (Abb.3)

In reinen Isopropanol-Benzol-Mischungen durchläuft die Acetaldehydausbeute mit wachsendem Benzolzusatz ein Maximum. Durch Zusatz von 1% Benzophenon oder p -Hydroxy-benzophenon steigt die Acetaldehydausbeute stark an und folgt einer Geraden entsprechend der Verdünnung des Isopropanols. Das starke Anwachsen der Ausbeute bedeutet, daß eine wahrscheinlich radikalische Vorstufe des Acetaldehyds, das (1)-Hydroxy-äthyl-(1)-Radikal, durch das Benzophenon zum Acetaldehyd dehydriert wird. Dabei beeinflussen Benzophenon und p -Hydroxy-benzophenon die Acetaldehydausbeute in gleicher Weise.

Da die Ausbeuten der Verdünnung proportional sind, sollte die Vorstufe des Acetaldehyds unabhängig vom anwesenden Benzol gebildet werden. Daraus kann, wie im Fall der Methanbildung, geschlossen werden, daß offenbar keine Energieleitung oder Wechselwirkung zwischen Benzol und Isopropanol existiert. Beide Substanzen zersetzen sich auch in Mischung in bezug auf die Vorstufe des Acetaldehyds unabhängig voneinander. Der in Abwesenheit von Benzophenon gefundene Verlauf der Ausbeute ist das Resultat von nicht einsinnig verlaufenden sekundären Radikalreaktionen.

d) Acetonbildung (Abb.4)

In Isopropanol-Benzol-Mischungen ohne Zusatz sinkt der G (Aceton)-Wert mit steigendem Benzolgehalt ab. Wird jedoch 1% p -Hydroxy-benzophenon zugesetzt, so steigt er auf fast den doppelten Wert, um dann mit steigendem Benzolgehalt der Verdünnung proportional abzunehmen. Auch hier reagiert das p -Hydroxy-benzophenon mit der

¹² C. S. SCHÖPFLE und C. H. FELLOWS, J. Ind. Eng. Chem. **23** (1931) 1396.

¹³ J. Y. YANG, B. SCOTT und J. G. BURR, J. physic. Chem. **68** (1964) 2014.

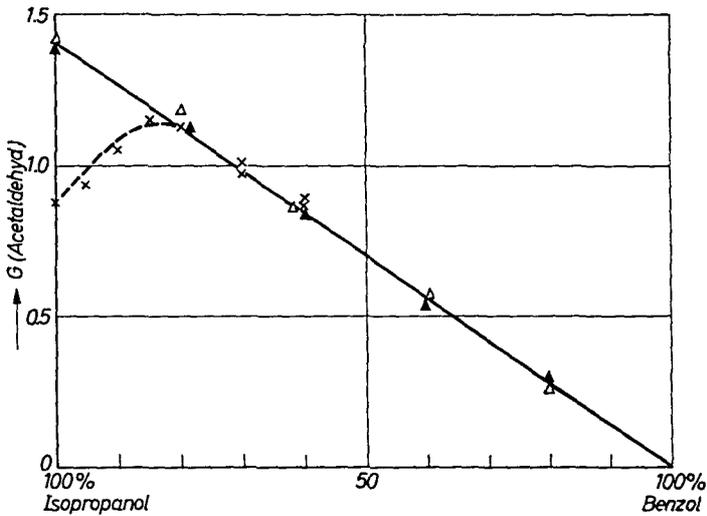


Abb.3. Radiolyse von Isopropanol-Benzol-Mischungen. G -Werte der Acetaldehydbildung. Dosis $2,5 \cdot 10^{20}$ eV/ml $Co-60-\gamma$. Temperatur $25^\circ C$. Zusätze zu 100% Lösungsmittelgemischen: \times ohne Zusatz, Δ 1% Benzophenon, \blacktriangle 1% p -Hydroxy-benzophenon

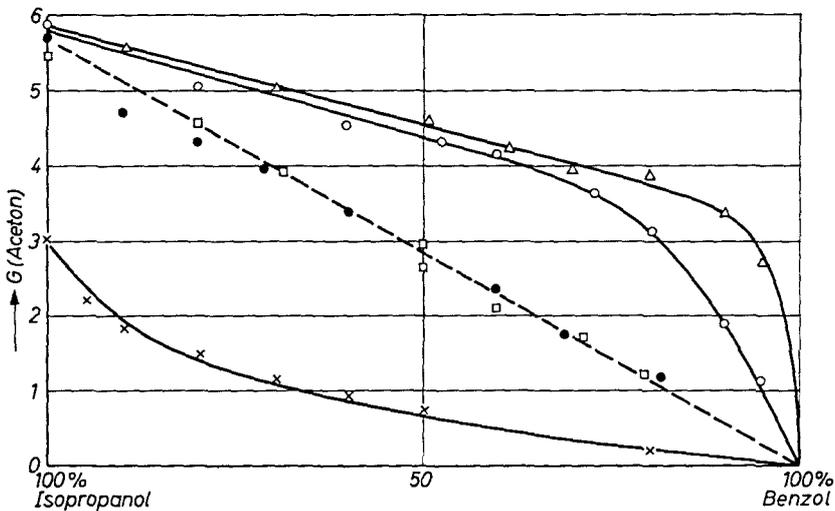


Abb.4. Radiolyse von Isopropanol-Benzol-Mischungen. G -Werte der Acetonbildung. Dosis $2,5 \cdot 10^{20}$ eV/ml $Co-60-\gamma$. Temperatur $25^\circ C$. Zusätze zu 100% Lösungsmittelgemischen: \times ohne Zusatz, O 1% Benzophenon, \bullet 1% p -Hydroxy-benzophenon, \square 1% Benzophenon und 1% Naphthalin, Δ 1% Benzophenon (Dosis $1,5 \cdot 10^{19}$ eV/ml)

radikalischen Vorstufe des Acetons, um es zum Aceton zu dehydrieren. Die radikalische Vorstufe des Acetons entsteht auch hier unbeeinflusst von anwesendem Benzol.

Wird dagegen 1% Benzophenon zugesetzt, so wird mit wachsendem Benzolgehalt mehr Aceton erhalten als der Verdünnung entspricht*.

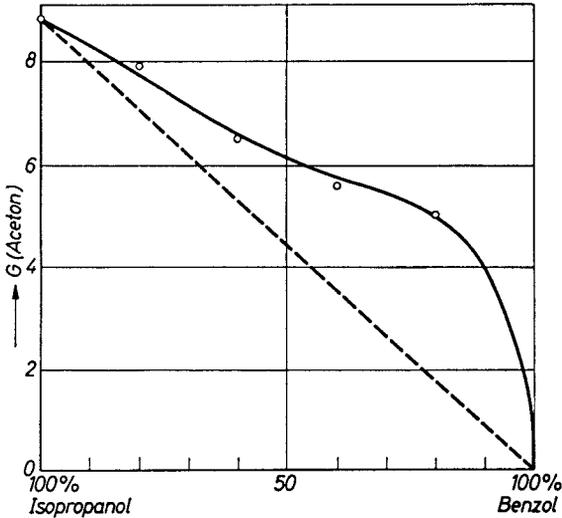


Abb. 5. Radiolyse von Isopropanol-Benzol-Mischungen. G -Wert der Acetonbildung. Zusatz zu 100% der Lösungsmittelgemische: 1% Benzophenon und $7,2 \cdot 10^{-2}$ Mol/l Schwefelsäure. Dosis $2,5 \cdot 10^{20}$ eV/ml $Co-60-\gamma$. Temperatur $25^\circ C$

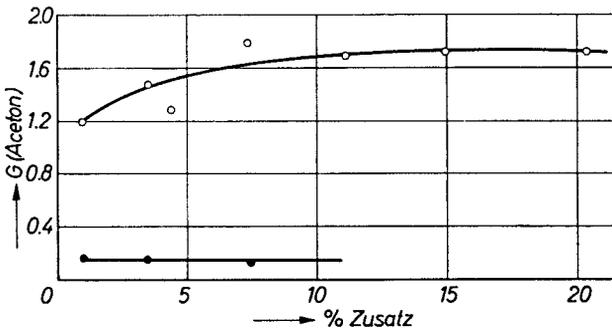


Abb. 6. Radiolyse von Isopropanol-Benzol-Benzophenon- (bzw. *p*-Hydroxybenzophenon-)Mischungen. G -Werte der Acetonbildung in Abhängigkeit von der Benzophenon (O) bzw. *p*-Hydroxybenzophenon-Konzentration (●) bei konstanter Isopropanolkonzentration (5%). Dosis $2,5 \cdot 10^{20}$ eV/ml $Co-60-\gamma$, Temperatur $25^\circ C$

* Dieses mehr gebildete Aceton wird im Folgenden als *zusätzlich* gebildetes Aceton bezeichnet.

Im Gegensatz zu den bisher besprochenen Fällen, weicht die mit Benzophenon gewonnene Ausbeute von derjenigen ab, die mit *p*-Hydroxy-benzophenon erhalten wird.

Ein Zusatz von Schwefelsäure erhöht die Ausbeute an Aceton, hat aber keinen Effekt auf das *zusätzlich* gebildete Aceton bei Benzophenon enthaltenden Mischungen (Abb. 5).

Der Schwefelsäurezusatz bewirkt ein Abfangen der solvatisierten Elektronen. Dies zeigt indirekt der Anstieg des $G(\text{Aceton})$ -Wertes von 5,75 in neutralen auf 8,8 in sauren Mischungen. Offenbar hat das Abfangen der solvatisierten Elektronen auf das *zusätzlich* gebildete Aceton keinen Einfluß.

Den Einfluß der Konzentration des Benzophenons auf die $G(\text{Aceton})$ -Werte zeigt Abb. 6. Mit wachsender Konzentration an Benzophenon steigen die $G(\text{Aceton})$ -Werte etwas an. Dieser Anstieg kann sowohl durch erhöhte Ausbeute der Energieübertragung, als auch durch Reaktionen des Wasserstoffatoms erklärt werden¹⁴. *p*-Hydroxy-benzophenon zeigt diesen Anstieg nicht.

C. Schlußfolgerungen

Benzophenon und *p*-Hydroxy-benzophenon beeinflussen die G -Werte von Wasserstoff, Methan und Acetaldehyd in gleicher Weise. Daraus folgt, daß beide Benzophenone mit Radikalen gleichartig reagieren. Das in Gegenwart von Benzophenon *zusätzlich* entstehende Aceton kann daher nicht nach einem Radikalmechanismus gebildet worden sein.

Wir nehmen deshalb an, daß die *zusätzliche* Acetonausbeute aus einer Reaktion von elektronisch angeregtem Benzophenon mit Isopropanol herrührt. Wenn diese Ansicht richtig ist, sollte ein Naphthalinzusatz die *zusätzliche* Acetonausbeute unterdrücken, da nach PORTER und WILKINSON¹⁵ Naphthalin den elektronisch angeregten Zustand des Benzophenons löscht. Tatsächlich bewirkt die Zugabe von 1% Naphthalin eine Erniedrigung der Acetonausbeute bis zur Verdünnungslinie (Abb. 4), so daß die Acetonausbeute gleich der bei Zusatz von *p*-Hydroxy-benzophenon wird.

Nach PORTER und WILKINSON unterdrückt das zugesetzte Naphthalin die Photoreaktion des Benzophenons mit einer Halbwertskonzentration von $5 \cdot 10^{-3} \pm 30\%$ Mol/l in einer Lösung von 0,55 Mol/l

¹⁴ D. SCHULTE-FROHLINDE, C. v. SONNTAG und G. LANG, Z. Naturforsch. (im Druck).

¹⁵ G. PORTER und F. WILKINSON, Trans. Faraday Soc. 57 (1961) 1686.

Benzophenon in Isopropanol. Die Abhängigkeit der Acetonausbeute von der Naphthalinkonzentration bei der Radiolyse einer Lösung von 20% Isopropanol und 80% Benzol unter Zusatz von 1% Benzophenon zu diesem Lösungsmittelgemisch zeigt die Abb.7. Mit steigender Naphthalinkonzentration nimmt der $G(\text{Aceton})$ -Wert ab. Die Halbwertskonzentration des Naphthalins beträgt $4,5 \cdot 10^{-3}$ Mol/l und stimmt damit innerhalb der Fehlergrenzen mit der von PORTER und WILKINSON bei der Photolyse gefundenen Halbwertskonzentration überein.

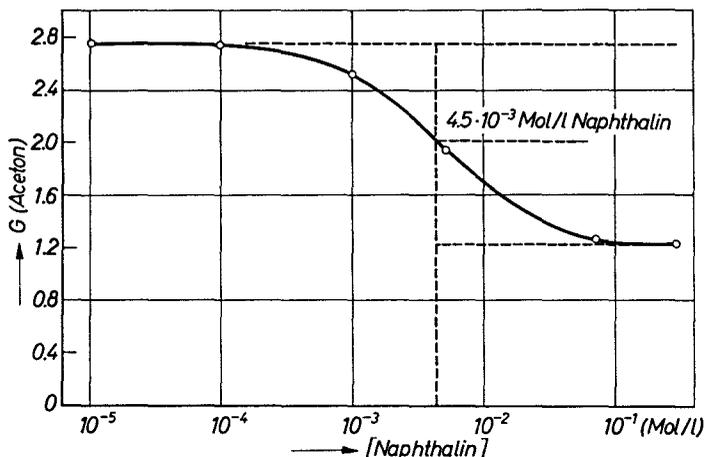


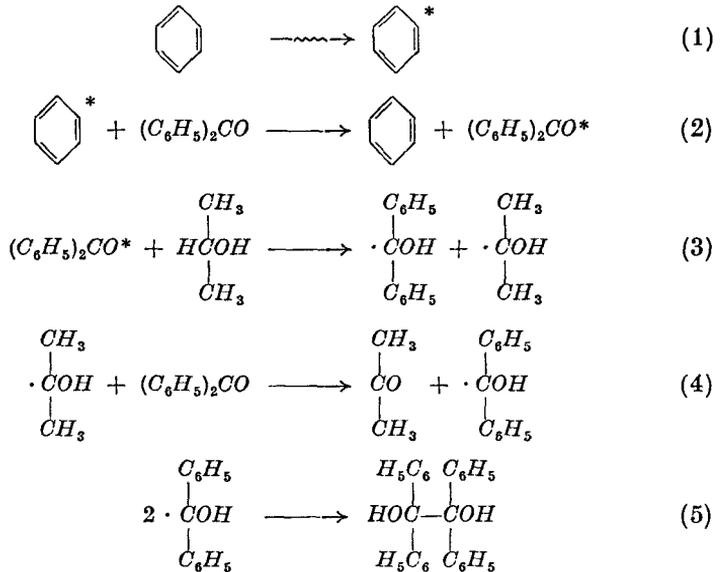
Abb.7. Radiolyse von Isopropanol-Benzol-Mischungen. 80% Benzol, 20% Isopropanol, Zusatz von 1% Benzophenon zum Lösungsmittelgemisch. G -Werte der Acetonbildung in Abhängigkeit von der Naphthalinkonzentration, Dosis $2,5 \cdot 10^{20}$ eV/ml C_0 -60- γ , Temperatur 25°C

Die nächste Frage ist, auf welche Weise entsteht der elektronisch angeregte Zustand des Benzophenons. Eigenabsorption von Strahlenergie oder Energieleitung vom Isopropanol zum Benzophenon kann nicht die Ursache für die Anregung sein, weil bei 1%igem Zusatz in reinem Isopropanol praktisch kein Unterschied zwischen der Wirkung von Benzophenon und *p*-Hydroxy-benzophenon auf die $G(\text{Aceton})$ -Werte gefunden wird. Ein Unterschied zeigt sich erst bei höheren Benzolkonzentrationen. Wir nehmen deshalb an, daß die vom Benzol absorbierte Energie durch Energieleitungsprozesse auf das Benzophenon übertragen wird. Gestützt wird diese Ansicht durch die Befunde von SHERMAN und COHEN¹⁶. Diese Autoren konnten zeigen, daß Naphthalinzusatz (0,01 Mol/l) zu einer Lösung von Benzo-

¹⁶ W. V. SHERMAN und S. G. COHEN, J. Amer. chem. Soc. 86 (1964) 2390.

phenon (Konz. < 0,1 Mol/l) in reinem Isopropanol die Acetonausbeute nicht herabsetzt, weil ohne Benzolzusatz bei Benzophenonkonzentrationen < 0,1 Mol/l Aceton nur über radikalische Zwischenstufen gebildet wird. Damit ergibt sich das folgende Reaktionsschema (Tab. 2):

Tabelle 2. Reaktionsschema für Acetonbildung aus Energieübertragung



Das Lösungsmittel absorbiert die Strahlenenergie und geht dabei in einen elektronisch angeregten Zustand über (Reaktion 1). Das angeregte Benzol überträgt die Energie auf das in geringer Konzentration anwesende Benzophenon (Reaktion 2). Der eigentliche Energieübertragungsschritt liegt in dieser Reaktion*. Das Benzophenon reagiert im elektronisch angeregten Zustand mit Isopropanol und übernimmt ein H-Atom (Reaktion 3).

Die sich anschließenden Reaktionen (4) und (5) sind die Sekundärreaktionen der durch die Reaktion (3) gebildeten Radikale. Das 2-Hydroxy-propyl-(2)-Radikal reagiert mit Benzophenon unter Bil-

* Durch UV-Bestrahlungen (λ 254 m μ) kann gezeigt werden, daß eine Übertragung von elektronischer Anregungsenergie von Benzol auf Benzophenon möglich ist. In einem Lösungsmittelgemisch von Benzol-Isopropanol (4:1) mit Zusatz von 1% Benzophenon, bei dem das eingestrahelte Licht zu über 95% vom Benzol absorbiert wird, beträgt die Quantenausbeute der Energieübertragung $0,9 \pm 0,1$.

dung von Aceton und Diphenyl-hydroxy-methyl-Radikalen (Reaktion 4). Diese Radikale dimerisieren sich zum Benzpinakol.

Aus der Differenz der $G(\text{Aceton})$ -Werte ergibt sich ein G -Wert von mindestens 2 für die Bildung von elektronisch angeregtem Benzophenon in Mischungen von 80% Benzol und 20% Isopropanol. Wird die Energie des angeregten Benzophenons im ($n-\pi^*$)-Triplett-Zustand zu 70 kcal/Mol angenommen¹⁷, so treten damit 6% der insgesamt von der Mischung absorbierten Strahlenenergie im Benzophenon als elektronische Anregungsenergie auf. Da diese Energie aufgrund unserer Befunde vom Benzol absorbiert und auf das Benzophenon übertragen wird, ändert sich die pro Dosis übertragene Energiemenge mit dem Benzolgehalt der Mischung. Die pro Benzolmolekül und Dosis übertragene Energiemenge dagegen ist in Übereinstimmung mit dem vorgeschlagenen Mechanismus nahezu konstant.

¹⁷ G. N. LEWIS und M. KASHA, J. Amer. chem. Soc. 66 (1944) 2100.