

ausgeführt. Die Polysaccharide wurden nach *Hakomori* methyliert; zur qualitativen und quantitativen Analyse der methylierten Zucker diente die Kombination von Gas-Flüssigkeits-Chromatographie und Massenspektrometrie. Diese Methode hat folgende Vorteile:

1. Sie ist genauer als früher angewendete Methoden. So ist es jetzt möglich, die Anteile von Nebenbestandteilen zu bestimmen, die wichtig für die Gesamtstruktur sein können.
2. Es wird nur wenig Material benötigt. Es ist zweckmäßig, von 2 bis 10 mg Polysaccharid auszugehen,

- [36] *M. Han u. B. Swan*, Svensk Papperstidn. 1968, 552.  
[37] *K. Axelsson, H. Björndal u. K.-E. Eriksson*, Acta chem. scand. 22, 1363 (1968).  
[38] *H. Björndal u. B. Lindberg*, Carbohydrate Res. 10, 79 (1969).  
[39] *H. Björndal u. B. Wågström*, Acta chem. scand. 23, 1560 (1969).  
[40] *K. Axelsson u. H. Björndal*, Acta chem. scand. 23, 1815 (1969).  
[41] *C. G. Hellerqvist, B. Lindberg u. K. Samuelsson*, Acta chem. scand. 22, 2736 (1968).  
[42] *C. G. Hellerqvist, B. Lindberg, S. Svensson, T. Holme u. A. A. Lindberg*, Carbohydrate Res. 9, 237 (1969).

aber bereits 0,5 mg genügen. Das kann bei biologisch aktiven Verbindungen ein entscheidender Vorteil sein.

3. Die Methode ist schneller als die älteren Methoden. Eine komplette Methylierungsanalyse kann in einer Woche fertiggestellt werden.
  4. Es werden nicht unbedingt Vergleichssubstanzen benötigt. Wenn ein neuer methylierter Zucker erhalten wird, kann er viel leichter als früher identifiziert werden.
  5. Die Schnelligkeit und die Genauigkeit der Methode regen zu zusätzlichen Methylierungsanalysen chemisch modifizierter Polysaccharide an, um ergänzende Informationen zur Struktur zu erlangen.
- Aufgrund der beträchtlichen Vorteile der beschriebenen Methode oder verwandter Methoden, die auf der Kombination von Gas-Flüssigkeits-Chromatographie und Massenspektrometrie beruhen, werden wahrscheinlich die klassischen Methoden der Methylierungsanalyse von Polysacchariden und anderen Kohlenhydraten weitgehend verdrängt werden.

Eingegangen am 20. Oktober 1969 [A 775]

## Solvatisierte und stabilisierte Elektronen bei strahlenchemischen Prozessen

Von Klaus Eiben<sup>[\*]</sup>

Gegenüber den in Metall-Ammoniak-Lösungen existierenden solvatisierten Elektronen sind in Wasser gelöste Elektronen außerordentlich instabil und deshalb lange Zeit unbeachtet geblieben. Ihre Entdeckung bei der Radiolyse von Wasser hat einen Anstoß zur Untersuchung der Chemie dieses einfachsten Radikals gegeben. Die strahlenchemische Erzeugung solvatisierter Elektronen hat sich als eine besonders geeignete Methode erwiesen, um ihre zum Teil diffusionskontrolliert ablaufenden Reduktionsreaktionen mit vielen Partnern qualitativ und quantitativ zu erforschen. In einigen Fällen ist es gelungen, die dabei entstehenden kurzlebigen Reaktionsprodukte (Radikalanionen) optisch und ESR-spektroskopisch zu identifizieren. Die Ähnlichkeit der physikalischen und chemischen Eigenschaften von in Lösung solvatisierten und in fester Phase stabilisierten Elektronen zwingt zu der Schlussfolgerung, daß beide Spezies identisch sind.

### 1. Einleitung

Erste Vermutungen über das Auftreten von hydratisierten Elektronen als kurzlebige Zwischenprodukte bei der strahlenchemischen Zersetzung (Radiolyse) des Wassers wurden 1952 veröffentlicht<sup>[1]</sup>. Auf einer Diskussionstagung machte bald darauf *Platzman*<sup>[2]</sup> einige Voraussagen über die physikalischen Eigenschaften hydratisierter Elektronen, wobei er von Vorstellungen über die damals schon 90 Jahre bekannten

tiefblauen Lösungen von Elektronen in Ammoniak<sup>[3]</sup> ausging. In den folgenden Jahren wurde die Existenz hydratisierter Elektronen verschiedentlich indirekt nachgewiesen<sup>[4–7]</sup>. Ein direkter Nachweis gelang 1962 durch die Zuordnung der blauen Farbe, die in bestrahlten, glasig eingefrorenen Natronlaugelösungen<sup>[8,9]</sup> sowie wenig später auch im flüssigen Was-

[3] *W. Weyl*, Ann. Physik 197, 601 (1863).

[4] *E. Hayon u. J. J. Weiss*, Proc. 2nd Int. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy (Geneve) 29, 80 (1958).

[5] *N. F. Barr u. A. O. Allen*, J. Phys. Chem. 63, 928 (1959).

[6] *G. Czapski u. H. Schwarz*, J. Phys. Chem. 66, 471 (1962).

[7] *E. Collinson, F. S. Dainton, D. R. Smith u. S. Tazuke*, Proc. chem. Soc. (London) 1962, 149.

[8] *D. Schulte-Frohlinde u. K. Eiben*, Z. Naturforsch. 17a, 445 (1962).

[9] *J. Jortner u. B. Sharf*, J. Phys. Chem. 66, 108 (1962).

[\*] Dr. K. Eiben  
Institut für Strahlenchemie des Kernforschungszentrums  
75 Karlsruhe, Postfach 3640

[1] *G. Stein*, Discussions Faraday Soc. 12, 227 (1952).

[2] *R. L. Platzman* in: Basic Mechanisms in Radiobiology. Natl. Res. Council (U.S.), Publ. 305, 34 (1953).

ser<sup>[10]</sup> beobachtet wurde. Im Verlauf der nun raschen Entwicklung konnte gezeigt werden, daß in flüssiger Phase solvatisierte oder in fester Phase *stabilisierte* Elektronen allgemein bei der Radiolyse von polaren und unpolaren Verbindungen auftreten<sup>[11]</sup>. Heute sind die Eigenschaften dieses einfachsten Radikals weitgehend erforscht; seine Reaktionen gehören zu den am besten untersuchten Radikalreaktionen überhaupt<sup>[11–21]</sup>.

## 2. Strahlenchemische Bildung solvatisierter und stabilisierter Elektronen

### 2.1. Energieabsorption und Thermalisierung<sup>[15, 16]</sup>

Bei der Absorption von Korpuskular- und elektromagnetischer Strahlung in gasförmiger, flüssiger und fester Materie werden durch Compton- und Photoeffekt energiereiche Elektronen freigesetzt (Primärionisation).

Tabelle 1. Zeitskala für die strahlenchemische Bildung solvatisierter und stabilisierter Elektronen.

Primär-Ionisation	$10^{-18}\text{s}$	Energieriche Elektronen ( $10^4\text{--}10^6\text{ eV}$ )
Sekundär-Ionisation	$10^{-18}\text{s}$	$e_c^-$
	$10^{-16}\text{s}$	$e_{\text{Sek}}^-$
	$10^{-16}\text{s}$	$e_n^-$
	$10^{-13}\text{s}$	$e_m^-$
	$10^{-11}\text{s}$	$e_t^- \quad e_{\text{solv}}^-$
Chemische Reaktionen		Stabile Elektronen in der festen Phase: $e_s^-$ Solvatisierte Elektronen in der flüssigen Phase: $e_{\text{solv}}^- \quad e_{\text{aq}}$
	$\approx 10^{-11}\text{s}$	Bisher kürzeste Auflösungszeit pulsradiolytischer Untersuchungen [29]
	$\approx 10^{-8}\text{s}$	Homogene Verteilung von strahlenchemisch gebildeten Primärradikalen in Lösung [17]

[10] E. J. Hart u. J. W. Boag, J. Am. Chem. Soc. 84, 4090 (1962).

[11] R. F. Gould: Solvated Electron. Advan. Chem. Ser. 50 (1965).

[12] R. F. Gould: Radiation Chemistry I. Advan. Chem. Ser. 81 (1968).

[13] R. F. Gould: Radiation Chemistry II. Advan. Chem. Ser. 82, (1968).

[14] J. K. Thomas, Radiat. Res. Rev. I, 183 (1968); und in M. Burton u. J. L. Magee: Advances in Radiation Chemistry. Interscience, New York 1969, Bd. 1, S. 103.

[15] D. C. Walker, Quart. Rev. (London) 21, 79 (1967).

[16] F. S. Dainton, IUPAC Int. Symp. Free Radicals in Solution, Ann. Arbor. Butterworth, London 1967, S. 15; S. Cleasson: Proc. Fifth Nobel-Symp. 1967, S. 1.

[17] J. H. Baxendale, Curr. Top. Radiat. Res. 3, 1 (1967).

[18] E. J. Hart, Actions Chim. Biol. Radiations 10, 1 (1966).

[19] G. R. A. Johnson u. G. Scholes: The Chemistry of Ionisation and Exitation. Taylor & Francis Ltd., London 1967.

[20] M. Ebert, J. P. Keene, A. J. Swallow u. J. H. Baxendale: Pulseradiolysis. Academic Press, New York 1965.

[21] J. E. Willard in P. Ausloos: Fundamentals of Radiation Chemistry. Interscience, New York 1968, S. 599.

und Sekundärelektronen; Tabelle 1). Sie treten in Coulomb-Wechselwirkung mit den Molekülen, die dabei ionisiert oder angeregt werden.

Es gehen überwiegend niederenergetische Elektronen (<10 eV) daraus hervor, die Energie zur Anregung von elektronischen Übergängen und Schwingungszuständen abgeben. Nach Erreichen des Energieranges  $\leq 0.5\text{ eV}$  werden die Elektronen („subexcitation electrons“) schließlich thermalisiert, d.h. auf eine Energie von  $\approx 0.03\text{ eV}$  und eine Geschwindigkeit von  $\approx 10^7\text{ cm/s}$  bei Raumtemperatur abgebremst.

Während dieser stufenweisen Energieabgabe der Elektronen vergrößert sich (vgl. Abb. 1) der Abstand zwischen den Kationen und Elektronen (Ionenpaar). Thermalisierte Elektronen ( $e_m^-$ ) können so die Spur und sogar das Coulomb-Feld der Kationen verlassen; sie können aber auch unter Ladungsneutralisation rekombinieren („geminate combination“).

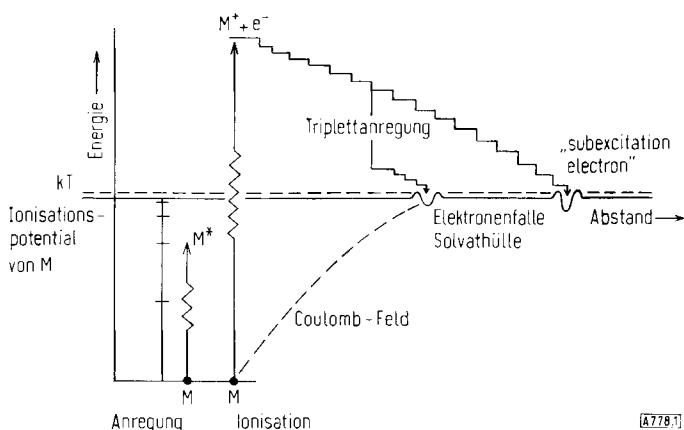


Abb. 1. Thermalisierung von Elektronen (schematisch; nach [16]).

Die Wahrscheinlichkeit, mit der thermalisierte Elektronen dem Coulomb-Feld entkommen, hängt von der Polarität, dem Ordnungsgrad (kristalline oder glasig-amorphe Struktur) und der Temperatur (Viskosität) des Systems ab. Zum Beispiel überwiegt die Ladungsneutralisation ca. fünfzigfach in unpolaren Medien, wo wegen der kleinen Dielektrizitätskonstante das Coulomb-Feld groß ist, während in Wasser mehr als 50 % der thermalisierten Elektronen der Rekombination entgehen<sup>[16]</sup>.

Das durch die rasche Energieabsorption gestörte thermische Gleichgewicht des bestrahlten Systems wird in verschiedenen nebeneinander ablaufenden Prozessen — die hier im einzelnen nicht diskutiert werden — wieder hergestellt. Hervorzuheben ist, daß die Energie ionisierender Strahlung — im Gegensatz zu der von Lichtquanten beim photochemischen Primärprozeß — nicht selektiv absorbiert wird. Bei der Radiolyse werden deshalb primär die Lösungsmittelmoleküle zersetzt; erst bei Folgereaktionen der Primärradikale werden gelöste Substanzen angegriffen. Die anfängliche Verteilung der Primärradikale ist inhomogen (in Bahnen und Spuren) und erfordert die Unterscheidung von *Spureaktionen* (Rekombination und molekulare Umlagerungen) und *Radikalreaktionen*, die durch Diffusion eingeleitet werden.

### 2.2. Solvatation und Stabilisierung

Die Vorstellungen über den Bildungsmechanismus und die Struktur der Solvathülle von Elektronen in polaren

Lösungsmitteln – wie sie vor allem für Metall-Ammonium-Lösungen entwickelt wurden – sind in einem vorangegangenen Beitrag diskutiert worden<sup>[22]</sup>, insbesondere das Kontinuum-Modell von Jortner<sup>[23]</sup> zur Beschreibung der in Flüssigkeiten solvatisierten und in eingefrorenen Lösungen stabilisierten Elektronen.

Danach induzieren die thermalisierten Elektronen ( $e_m^-$ ) im Medium eine Verschiebungspolarisation, auf die in polaren Flüssigkeiten eine sehr viel langsamere Orientierungspolarisation der Solvensmoleküle folgt, die zur Solvatation der Elektronen führt. Die hier betrachteten Lösungsmittel (Wasser, Alkohole usw.) haben eine negative Elektronenaffinität, d.h. sie weisen keine erreichbaren Orbitale für die Aufnahme zusätzlicher Elektronen auf. Nach Onsager<sup>[24]</sup> ist anzunehmen, daß sich die Überschußelektronen in Hohlräumen („cavities“) aufhalten, die von den positiven Enden mehrerer polarer Moleküle gebildet werden.

Verschiedentlich ist in Frage gestellt worden, ob das thermalisierte Elektron durch selbst-induzierte Dipolorientierung tatsächlich eine Solvathülle aufbauen kann<sup>[23]</sup> – also „sich selbst ein Loch gräbt“ – oder ob es in entweder strahlenchemisch gebildeten Anionenfehlstellen<sup>[25]</sup> (positiven Löchern) oder zufällig vorgeformten Hohlräumen<sup>[26]</sup> eingefangen wird. Für die Solvatation in Flüssigkeiten ist diese Frage noch offen. Folgt man Überlegungen von Schiller<sup>[27]</sup>, der berechnet hat, daß Elektronen z.B. in Wasser mit einer gegenüber der Dipolrelaxationszeit des Wassers 30 mal größeren Geschwindigkeit (in  $10^{-13}$  s) solvatisiert werden, so müßten die Elektronen entweder die Dipolorientierung der Solvensmoleküle beschleunigen oder von vororientierten Wassermolekülen eingefangen werden.

Eine experimentelle Unterscheidung zwischen den Alternativen kann bisher nicht getroffen werden, weil die schnellste direkte Nachweismethode (Pulsradioolyse im Picosekunden-Bereich; vgl. Abschnitt 3) noch nicht ausreicht, um die Periode der Solvatation von Elektronen aufzulösen<sup>[28]</sup>.

Für eingefrorene Lösungen ist hingegen deutlich, daß die Elektronen in teilweise oder vollständig vorgebildeten Hohlräumen eingefangen und stabilisiert werden<sup>[26, 29–31]</sup>. In glasigen oder amorphen Systemen (fehlende Nahordnung) ist die Konzentration derartiger „Elektronenfallen“ gegenüber Kristallen (Nahordnung) besonders groß. So sind z.B. in Alkalime-

[22] U. Schindewolf, Angew. Chem. 80, 165 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 190 (1968).

[23] J. Jortner, Radiat. Res., Suppl. 4, 24 (1964).

[24] L. Onsager, Radiat. Res., Suppl. 4, 14 (1964).

[25] P. N. Moorthy u. J. J. Weiss [11], S. 180.

[26] K. Eiben u. D. Schulze-Frohlinde, Z. physik. Chem. N.F. 45, 20 (1965).

[27] R. Schiller, J. Chem. Phys. 47, 2278 (1967); Nature 217, 1141 (1968).

[28] M. J. Bronskill, R. F. Wolff u. W. J. Hunt, J. Phys. Chem. 73, 3762 (1969); M. J. Bronskill u. W. J. Hunt, ibid. 73, 1175 (1969).

[29] I. A. Taub u. K. Eiben, J. Chem. Phys. 49, 2499 (1968).

[30] B. G. Ershov, A. R. Pikaev, P. Ya. Glazunov u. V. I. Spitsyn, Dokl. Akad. Nauk SSSR 149, 163 (1963).

[31] H. Hase u. L. Kevan, J. Phys. Chem. 73, 3290 (1969).

tallhydroxidhydraten ( $\text{NaOH} \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$ ;  $\text{NaOH} \cdot 3.5 \text{ H}_2\text{O}$ ) nach der Bestrahlung keine Elektronen zu beobachten<sup>[32]</sup>, in glasig eingefrorenen Lösungen gleicher Zusammensetzung (6.5 bzw. 13.5 N NaOH) werden jedoch Elektronen mit hoher strahlenchemischer Ausbeute<sup>[\*]</sup> stabilisiert<sup>[8, 26, 33, 34]</sup> (Tabelle 2 und 4). Entsprechendes gilt für kristallisierte aliphatische Alkohole bzw. die durch rasches Einfrieren aus ihnen hergestellten Gläser<sup>[32]</sup>.

Während in Flüssigkeiten solvatisierte Elektronen durch Diffusion ca.  $10^{-8}$  s nach der Bildung homogen verteilt sind (Tabelle 1), werden sie in glasig eingefrorenen Lösungen in der unmittelbaren Umgebung der strahlenchemisch gebildeten Spur stabilisiert. Der mittlere Abstand vom Spurzentrum nimmt – wie aus ESR-Relaxationsmessungen abgeleitet wurde<sup>[36]</sup> – mit abnehmender Polarität des Mediums zu (7 N NaOH: 40 Å<sup>[35]</sup>; Methanol: 59 Å; Methyltetrahydrofuran: 72 Å<sup>[36]</sup>). In polaren Gläsern ist danach die Dichte vorgeformter Elektronenfallen größer und die Reichweite der thermalisierten Elektronen kleiner als in unpolaren Gläsern.

### 2.3. Eigenschaften

Durch die Solvatation im polarisierten Dielektrikum wird die Beweglichkeit der Elektronen eingeschränkt. Die auffälligsten und für den Nachweis wertvollsten Eigenschaften des Elektrons sind seine intensive Lichtabsorption im roten bis infraroten Spektralbereich und der Paramagnetismus (Tabelle 2).

Die Lichtabsorption wird als ein  $1s \rightarrow 2p$ -Übergang des im Hohlraum lokalisierten Elektrons gedeutet<sup>[23]</sup>. Das Absorptionsmaximum wird mit abnehmender Temperatur für alle Lösungsmittel kürzerwellig verschoben, d.h. die Potentialtiefe der Solvathülle nimmt zu. Im semiempirischen Kontinuum-Modell von Jortner<sup>[59]</sup> ist dies durch die Temperaturabhängigkeit des Hohlraumradius ( $R_0$ )<sup>[\*\*]</sup> und der Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels (DK) berücksichtigt. Bei Alkoholen geht mit der Abnahme der Dielektrizitätskonstanten eine Rotverschiebung des Absorptionsmaximums und eine Abnahme der Linienbreite des ESR-Singulets einher<sup>[51]</sup>. Mit abnehmender Polarität nimmt  $R_0$  zu, und die Wechselwirkung der Elektronen mit den Protonen der Solvatmoleküle wird abgeschwächt. Im schwerem Wasser ist das Absorptionsmaximum gegenüber dem im Wasser kürzerwellig verschoben<sup>[44]</sup>. Auch bei Druckerhöhung um 1000 atm wird  $\lambda_{\max}$  für hydratisierte Elektronen um  $200 \pm 50$  Å

[32] H. Barzynski u. D. Schulze-Frohlinde, Z. Naturforsch. 22a, 2231 (1967).

[\*] Per definitionem gibt die strahlenchemische Ausbeute (der G-Wert) die Anzahl der pro 100 eV absorbiertener Energie gebildeten oder umgesetzten Moleküle wieder.

[\*\*] Nicht zu verwechseln mit dem effektiven Ionenradius des Elektrons:  $r_0$  (s. Tabelle 3).

Tabelle 2. Optische und ESR-spektroskopische Daten solvatisierter und stabilisierter Elektronen.

Lösungsmittel	T (°K)	Technik [a]	Statistische Dielektrizi- tätskon- stante (DK)		$\lambda_{\text{max}} \text{ (nm)}$		$\epsilon \text{ (l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1})$ Ausbeute: $G_e^-$	$\lambda_{\text{max}}/2$ (eV)	$\Delta \lambda_{\text{max}}/dT$ (eV/grad) $\cdot 10^3$	ESR- Singulett: g-Faktor und Linienbreite (Gauß)	Lit.	
			Lit.			Lit.						
Wasser	293	PR	78.2	[38]	720 1.72	[37]	17000 2.76	[37] [39]	0.92	[40]	-2.9 $< 0.5$	[41]
Eis	138	PR			$630 \pm 8$ 1.98	[29]	17000 $\approx 3 \cdot 10^{-3}$	[29]	0.70	[29]	-1.2	[29]
	77	$\gamma$ -R			$640 \pm 10$ 1.93	[42]	17000 $\approx 3 \cdot 10^{-4}$	[42]	0.47	[42]		2.0009 10.6
Schweres Wasser	293	PR	78.5	[38]	700 1.77	[44]	20200 3.06	[44] [46]	0.88	[45]		
Schweres Eis	77	$\gamma$ -R			$630 \pm 10$ 1.97	[47]	20200 $\approx 6 \cdot 10^{-4}$	[47]	0.62	[47]		2.0007 2.7
7 n Natronlauge	293	PR			660 1.88	[48]	19000	[48]			-1.6	[48]
7 n Natronlauge-Glas	77	$\gamma$ -R			$580 \pm 5$ 2.16	[26]	19000 2.0 $\pm$ 0.1	[26]	1.05	[26]		2.0006 15
Äthyenglycol	293	PR	38.7	[38]	580 2.16	[38]	14000 1.2	[50]	1.35	[50]		
Methanol	293	PR	32.6	[38]	630 1.97	[38]	17000 1.1	[50]	1.29	[50]	-2.2	[38]
Methanol-Glas	77	$\gamma$ -R			$526 \pm 5$ 2.35	[53]	11000 2.7 $\pm$ 0.3	[53]	1.1	[53]		14
Äthanol	293	PR	24.5	[38]	700 1.77	[38]	15000 1.0	[50]	1.55	[50]	-3.4	[38]
Äthanol-Glas	77	$\gamma$ -R			540 2.30	[34]		[52]	1.05	[51]		2.0010 12
n-Propanol	293	PR	20.1	[38]	790 1.67	[38]	15000	[50]				
n-Propanol-Glas	77	$\gamma$ -R			555 2.22	[51]	8400 1.7	[54]				12
Isopropanol	293	PR	18.6	[38]	820 1.51	[38]	13000 1.0	[50]	1.22	[50]	-3.5	[50]
Isopropanol-Glas	77	$\gamma$ -R			615 2.02	[55]	15300 1.9	[55]				2.0018 10
n-Butanol	293	PR	17.8	[38]	680 1.82	[38]			1.47	[38]	-4.5	[38]
n-Butanol-Glas	77	$\gamma$ -R			561 2.21	[51]						8
Methyltetrahydrofuran (MTHF)-Glas	77	$\gamma$ -R	4.6	[38]	1250 1.00	[56]	16800 2.6	[56]	0.55	[56]		2.0011 4.5
Ammoniak	228	PR	22	[58a]	1350 0.92	[57]	40000 $\approx 3.00$	[57] [58]	1.1	[59]		

[a] PR: Pulsradiolyse;  $\gamma$ -R:  $^{60}\text{Co}$ -Gammaradiolyse.

- [37] J. P. Keene, Radiat. Res. 22, 1 (1964).  
 [38] S. Arai u. M. C. Sauer, J. Chem. Phys. 44, 2297 (1966).  
 [39] K. D. Asmus u. J. H. Fendler, J. Phys. Chem. 72, 4285 (1968).  
 [40] W. C. Gottschall u. E. J. Hart, J. Phys. Chem. 71, 2102 (1967).  
 [41] A. C. Avery, J. R. Remko u. B. Smaller, J. Chem. Phys. 49, 951 (1968).  
 [42] K. Eiben u. I. A. Taub, Nature 216, 782 (1967).  
 [43] W. A. Seddon, D. R. Smith u. P. E. Bindner, Can. J. Chem. 46, 1747 (1968).  
 [44] E. M. Fielden u. E. J. Hart, Radiat. Res. 33, 426 (1968).  
 [45] R. Olinger, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe 1968.  
 [46] K. D. Asmus u. J. H. Fendler, J. Phys. Chem. 73, 1583 (1969).  
 [47] K. Eiben, Proc. Int. Symp. Physics on Ice, München. Plenum Publ. Corp., New York 1969, S. 184.  
 [48] K. Eiben u. I. A. Taub, noch unveröffentlicht.  
 [49] U. Schindewolf, H. Kohrmann u. G. Lang, Angew. Chem. 81, 496 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 512 (1969).
- [50] M. C. Sauer, S. Arai u. L. M. Dorfman, J. Chem. Phys. 42, 708 (1965).  
 [51] A. Ekstrom u. J. E. Willard, J. Phys. Chem. 72, 4599 (1968).  
 [52] C. Chachaty, J. Chim. Phys. 64, 614 (1967).  
 [53] D. R. Smith u. J. J. Pieroni, Can. J. Chem. 45, 2723 (1967).  
 [54] F. S. Dainton, G. A. Salmon u. U. F. Zucker, Chem. Commun. 1968, 1172.  
 [55] F. Kiss, Collection Czech. Chem. Commun. 34, 938 (1969).  
 [56] F. S. Dainton u. G. A. Salmon, Proc. Roy. Soc. (London) A 285, 319 (1965).  
 [57] D. M. J. Compton, J. F. Bryant, R. A. Cesena u. B. C. Gehman [20], S. 43.  
 [58] B. Ward [12], S. 601.  
 [58a] R. C. Weast: Handbook of Chemistry and Physics. The Chemical Rubber Co., Cleveland Ohio.  
 [59] J. Jortner in G. Stein: Radiation Chemistry of Aqueous Systems. Interscience, New York 1968, S. 91.

ins Kurzwellige verschoben<sup>[49]</sup>. Hieraus errechnet sich ein Raumbedarf für hydratisierte Elektronen von < 20 ml/mol (in Ammoniak: 60–90 ml/mol)<sup>[49]</sup>.

Die Linienbreite des ESR-Singulets ist in D<sub>2</sub>O kleiner als in H<sub>2</sub>O<sup>[43]</sup>, was mit dem kleineren magnetischen Kernmoment des Deuteriums erklärt wird. Der Isotopieeffekt, der auch bei deuterierten Alkoholen<sup>[43]</sup> und schwerem Ammoniak<sup>[60]</sup> beobachtet wird, deutet darauf hin, daß die Lösungsmittelprotonen am Aufbau der Solvathülle beteiligt sind.

Tabelle 3. Physikalische und thermodynamische Konstanten von hydratisierten Elektronen bei 25 °C.

		Lit.
Ladung	-1	
Diffusionskonstante	D <sub>eq</sub> <sup>-</sup> = 4.5 · 10 <sup>-5</sup> cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	[61]
Äquivalenteitfähigkeit	$\Delta_c = 170 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{val}^{-1}$	[61]
Redox-Potential	E <sub>0</sub> = -2.7 V	[19]
pK (e <sup>-</sup> $\rightleftharpoons$ H <sup>+</sup> )	pK = 9.6	[62]
Lösungswärme	ΔH = -40 kcal	[19]
Hohlraumradius	R <sub>0</sub> = 1.45 Å	[59]
Effektiver Ionenradius	r <sub>0</sub> = 2.5–3 Å	[25]

Die Absorptionsspektren stabilisierter Elektronen in einigen glasig erstarrten Kohlenwasserstoffen (Tabelle 4) haben ein Maximum im infraroten Spektralbereich. Die strahlenchemische Ausbeute und die thermische Stabilität der Elektronen sind hier auffallend kleiner als in den polaren Gläsern. Ein Zusatz von nicht reaktiven polaren Substanzen wie Triäthylamin (TEA) erhöht die Ausbeute und die thermische Stabilität<sup>[65,66]</sup>. Ein ähnliches Verhalten wurde auch für Mischungen polarer und unpolarer Lösungsmittel beobachtet, wobei allerdings zwei Absorptionsmaxima im sichtbaren und infraroten Spektralbereich auftreten<sup>[51,67]</sup>. Dies wird mit einer Assoziation der polaren Moleküle im unpolaren Lösungsmittel und der bevorzugten Stabilisierung der Elektronen in der Nachbarschaft von polaren Molekülen erklärt.

Tabelle 4. Absorptions- und ESR-Spektren stabilisierter Elektronen in unpolaren Gläsern [63].

	λ <sub>max</sub> (nm)	λ <sub>max</sub> (eV)	ESR-Singulett ΔH (Gauß)	G <sub>e-</sub> im reinen Glas	G <sub>Anion</sub> Biphenyl	G <sub>e-(TEA)</sub> <sup>[65]</sup>
3-Methylpentan	1600	0.78	3.9 ± 0.2	0.65	1.57	1.08
3-Methylhexan	1650	0.75	3.8 ± 0.2	0.89	1.60	0.96
3-Methylheptan [64]	1700	0.73	4.0 ± 0.2	0.58	1.23	
Methylcyclohexan	1650	0.75	4.4 ± 0.2	0.30		
4-Methylheptan	1700	0.73	4.1 ± 0.1	0.55		0.96
Methyltetrahydrofuran (MTHF) [56]	1250	1.0	4.5 ± 0.3 [53]	2.6		

[60] U. Schindewolf, persönliche Mitteilung.

[61] K. H. Schmidt u. W. L. Buck, Science 151, 70 (1966).

[62] F. S. Dainton u. W. S. Watt, Proc. Roy. Soc. (London) A 275, 447 (1963).

[63] J. Liu, K. Tsuji u. F. Williams, J. Am. Chem. Soc. 90, 2766 (1968).

[64] J. P. Guarino u. W. H. Hamill, J. Am. Chem. Soc. 86, 777 (1964).

[65] M. A. Bonin, J. Liu, K. Tsuji u. F. Williams [13], S. 269.

[66] F. S. Dainton, G. A. Salmon u. C. v. Sonntag, Proc. Roy. Soc. (London) A 313, 31 (1969).

[67] L. Shields, J. Phys. Chem. 69, 3186 (1965).

## 2.4. Struktur der Hydrathülle

Ein von Natori und Watanabe<sup>[68]</sup> vorgeschlagenes Strukturmodell für hydratisierte Elektronen gründet darauf, daß im flüssigen Wasser eine eisähnliche Tetraederanordnung der Moleküle vorliegt. In ihr sollen Elektronen die Position eines zufällig fehlenden H<sub>2</sub>O-Moleküls im Zentrum eines Tetraeders besetzen. Die Tetraederstruktur ist dann geringfügig aufgeweitet, und es wird eine zusätzliche, die Bindung bewirkende Polarisierung der umgebenden H<sub>2</sub>O-Moleküle angenommen.

Die aus diesem Modell hervorgehende Dimension der Hydrathülle des Elektrons repräsentiert jedoch ebenso wie der von Jortner<sup>[59]</sup> empirisch hergeleitete Hohlraumradius (R<sub>0</sub> = 1.45 Å für Wasser) nur einen Mittelwert. Aufgrund der großen Halbwertsbreite des Absorptionsmaximums (Tabelle 2) ist auf Elektronenfallen verschiedener Potentialtiefe zu schließen<sup>[15]</sup>. Als experimenteller Beweis für diese Annahme wird zum einen die kürzerwellige Verschiebung des Absorptionsspektrums angesehen, die auftritt, wenn die blaue Farbe stabilisierter Elektronen in bestrahlten Gläsern mit Licht von > λ<sub>max</sub> ausgeblendet wird<sup>[30]</sup>; hierbei werden nur die in „flachen“ Solvathüllen lokalisierten Elektronen remobilisiert (s. Abschnitt 4.3). Zum anderen beobachtet man an glasig erstarrten Mischungen mehrerer polarer Lösungsmittel nur eine verbreiterte Absorptionsbande, deren Maximum der Anteiligkeit der Komponenten entsprechend verschoben ist<sup>[30]</sup>; beeinflußt wird hier die Verteilung der Elektronenfallen durch die Größe der Substituenten an den für die Solvatation funktionellen Gruppen (OH oder NH<sub>2</sub>).

In kristallinen Systemen (hexagonales Eis – Tabelle 2 – und F-Zentren in Ionenkristallen<sup>[69]</sup>), in denen nur wenig unterschiedlich dimensionierte Elektronenfallen existieren, ist die Halbwertsbreite der Absorptionsbande kleiner.

Die Beteiligung einer bestimmten Anzahl von H<sub>2</sub>O-Molekülen – z.B. vier nach dem Strukturmodell von Natori<sup>[68]</sup> – am Aufbau der Hydrathülle für Elektronen sollte sich auch im ESR-Spektrum durch eine entsprechende Hyperfeinstruktur (HFS) nachweisen lassen. Dies ist jedoch bis heute weder in flüssiger noch in fester Phase gelungen<sup>[25, 26, 33, 34]</sup>. Das gemessene ESR-Singulett-Signal bestrahlter glasig erstarrter Lösungen kann mit einer Gauß-Funktion beschrieben werden und deutet damit auf eine nicht aufgelöste Hyperfeinstruktur

[68] M. Natori u. T. Watanabe, J. Phys. Soc. Japan 21, 1573 (1966); M. Natori, ibid. 24, 913 (1968); 27, 1309 (1969).

[69] E. Mollwo, Z. Physik 85, 56 (1950).

hin. Die häufig zitierte Beobachtung<sup>[70]</sup>, daß ein bei  $-196^{\circ}\text{C}$  stabilisierten Elektronen zugeordnetes ESR-Singulett in Alkalimetall-Wasser-Kondensaten beim Erwärmen auf  $-140^{\circ}\text{C}$  eine binomiale HFS-Aufspaltung in fünf bis sieben Linien zeigt, muß wahrscheinlich mit einer unter solchen Bedingungen ablaufenden Phasenumwandlung (amorph-kubisch) des Eises und damit einer bevorzugten Orientierung der Solvathüllen erklärt werden. Auch ist die Beteiligung der Alkalimetallionen in diesem Fall nicht auszuschließen, denn in einem alkalimetallfreien System — Erzeugung der Elektronen durch Bestrahlung in der Gasphase und anschließende (15  $\mu\text{s}$ ) Stabilisierung in der Matrix des Eises — wird die HFS-Aufspaltung beim Erwärmen der Kondensate nicht beobachtet<sup>[43]</sup>.

Das Ausbleiben einer HFS-Aufspaltung des ESR-Singulets im flüssigen Wasser<sup>[41]</sup> geht wahrscheinlich auf die schnelle Austauschwechselwirkung des Elektrons mit den Protonen der Hydrathülle zurück.

### 3. Experimentelle Methoden

Die kurze Lebensdauer strahlenchemisch erzeugter Elektronen erschwert ihren Nachweis. Es werden vor allem zwei Techniken angewendet. Bei der *Matrixstabilisierung* werden die Radikale und Elektronen während der Bestrahlung (z.B. in  $^{60}\text{Co}$ -Gamma-Quellen) in der eingefrorenen Matrix akkumuliert<sup>[26, 71]</sup>. Sie sind dann bei tiefer Temperatur so stabil, daß optische und ESR-spektroskopische Messungen zum Nachweis führen. Kinetische Untersuchungen sind möglich, wenn die eingefrorenen Lösungen erwärmt werden, bis die Diffusion der stabilisierten Elektronen einsetzt. Mit der photochemischen Remobilisierung der stabilisierten Elektronen können Reaktionen in den bestrahlten Gläsern ausgelöst werden. Die zuerst von Lewis et al.<sup>[72]</sup> entwickelte Methode der Matrixisolierung eignet sich modifiziert zur Stabilisierung von strahlenchemisch in der Gasphase erzeugten Radikalen und Elektronen. Die reaktiven Radikale werden ca. 15  $\mu\text{s}$  nach ihrer Bildung auf einem gekühlten Finger ( $-196^{\circ}\text{C}$ ) ausgefroren<sup>[43, 73]</sup>.

Bei der zweiten Technik werden Lichtabsorption<sup>[10]</sup>, elektrische Leitfähigkeit<sup>[61]</sup> oder paramagnetische Eigenschaften<sup>[41]</sup> eines Systems unmittelbar nach der Entstehung solvatisierter Elektronen mit schnellen Analysenmethoden untersucht. Hierzu gehört die Methode der *Pulsradiolyse*<sup>[20, 28, 74]</sup> (Pulsbestrahlung mit Elektronen von 1–10 MeV; Pulsdauer  $10^{-5}$ – $10^{-11}$  s). Nach Pulsende beobachtet man die Abnahme der optischen Absorption der solvatisierten Elektronen und das Auftreten neuer absorbierender Spezies. Erst seit kurzem gelingt es, solvatisierte Elektronen und ihre kurzlebigen Produkte in bestrahlten Lösungen auch

[70] J. E. Bennet, B. Mile u. A. Thomas, J. Chem. Soc. A 1967, 1393.

[71] W. H. Hamill in E. T. Kaiser u. L. Kevan: Radical Ions. Interscience, New York 1968, S. 321.

[71a] S. Noda, K. Fukui u. Z. Kuri, J. Chem. Phys. 49, 3287 (1968); Bull. Chem. Soc. Japan 41, 2882 (1968).

[72] G. N. Lewis u. D. Lipkin, J. Am. Chem. Soc. 64, 2801 (1942).

[73] R. Marx, S. Leach u. M. Horani, J. Chim. Phys. 60, 726 (1963).

[74] C. Schneider, Naturwissenschaften 55, 197 (1968).

direkt ESR-spektroskopisch zu erfassen<sup>[41, 75]</sup>. Dazu wird die polare Lösung durch eine flache Küvette im ESR-Resonator gepumpt; gleichzeitig wird durch ein fokussiertes Strahlenbündel hochbeschleunigter Elektronen (2.8 MeV) in der Lösung eine stationäre Konzentration von Radikalen während der Messung des ESR-Spektrums aufrechterhalten (Abb. 2).

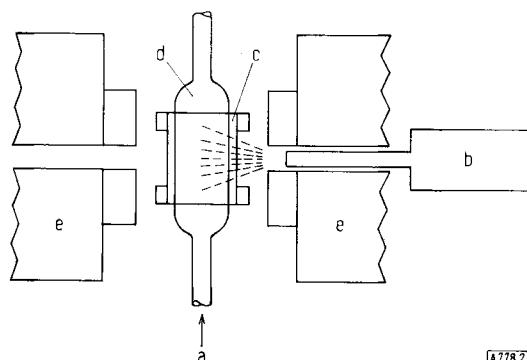


Abb. 2. Direkte ESR-Untersuchung kurzlebiger Radikale in polaren Lösungen (schematisch). a: Lösung; b: Elektronenbeschleuniger; c: ESR-Resonator; d: flache Küvette; e: Magnet.

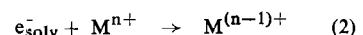
### 4. Reaktionen solvatisierter und stabilisierter Elektronen

Das hohe Reduktionspotential der solvatisierten Elektronen ermöglicht Reaktionen mit sehr vielen Partnern. Zwei Reaktionstypen werden unterschieden:

Die *Elektronenanlagerung* an ein Acceptor-Molekül erzeugt entweder ein Radikal-anion



oder verringert die Oxidationszahl von Metallkationen um  $-1$ .



Der *dissoziative Elektroneneinfang* eines Acceptors führt zur Bildung von stabilen Anionen und Radikalen



Obwohl die Geschwindigkeitskonstanten der bimolekularen Reaktionen von weit über 500 anorganischen und organischen Verbindungen mit solvatisierten Elektronen in wässrigen und anderen polaren Lösungen mittels Pulsradiolyse gemessen und tabelliert<sup>[76]</sup> wurden, sind die Strukturen und Eigenschaften der kurzlebigen Zwischenprodukte bisher nur unvollständig untersucht worden. Eine Zusammenstellung der bei photo- und strahlenchemischen Reaktionen registrierten optischen Absorptionsspektren instabiler Radikale wurde von Habersbergerova et al.<sup>[77]</sup> veröffentlicht.

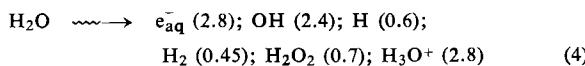
[75] K. Eiben u. R. W. Fessenden, J. Phys. Chem. 72, 3387 (1968).

[76] M. Anbar u. E. J. Hart, Intern. J. Appl. Radiation Isotopes 18, 493 (1967).

[77] A. Habersbergerova, J. Janovsky u. J. Teply, Radiat. Res. Rev. I, 109 (1968).

#### 4.1. Reaktionen in Lösungen

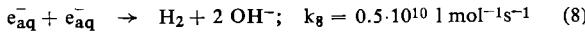
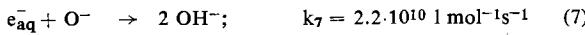
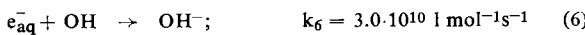
Hydratisierte Elektronen und ihre Reaktionen in wässrigen Lösungen sind am besten bekannt. Ein prinzipiell ähnliches Verhalten wie in Wasser zeigen solvatisierte Elektronen in bestrahlten Alkoholen [78, 79]. Die Radiolyse von Wasser ergibt als Primärradikale und Produkte:



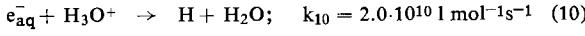
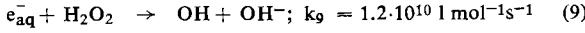
In Klammern ist die Ausbeute, auch die der Primärradikale, angegeben, welche zumeist indirekt durch Zusatz von Radikalfängern, zum Teil durch Produktanalyse bestimmt wurde [80]. H-Atome [81] und Elektronen [41] sind qualitativ durch ESR-Messungen direkt nachgewiesen worden. Die molekularen Produkte  $\text{H}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}_2$  werden durch Radikalreaktionen in der Spur gebildet. Ihre Ausbeute kann durch Zugabe von Radikalfängern nur wenig beeinflußt werden [82].

Das Verschwinden von hydratisierten Elektronen in bestrahltem reinem Wasser geht auf die folgenden Reaktionen zurück:

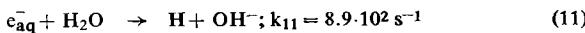
a) mit den Primärradikalen des Wassers



b) mit den Produkten der Wasserradiolyse



c) mit den Wassermolekülen



Die bimolekularen Reaktionen mit den Primärradikalen (5–8) und den Radiolyseprodukten (9–10) sind sehr schnell und zum Teil diffusionskontrolliert. Für die Reaktion (10) nimmt Sworski [83] die Bildung von  $\text{H}_3\text{O}$  oder  $\text{H}_9\text{O}_4$  als Zwischenprodukt an, denn nach Debye [84] sollte eine diffusionskontrollierte Ladungsneutralisation etwa doppelt so rasch verlaufen.

Die pseudo-unimolekulare Reaktion der hydratisierten Elektronen mit dem Lösungsmittel (11) ist hingegen sehr langsam. Sie wurde mit großer Sorgfalt untersucht, weil sie für die Lebensdauer hydratisierter Elektronen in reinem Wasser und die Bestimmung thermodynamischer Zustandsgrößen entscheidend

[78] G. R. Freeman, Actions Chim. Biol. Radiations 14, 73 (1970).

[79] C. v. Sonntag, Fortschr. Chem. Forsch. 13, 333 (1969).

[80] M. Haissinsky, Actions Chim. Biol. Radiations 11, 133 (1967).

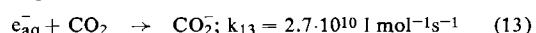
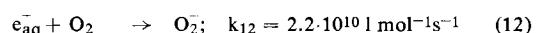
[81] K. Eiben u. R. W. Fessenden, noch unveröffentlicht.

[82] H. A. Schwarz, J. Phys. Chem. 73, 1928 (1969).

[83] T. T. Sworski, J. Am. Chem. Soc. 86, 5054 (1964).

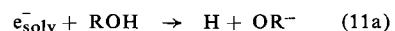
[84] P. Debye, Trans. Electrochem. Soc. 82, 265 (1942).

ist [85]. Voraussetzung für die Untersuchung von Reaktion (11) ist extreme Reinheit des Wassers. Elektronenfänger wie Sauerstoff und Kohlendioxid stören bereits in geringer Konzentration ( $> 10^{-8} \text{ mol/l}$ ).



Die für sehr niedrige Konzentrationen von  $\text{e}_{\text{aq}}^-$  gemessene Lebensdauer des hydratisierten Elektrons bei Raumtemperatur von  $780 \mu\text{s}$  ist bei dem Stand der experimentellen Technik nur als unterer Grenzwert anzusehen [85].

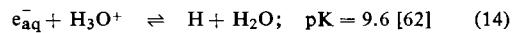
Die entsprechende Reaktion der solvatisierten Elektronen mit aliphatischen Alkoholen



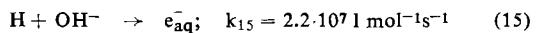
verläuft wesentlich schneller [86]:  $k_{11a}$  beträgt für Methanol  $4.6 \cdot 10^5$ , Äthanol  $10^5$ ; 1-Propanol  $5 \cdot 10^5$  und 2-Propanol  $3 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ . Die in Alkoholen gegenüber Wasser kürzere Lebensdauer der solvatisierten Elektronen ( $\approx 5 \mu\text{s}$ ) kann nach Freeman [86] auf die unterschiedliche Aktivierungsenergie zurückgeführt werden, die für die Umorientierung der Lösungsmittelmoleküle von der Solvathülle des Elektrons zu der des Anions  $\text{RO}^-$  bzw.  $\text{OH}^-$  erforderlich ist.

##### 4.1.1. Säure-Base-Gleichgewicht und Unterscheidung von solvatisierten Elektronen und H-Atomen

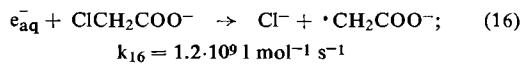
In Wasser sind H-Atome und hydratisierte Elektronen ein Säure-Base-Paar, das sich im pH-abhängigen Gleichgewicht befindet.



Aus pulsradiolytischen Untersuchungen [87] ist bekannt, daß die Umwandlung hydratisierter Elektronen in H-Atome (10) um drei Zehnerpotenzen schneller verläuft als die umgekehrte Reaktion (15).



Daß solvatisierte Elektronen von H-Atomen gebildet werden können, wird auch deutlich [88], wenn H-Atome aus einer Entladungsrohre in eine alkalische wässrige Chloracetat-Lösung ( $\text{pH} = 13.5$ ) gelangen: Die nach (15) entstehenden solvatisierten Elektronen reagieren mit Chloracetat unter Chloridabspaltung



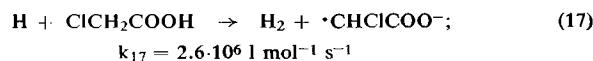
[85] E. J. Hart, S. Gordon u. E. M. Fielden, J. Phys. Chem. 70, 150 (1966).

[86] K. N. Jha u. G. R. Freeman, J. Chem. Phys. 48, 5480 (1968).

[87] M. S. Matheson u. J. Rabani, J. Phys. Chem. 69, 1324 (1965).

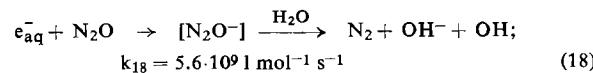
[88] J. Jortner u. J. Rabani, J. Phys. Chem. 66, 2081 (1962); G. Navon u. G. Stein, ibid. 69, 1384 (1965).

In saurer Lösung setzen sich die H-Atome stattdessen mit Chloressigsäure vergleichsweise langsam unter Wasserstoffabspaltung um<sup>[76]</sup>.

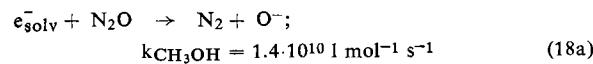


Die Reaktionen (16) und (17) haben eine gewisse historische Bedeutung: *Hayon* und *Weiss*<sup>[4]</sup> stellten 1958 aufgrund der pH-abhängigen Produktbildung (Cl<sup>-</sup> oder H<sub>2</sub>) zuerst das Säure-Base-Gleichgewicht „zweier reduzierender Radiolyseprodukte des Wassers“ fest und haben damit indirekt bewiesen, daß hydratisierte Elektronen (Polaronen) intermediär auftreten.

Eine andere, zuerst von *Dainton* und *Peterson*<sup>[89]</sup> untersuchte Reaktion zur chemischen Unterscheidung von H-Atomen und hydratisierten Elektronen ist die Konvertierung letzterer in Hydroxylradikale mit N<sub>2</sub>O.



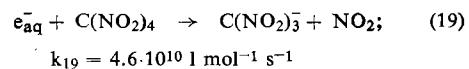
Die analoge Reaktion führt in Alkoholen zur Bildung von O<sup>-</sup>-Radikalionen<sup>[90]</sup>.



Auch bei der Radiolyse von Kohlenwasserstoffen ist in Gegenwart von N<sub>2</sub>O das intermediäre Auftreten von Elektronen am freiwerdenden Stickstoff zu erkennen<sup>[91]</sup>. H-Atome reagieren mit N<sub>2</sub>O in Wasser um den Faktor 10<sup>5</sup> langsamer<sup>[76]</sup>.

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> reagiert mit hydratisierten Elektronen nach (9) 145 mal schneller als mit H-Atomen. *Barr* und *Allen*<sup>[5]</sup>

haben dieses unterschiedliche Verhalten bei der Radiolyse wäßriger H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösungen beobachtet und schon 1959 mit dem gleichzeitigen Auftreten von zwei unterschiedlich reduzierenden Radikalspezies erklärt. Auch das Trinitromethyl-Anion wird aus Tetranitromethan durch Einwirkung hydratisierter Elektronen 100 mal schneller erzeugt



als durch die Reaktion mit H-Atomen<sup>[92]</sup>. Da die Bildung des Trinitromethyl-Anions optisch verfolgt werden kann, eignet sich diese Reaktion zur Bestimmung des molaren Extinktionskoeffizienten des hydratisierten Elektrons:  $\epsilon = 15800 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  bei  $\text{G}_{\text{e}^-} = 2.6$ <sup>[92]</sup>.

Weitere Unterscheidungsmerkmale zwischen H-Atomen und solvatisierten Elektronen sind: Das optische Absorptionsspektrum (H-Atome absorbieren unterhalb 200 nm<sup>[93]</sup>), das ESR-Spektrum (H-Atome zeigen ein charakteristisches Dublett von 503 Gauß<sup>[81]</sup>), die elektrische Leitfähigkeit<sup>[61,94]</sup> sowie der kinetische Salzeffekt<sup>[6,7]</sup> (den nur die Reaktionen der Elektronen, nicht jedoch die der neutralen H-Atome erkennen lassen).

#### 4.1.2. Reaktionen solvatisierter Elektronen mit organischen Verbindungen

Die Reduktionsreaktionen der solvatisierten Elektronen in bestrahlten Lösungen sind denen in Metall-Ammoniak-Lösungen<sup>[95]</sup> ähnlich. Einfacher sowie

Tabelle 5. Geschwindigkeitskonstanten bimolekularer Reaktionen organischer Verbindungen mit hydratisierten Elektronen (nach [76]).

k (l mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	Aminosäuren (pH)	Heterocyclen (pH)	Aliphaten (pH)
↑ 10 <sup>10</sup>	Cystin (6)	Adenosin (5). Purin (7) Thymin (6) Uracil (7)	Tetranitromethan Tetrachlorkohlenstoff Chloroform, Nitromethan 1-Jodathan 1-Jodbutan
↑ 10 <sup>9</sup>	Cystein (6)  Histidin (6)	Harnsäure Adenin (7) [Thiobarnstoff (6)] Pyridin (7)	Butadien Chloressigsäure (1) Aceton Acetaldehyd Chloracetat (11)
↑ 10 <sup>8</sup>	Hydroxyprolin (7) Tryptophan (7) Phenylalanin (7) Arginin (8)	Indol  Uracil (11) Guanin (6) Imidazol (8.7)	1-Chlorpropan 2-Chlorbutan 1-Chlorbutan Maleinsäure (6) Ameisensäure (5)
↑ 10 <sup>7</sup>	Methionin (8) Lysin (7) Serin (7)	Thiophen (7) Imidazol (9.1)	Cyanessigsäure (11) Acetonitril
< 10 <sup>7</sup>	Glycin; Alanin; Valin; Leucin; Isoleucin; Threonin; Formaldehyd; Fluorescenssäure; Diäthyläther		

[89] F. S. Dainton u. D. B. Peterson, *Nature* 186, 878 (1960).

[90] F. S. Dainton, G. A. Salmon u. P. Wardman, *Proc. Roy. Soc. (London)*, A 313, 1 (1969).

[91] J. M. Warman, K. D. Asmus u. R. H. Schuler [13], S. 25.

[92] J. Rabani, W. A. Mulac u. M. S. Matheson, *J. Phys. Chem.* 69, 53 (1965).

[93] S. O. Nielson, P. Pagsberg, J. Rabani, H. Christensen u. G. Nilsson, *Chem. Commun.* 1968, 1523.

[94] G. Beck, *J. Radiat. Phys. Chem.* 1, 361 (1969).

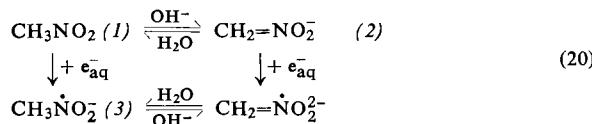
dissoziativer Elektroneneinfang nach (1) bzw. (3) konnten in einigen Fällen als Primärschritte der Elektronenübertragung nachgewiesen werden.

### Aliphatische Verbindungen<sup>[18, 76]</sup>

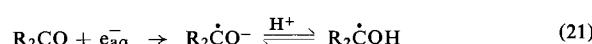
Aliphatische Verbindungen mit stabilen Komponenten wie C-C, C-O-C, COOH, OH und NH<sub>2</sub> – also Moleküle ohne niedrig liegende, für Elektronen erreichbare Orbitale – reagieren nur sehr langsam mit solvatisierten Elektronen ( $k < 10^7 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ). Halogen-Substituenten erhöhen in der Reihenfolge F ≪ Cl < Br < I ihre Reaktivität. Hierfür ist der dissoziative Elektroneneinfang (3) am Halogen-Substituenten verantwortlich zu machen<sup>[96]</sup>.

Den Halogen-Substituenten benachbarte elektrophile Gruppen verringern wiederum die Reaktivität gegenüber solvatisierten Elektronen. Eine lineare Beziehung zwischen den gemessenen Reaktionskonstanten aliphatischer Halogenverbindungen und der von *Taft*<sup>[97]</sup> für solche elektrophilen Substituenten angegebenen  $\sigma^*$ -Funktion wurde von *Anbar* und *Hart* aufgezeigt<sup>[98]</sup>. Zu den für Elektronen reaktionsfähigsten organischen Verbindungen gehören die mehrfach chlorierten Kohlenwasserstoffe wie CCl<sub>4</sub> und CHCl<sub>3</sub>. Auch Mono- und Tetrinitromethan<sup>[100]</sup> (19) sind ausgezeichnete Elektronenacceptoren. Die Absorptionsspektren und das kinetische Verhalten der als Zwischenprodukte gebildeten Nitroalkan-Radikal-anionen (3) sind untersucht worden<sup>[99]</sup>. Die Strukturen dieser Radikal-anionen wurden mit der Technik der *in-situ*-ESR-Spektroskopie bestätigt<sup>[75]</sup>.

Danach reagieren hydratisierte Elektronen sowohl mit Nitromethan (1) als auch mit seiner *aci*-Form (2) zu (3).



Carbonylverbindungen wie Aldehyde und Ketone<sup>[101, 102]</sup> ergeben über ein Elektronenadditionsprodukt und dessen anschließender Protonierung Hydroxyalkylradikale.



Das bei der Bestrahlung von wässriger Acetonlösung entstehende Ketylradikal konnte bei pH > 12 ESR-spektroskopisch als Zwischenprodukt identifiziert

[95] H. Smith: Organic Reactions in Liquid Ammonia. Interscience, New York 1963.

[96] A. Szutka, J. K. Thomas, S. Gordon u. E. J. Hart, J. Phys. Chem. 69, 289 (1965).

[97] R. W. Taft in M. S. Newman: Steric Effects in Organic Chemistry. Wiley, New York 1956, Kap. 13.

[98] M. Anbar u. E. J. Hart, J. Phys. Chem. 69, 271 (1965).

[99] K. D. Asmus, A. Henglein u. G. Beck, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 70, 459 (1966).

[100] K. D. Asmus, A. Henglein, M. Ebert u. J. P. Keene, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 68, 657 (1964).

[101] E. J. Hart, S. Gordon u. J. K. Thomas, J. Phys. Chem. 68, 1271 (1964).

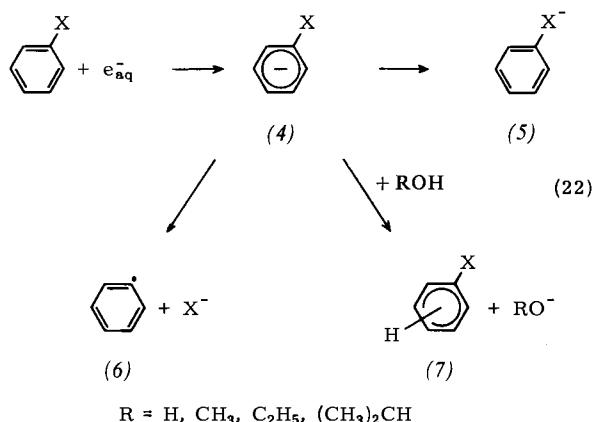
[102] J. Lilie u. A. Henglein, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 73, 170 (1969).

werden<sup>[103]</sup>; bei niedrigerem pH wird die protonierte Form – das 2-Hydroxy-2-propylradikal – beobachtet<sup>[103]</sup>. Enole reagieren langsam, ebenso Formaldehyd, bei dem die Elektronenaffinität der Carbonylgruppe durch Hydratbildung erniedrigt ist.

Doppelbindungen in aliphatischen Verbindungen bewirken nur dann eine Erhöhung der Reaktivität gegenüber Elektronen, wenn sie konjugiert sind oder benachbart mit CN- und CS-Gruppen. An die Elektronenaddition schließt sich in der Regel die rasche Protonierung an, die zu hydrierten Produkten führt<sup>[101]</sup>. Daß aliphatische Säureanionen langsamer als die undissoziierten Säuren mit Elektronen reagieren, ist in Tabelle 5 am Beispiel der Chloressigsäure zu ersehen.

### Aromatische Verbindungen

Die Reaktionen hydratisierter Elektronen mit einfach substituierten Benzolen (22) führen – wie bei einer nucleophilen Substitution von Aromaten nach dem S<sub>N</sub>2-Mechanismus – zuerst zum Carbanionradikal (4). Seine Existenz konnte allerdings nur in einigen Fällen (X = NO<sub>2</sub>, NO, COOH), in denen Resonanzstabilisierung mit (5) möglich ist, nachgewiesen werden<sup>[85, 98, 104]</sup>.



Ob der dissoziative Elektroneneinfang (3) des halogen-substituierten Benzols auch die Stufe eines Carbanions durchläuft, ist noch nicht bewiesen; als Produkte treten Phenylradikale (6) auf.

Die Protonierung des Carbanions (4) ergibt Produkte vom Typ des Cyclohexadienyls (7). In Alkoholen<sup>[105]</sup> werden die Carbanionen des Biphenyls, Naphthalins, Anthracens usw.  $\approx 10^5$ – $10^6$  mal langsamer durch das Lösungsmittel



als durch die Alkoxoniumionen protoniert.



Der Einfluß des Substituenten auf die Reaktivität des aromatischen Kerns geht wie bei einer nucleophilen

[103] K. Eiben, unveröffentlicht.

[104] K. D. Asmus, A. Wigger u. A. Henglein, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 70, 862 (1966).

[105] L. M. Dorfman, N. E. Shank u. S. Arai [13], S. 58.

Substitution aus den Reaktionskonstanten hervor und kann durch die Hammettsche  $\sigma$ -Funktion ausgedrückt werden<sup>[106]</sup> (Abb. 3). In *meta*-Stellung dirigierende Substituenten erhöhen die Reaktivität gegenüber *ortho*- und *para*-dirigierenden.

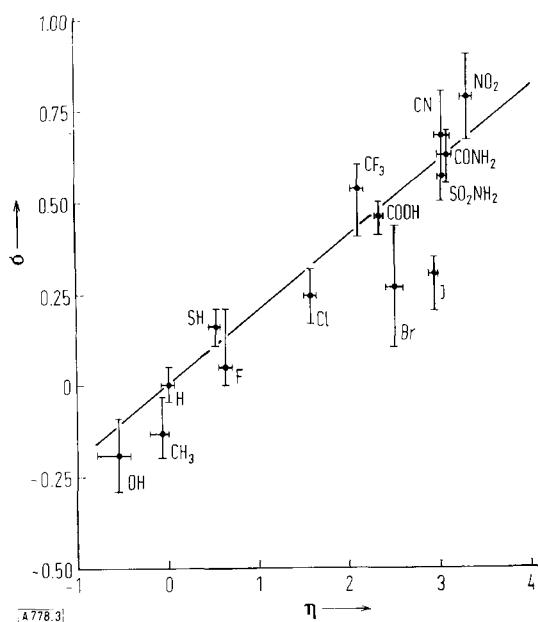


Abb. 3. Abhängigkeit der Hammettschen  $\sigma$ -Funktion von  $\eta = \log(k_{C_6H_5X} + e_{aq}^-)/(k_{C_6H_6} + e_{aq}^-)$  (nach [106]).

Ausnahmen sind brom- und iod-monosubstituierte Aromaten: Sie reagieren schneller mit hydratisierten Elektronen als mit anderen Nucleophilen. Dies wird einerseits auf die Möglichkeit zurückgeführt, daß Brom und Jod Elektronen zum aromatischen Kern „übertragen“ können, andererseits darauf, daß neben der Ringaddition die direkte Halogenabspaltung (3) zu berücksichtigen ist<sup>[106]</sup>. Ein durch Halogenliganden bewirkter Übertragungseffekt wurde auch bei der Reduktion von Übergangsmetall-Komplexen mit hydratisierten Elektronen beobachtet<sup>[107]</sup> (s. Tabelle 6).

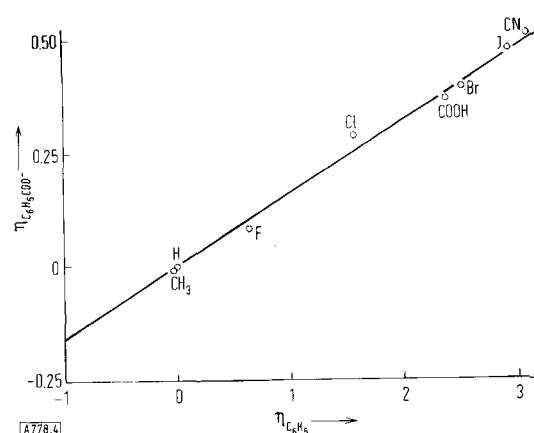


Abb. 4. Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeit von hydratisierten Elektronen mit Benzoesäure- und Benzol-Derivaten [106].

$$\eta_{C_6H_5COO^-} = \log(k_{X-C_6H_5COO^-} + e_{aq}^-)/(k_{C_6H_6COO^-} + e_{aq}^-);$$

$$\eta_{C_6H_6} = \log(k_{X-C_6H_6} + e_{aq}^-)/(k_{C_6H_6} + e_{aq}^-).$$

[106] M. Anbar u. E. J. Hart, J. Am. Chem. Soc. 86, 5633 (1964).

[107] M. Anbar u. E. J. Hart [11], S. 79.

Die Reaktionen disubstituierter Aromaten (Abb. 4) mit hydratisierten Elektronen sind komplex. Die von den Substituenten beeinflußte Elektronendichtheverteilung im Molekül ist für die unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeit verantwortlich<sup>[106]</sup>.

Die Geschwindigkeit der Reaktion solvatisierter Elektronen mit substituierten Aromaten in Methanol und Isopropanol wurde relativ zur Reaktion (18a) mit N<sub>2</sub>O untersucht<sup>[108]</sup>. Dainton et al.<sup>[90]</sup> hatten die absolute Geschwindigkeitskonstante für die N<sub>2</sub>O-Reaktion in Methanol pulsradioaktiv bestimmt ( $k_{18a} = 1.4 \cdot 10^{10}$  mol<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>). Unter Hinzuziehung der relativen Geschwindigkeiten ergibt sich, daß die Reaktionen in Methanol im allgemeinen  $\approx 2\text{--}3$  mal schneller als im Wasser ablaufen.

#### Biologisch wichtige Substanzen<sup>[109, 110]</sup>

Physiologische Prozesse finden vorwiegend in wäßrigen Systemen statt, so daß auch hier bei Bestrahlung hydratisierte Elektronen eine Rolle zukommt, deren Aufklärung von außerordentlichem Interesse ist. Das gleichzeitige Auftreten anderer Primärradikale (OH und H) kompliziert die Untersuchung. Unter chemischen Aspekten sind deshalb bisher nur einfache Systeme – Aminosäuren, Peptide, Nucleinsäurebausteine und Zucker in wäßriger Lösung – näher untersucht worden. Der Mechanismus der Elektronenübertragung und die reaktiven Zentren an den Acceptor-molekülen sind noch weitgehend unbekannt. Die „einfachen“ Aminosäuren reagieren relativ langsam mit Elektronen unter NH<sub>3</sub>- oder CO<sub>2</sub>-Abspaltung ( $k < 10^7$  mol<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>), substituierte aromatische oder Schwefel enthaltende Aminosäuren hingegen viel schneller (Tabelle 5). Dies wird mit der Erhöhung der Elektronenaffinität durch den Substituenten oder das Schwefelatom erklärt. Fessenden und Neta<sup>[110c]</sup> konnten zeigen, daß protonierte Aminogruppen durch hydratisierte Elektronen leicht desaminiert werden.



Die nach (25) gebildeten Carboxylatoalkyrradikale wurden ESR-spektroskopisch nachgewiesen<sup>[110c]</sup>.

Peptide reagieren rascher mit Elektronen als die sie aufbauenden Aminosäuren<sup>[110b]</sup>; die Reaktionsgeschwindigkeit von Proteinen setzt sich anteilweise aus den Einzelreaktivitäten der Bausteine zusammen<sup>[110b]</sup>. Daraus wird deutlich, daß mehrere reaktive Zentren im Molekül für den Angriff des hydratisierten Elektrons diskutiert werden müssen.

Die Nucleinsäuren aufbauenden Purin- und Pyrimidinbasen werden sehr leicht angegriffen. Die pH-Abhängigkeit der Reaktivität von Pyrimidinen (Tabelle 5) weist auf eine bevorzugte Addition von Elektronen an

[108] W. V. Sherman, J. Am. Chem. Soc. 88, 1567 (1966).

[109] a) C. L. Greenstock, M. Ng u. J. W. Hunt [11], S. 397;

b) G. Scholes, P. Shaw, R. L. Willson u. M. Ebert [20], S. 151;

c) G. Scholes in G. Stein: Radiation Chemistry of Aqueous Systems. Interscience, New York 1968, S. 259.

[110] a) W. M. Garrison, Curr. Top. Radiat. Res. 4, 43 (1968);

b) R. Braams, Radiat. Res. 27, 319 (1966) und [20], S. 171;

c) P. Neta u. R. W. Fessenden, J. Phys. Chem. 74, 2263 (1970).

der Carbonylgruppe (Keto-Enol-Tautomerie) hin. Ob die bei pulsradiolytischen Untersuchungen beobachteten Absorptionsspektren den Radikal anionen substituierter Pyrimidine oder ihren protonierten Folgeprodukten zugeordnet werden müssen, ist noch nicht geklärt [109c]. In den Purinen sind wahrscheinlich die C=N- und C=O-Gruppen für die Elektronenaddition bevorzugt.

#### 4.1.3. Reaktionen solvatisierter Elektronen mit anorganischen Verbindungen [111]

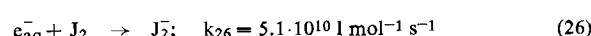
Die sehr unterschiedliche Reaktivität der hydratisierten Elektronen gegenüber einigen hundert anorganischen Partnern ist an Reaktionen mit diffusionskontrollierter Geschwindigkeit ( $k > 10^{10} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) bis hin zur „langsam“ Reaktion mit Wasser ( $k_{11} = 16 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) zu erkennen. Eine Systematisierung, wie sie teilweise für organische Verbindungen möglich war, ist bisher noch nicht gelungen. Das Produkt der Elektronen anlagerung (2) ist in vielen Fällen thermodynamisch instabil und reagiert unter Protonierung, Dissoziation, Disproportionierung oder Ladungsübertragung weiter.

Tabelle 6. Geschwindigkeitskonstanten bimolekularer Reaktionen anorganischer Verbindungen mit hydratisierten Elektronen.

$k$ ( $\text{l mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ )	Nichtmetall- verbindungen	Oxoanionen	Metall- kationen	Lanthanoiden- ionen	Metall- komplexe
$10^{10}$	$\text{J}_2$ $\text{CS}_2$ ; $\text{OH}^-$ $\text{H}_2$ ; $\text{H}_3\text{O}^+$ $\text{O}_2$ ; $\text{SF}_6^-$ $\text{Br}_2$ ; $\text{H}_2\text{S}$ $\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{MnO}_4^-$ $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ $\text{BrO}^-$ $\text{JO}_4^-$ ; $\text{NO}_3^-$	$\text{Cd}^{2+}$ ; $\text{Cr}^{3+}$ $\text{Cr}^{2+}$ ; $\text{Ag}^+$ $\text{Cu}^{2+}$ ; $\text{Ni}^{2+}$ $\text{Pb}^{2+}$ ; $\text{Co}^{2+}$	$\text{Eu}^{3+}$ $\text{Yb}^{3+}$ $\text{Sm}^{3+}$	$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ $[\text{CoO}(\text{NH}_3)_5]_2^{5+}$ $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ $[\text{CoO}(\text{CN})_5]_2^{3-}$ $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{NO}_2^{2-}$ $\text{Cu}(\text{NH}_3)_6^{4+}$ $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$
$10^9$	$\text{CO}_2$ $\text{NO}_2^-$ $e_{\text{aq}}^-$	$\text{NO}_2^-$ ; $\text{BrO}_3^-$ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ; $\text{JO}_3^-$	$\text{Al}^{3+}$ $\text{Zn}^{2+}$	$\text{Tm}^{3+}$ $\text{Ho}^{3+}$	$\text{PdCl}_4^{2-}$ $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$ $\text{FeF}_6^{3-}$ $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$
$10^8$		$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ $\text{ClO}_3^-$	$\text{Fe}^{2+}$	$\text{Nd}^{3+}$ ; $\text{Gd}^{3+}$ $\text{Dy}^{3+}$ ; $\text{Tb}^{3+}$ $[\text{La}^{3+}]$ ; $\text{Pr}^{3+}$ $\text{Lu}^{3+}$ ; $[\text{Y}^{3+}]$	$\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ $\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}$ $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$
$< 10^8$	$\text{H}_2\text{F}_2$		$\text{Mn}^{2+}$	$\text{Er}^{3+}$	

#### Neutrale Moleküle (Tabelle 6)

Die bereits erwähnten Reaktionen mit Sauerstoff (12) und Kohlendioxid (13) sowie mit Jod [112]

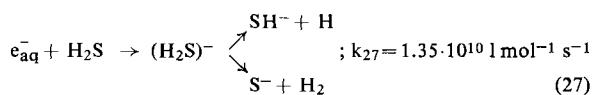


erzeugen die relativ stabilen Elektronen anlagerungsprodukte  $\text{O}_2^-$ ,  $\text{CO}_2^-$  bzw.  $\text{J}_2^-$ . Die Absorptionsspektren dieser Radikal anionen und ihr chemisches Verhalten sind bekannt.

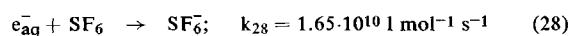
[111] M. Anbar, Quart. Rev. (London) 22, 578 (1968).

[112] J. K. Thomas, S. Gordon u. E. J. Hart, J. Phys. Chem. 68, 1524 (1964).

Die Reaktion von Schwefelwasserstoff mit Elektronen (27) führt über ein noch nicht nachgewiesenes Zwischenprodukt



zu  $\text{SH}^-$  und  $\text{S}^-$ , die im Verhältnis 1.9:1 entstehen [113]. In letzter Zeit ist vor allem die große Elektronenaffinität des sonst chemisch stabilen Schwefelhexafluorids ausgenutzt worden, um ähnlich wie mit  $\text{N}_2\text{O}$  Elektronen in Lösung abzufangen [39].



Das  $\text{SF}_6^-$ -Radikal anion zerfällt über mehrere oxidierende Zwischenstufen zu  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$  und  $\text{F}^-$ . Die quantitative Untersuchung der Reaktion (28) durch Fluoridbestimmung ergab  $G_{e_{\text{aq}}^-} = 2.76$  [39].

#### Ionen (Tabelle 6)

Einatomige Anionen mit Edelgaskonfiguration der Elektronenhülle:  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{J}^-$ , auch  $\text{CN}^-$ ,  $\text{CNO}^-$ ,  $\text{N}_3^-$ ,  $\text{OH}^-$  sowie Oxoanionen von Nichtmetallen der

höchsten Oxidationsstufe:  $\text{B}_4\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$  und  $\text{SO}_4^{2-}$  reagieren nicht oder verhältnismäßig langsam mit hydratisierten Elektronen ( $k \leq 10^7 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ). Alkalimetallphosphate und -borate sind wegen ihres inerten Verhaltens gegenüber hydratisierten Elektronen als Pufferkomponenten zur pH-Einstellung geeignet. Hingegen weisen die stark oxidierenden Oxoanionen von Metallen,  $\text{MnO}_4^-$  und  $\text{CrO}_4^{2-}$ , großes Reaktionsvermögen auf. Auch die Oxoanionen des Stickstoffs  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$  sowie solche der Halogene setzen sich in schnellen, nahezu diffusionskontrollierten Reaktionen mit hydratisier-

[113] G. Meissner u. A. Henglein, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 69, 3 (1965).

ten Elektronen um. Über die Eigenschaften der Produkte ist erst wenig bekannt [18].

Alkali- und Erdalkalimetall-Kationen reagieren nicht mit hydratisierten Elektronen. Wie jedoch aufgrund des negativen Redox-Potentials (Tabelle 3) zu erwarten ist, reagieren diese mit einer Reihe von Metallionen, die nach (2) um eine Ladungseinheit reduziert werden [114]. Einige Kationen werden dabei bis zum Metall ( $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}^0$  [114];  $\text{Au}^+ \rightarrow \text{Au}^0$  [115]), andere zu bisher unbekannten instabilen Oxidationsstufen reduziert. So wurden die sehr kurzlebigen einwertigen Kationen  $\text{Cr}^+$ ,  $\text{Mn}^+$ ,  $\text{Fe}^+$ ,  $\text{Co}^+$ ,  $\text{Ni}^+$ ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Zn}^+$  und  $\text{Cd}^+$  durch strahlenchemische Reduktion hergestellt [114]. Für  $\text{Mn}^+$ ,  $\text{Co}^+$ ,  $\text{Ni}^+$ ,  $\text{Zn}^+$  und  $\text{Cd}^+$  wurde ein Absorptionsmaximum bei 310 nm beobachtet; daraus wird geschlossen, daß es sich um Addukte vom Typ  $\text{M}^{2+} \cdot \text{e}_{\text{aq}}^-$  handelt [114].

Bei den dreiwertigen Kationen der Lanthanoiden läßt sich ein Zusammenhang zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit mit hydratisierten Elektronen und ihrem Redox-Potential aufzeigen [112].  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$  sowie mit schwächerer Tendenz auch noch  $\text{Tm}^{3+}$  bilden stabile Spezies der Oxidationszahl +2. Ihre Reduktion durch hydratisierte Elektronen verläuft daher um Größenordnungen schneller als die der restlichen Lanthanoidenionen.  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  und  $\text{Dy}^{3+}$ , die sich relativ leicht oxidieren lassen, reagieren mit hydratisierten Elektronen besonders langsam. Die Kationen  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$  und  $\text{Lu}^{3+}$  haben aufgrund der nicht-, halb- bzw. vollbesetzten 4f-Niveaus eine relativ stabile Elektronenkonfiguration und zeigen dementsprechend eine geringe Elektronenaffinität [112].

#### *Reaktionsgeschwindigkeiten von Metallkomplexen*

Viele anorganische Verbindungen werden mit nahezu diffusionskontrollierter Geschwindigkeit durch Elektronen reduziert [111]. Dies gilt vor allem für einige Metallkomplexe [107], bei denen eine elektronenübertragende Wirkung der Liganden auf das Zentralatom in der Reihenfolge  $\text{OH}^- < \text{CN}^- < \text{NH}_3 < \text{H}_2\text{O} < \text{F}^- < \text{Cl}^- < \text{J}^-$  beobachtet wird (Tabelle 6). Die Elektronendichteverteilung am Zentralatom kann sich durch Ligandeneinfluß so verändern, daß Orbitale für Elektronen zugänglich werden. Es ist versucht worden, die experimentellen Ergebnisse mit den aus der Debye-Gleichung (29) für diffusionskontrollierte Ionenreaktionen [84] berechneten Werten zu korrelieren [107].

$$k_{\text{diff}} = \frac{4 \pi N_A (D_{\text{eq}}^- D_X) (r_{\text{eq}}^- + r_X) Q}{\epsilon Q - 1} \quad (29)$$

$$Q = \frac{-Z_X e^2}{\epsilon k T (r_{\text{eq}}^- + r_X)}$$

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante ( $k_{\text{diff}}$ ) ist durch die Summe der Diffusionskoeffizienten der Ionen ( $D_{\text{eq}}^- + D_X$ ), die Summe ihrer effektiven Radien ( $r_{\text{eq}}^- + r_X$ ) und das Produkt ihrer Ladungen ( $Z_X$  und  $e^-$ ) charakterisiert. ( $\epsilon$  = Dielektrizitätskonstante,  $N_A$  = Avogadro-Konstante,  $k$  = Boltzmann-Konstante,  $T$  = absolute Temperatur.)

[114] J. H. Baxendale, E. M. Fielden u. J. P. Keene, Proc. Roy. Soc. (London) A 286, 320 (1965).

[115] A. S. Ghosh-Mazumdar u. E. J. Hart [12], S. 193.

Gute Übereinstimmung zwischen den gemessenen und den nach (29) berechneten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten wurde für eine Reihe von Komplexen des zwei- und dreiwertigen Chroms und Kobalts gefunden [107]. Den Rechnungen wurden die aus unabhängigen Messungen bekannte Diffusionskonstante [61] und der effektive Ionenradius [23] des hydratisierten Elektrons (Tabelle 3) zugrundegelegt. Für einige Komplexe, bei denen größere ( $[\text{CoO}(\text{CN})_5]_2^{5-}$ ,  $[\text{FeF}_6]^{3-}$ ,  $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ ) oder auch kleinere ( $[\text{CoO}(\text{NH}_3)_5]_2^{5-}$ ) Werte als die berechneten gemessen wurden, wird angenommen, daß nicht alle Gegenionen des Komplexsalzes abdissoziiert sind und daher eine kleinere oder größere effektive Gesamtladung des Komplexes für die Rechnung berücksichtigt werden muß.

#### 4.2. Aktivierungsenergie und Mechanismus der Elektronenübertragung

Die Aktivierungsenergie für einige Reaktionen hydratisierter Elektronen ist sowohl pulsradiolytisch [116] als auch nach der Methode der „Kinetik konkurrierender Reaktionen“ („competition kinetics“) [117] bestimmt worden: Sie beträgt für die ca. 20 untersuchten Reaktionen, die sich in ihren Geschwindigkeitskonstanten um vier Zehnerpotenzen unterscheiden,  $E_a = 3.5 \pm 0.4$  kcal/mol [117]. Das legt die Vermutung nahe, daß die so gemessene Aktivierungsenergie der Diffusion der hydratisierten Elektronen zugeordnet werden muß. Dies erscheint plausibel im Hinblick auf die Energie, die für die Dipolorientierung des Wassers (4 kcal/mol) aufzubringen ist [117].

Bis heute ist das Primärprodukt der Elektronenübertragung noch unbekannt. Es wird vermutet, daß es sich um einen schwingungs- oder elektronisch angeregten Zustand eines Radikalions handelt, dessen Übergang in einen stabileren Zustand mit dem Gewinn freier Energie verbunden ist. Die Überlegung, daß dieser Energiegewinn einerseits und der Energieaufwand für die Orientierung von Donor- und Acceptor zum Elektronenübertragungskomplex [\*] (Franck-Condon-Bedingung) andererseits ein Maß für die Reaktionswahrscheinlichkeit sind, muß noch experimentell bewiesen werden [117].

#### 4.3. Reaktionen in eingefrorenen polaren und unpolaren Lösungen [21, 119–123]

Flüssige Systeme – hochkonzentrierte wäßrige Lösungen, Alkohole und einige Kohlenwasserstoffe – können beim raschen Abkühlen zu optisch transparenten

[116] B. Cercek u. M. Ebert, J. Phys. Chem. 72, 766 (1968).

[117] M. Anbar, Z. B. Alfassi u. H. Bregman-Reisler, J. Am. Chem. Soc. 89, 1263 (1967).

[\*] Die Reaktionen hydratisierter Elektronen unterscheiden sich von der klassischen Elektronenübertragung zwischen Donor und Acceptor in zwei Punkten: 1. Die über mehrere Moleküle auch außerhalb seiner Solvathülle ausgedehnte Wellenfunktion des Elektrons reagiert sehr empfindlich auf Orientierungsänderungen in der Flüssigkeit; 2. die Zahl der Reaktionspartner nimmt um Eins ab, wenn das hydratisierte Elektron vom Acceptor aufgenommen wird [118].

[118] R. A. Marcus [11], S. 138.

Gläsern erstarren. Es wird vorausgesetzt, daß in ihnen gelöste Substanzen gleichmäßig verteilt sind (Ausnahmen sind polare, zur Assoziation neigende Moleküle in unpolaren Kohlenwasserstoffen [51]). Das Verhalten von Elektronen in eingefrorenen Lösungen läßt sich wie folgt beschreiben: In Konkurrenz zur Lokalisierung der thermalisierten Elektronen ( $e_m^-$ ) in Elektronenfallen (T) nach (30) können sie mit Acceptoren nach (1)–(3) reagieren.



Gleiches gilt für thermisch oder photochemisch delokalisierte Elektronen.



Das nach (1) entstehende Radikal anion (A<sup>-</sup>) ist wegen der selbst bei niedriger Temperatur rasch ablaufenden Protonierung (23) in protonischen Gläsern nicht stabil – abgesehen von einigen Fällen, bei denen Resonanzstabilisierung angenommen werden muß. Bei der Reaktion (3) von Elektronen mit halogensubstituierten organischen Acceptoren konnten die Sekundär-radikale (R<sup>•</sup>) nachgewiesen werden. Charakteristisch für diese Reaktionen in Gläsern sind die Intensitätsabnahme des optischen und ESR-Spektrums von stabilisierten Elektronen mit zunehmender Konzentration von Elektronenacceptoren ( $10^{-3}$ – $10^{-1}$  mol/l) und das gleichzeitige Erscheinen neuer Absorptions- und ESR-Signale, die den Radikalen A<sup>-</sup>, AH oder M<sup>(n-1)+</sup> zuzuordnen sind. Die Reichweite der thermalisierten Elektronen im Medium und die Elektronenaffinität der Acceptor A, M<sup>n+</sup> oder RX bestimmen den Verlauf der konkurrierenden Reaktionen (1)–(3) und (30)–(31). Als Maß für die relative Reaktivität eines Elektronenacceptors wird seine Halbwertskonzentration angesehen, d.h. die Konzentration, durch welche die Ausbeute an stabilisierten Elektronen auf 50 % verringert wird. In Natronlaugegläsern betragen diese Konzentrationen z.B. für Chloressigsäure  $10^{-1}$  mol/l [124] und für Alkalimetall-nitrat  $10^{-2}$  mol/l [119].

#### 4.3.1. Reines Eis und neutrale wäßrige Gläser

Die strahlenchemische Ausbeute nachweisbarer Elektronen im kristallinen Eis [42, 125] bei  $-196^\circ\text{C}$  ist außerordentlich klein ( $G_{e_s^-} = 5 \cdot 10^{-4}$ ) verglichen mit der Ausbeute an OH-Radikalen ( $G_{OH} = 0.8$  [126]). Puls-

[119] L. Kevan [109c], S. 21.

[120] L. Kevan, Actions Chim. Biol. Radiations 13, 56 (1969).

[121] B. G. Ershov u. A. K. Pikaev [12], S. 1.

[122] D. M. Brown u. F. S. Dainton, Radiat. Res. Rev. I, 241 (1968).

[123] D. Schulte-Frohlinde u. K. Vacek, Curr. Top. Radiat. Res. 5, 39 (1969).

[124] D. Schulte-Frohlinde u. K. Eiben, Atomstrahlung Med. Tech. 1964, 265; K. Eiben, Kernforschungszentrum Karlsruhe 293 (1965).

[125] O. F. Khoshaev, B. G. Ershov u. A. K. Pikaev, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 7, 246 (1968).

[126] F. E. Gunter, J. Chem. Phys. 46, 3818 (1967).

radiolytische Untersuchungen an Eis [29, 127, 128] im Temperaturbereich  $-2$  bis  $-160^\circ\text{C}$  haben ergeben, daß mit abnehmender Temperatur:

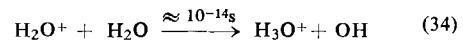
a) die Ausbeute optisch nachweisbarer Elektronen von  $G_{e_s^-} = 0.5$  ( $-5^\circ\text{C}$ ) auf  $10^{-3}$  ( $-160^\circ\text{C}$ ), also um den Faktor 500 abnimmt;

b) die Lebensdauer um mehrere Größenordnungen ( $\tau_{1/2} = 2 \cdot 10^{-5}$  s bei  $-5^\circ\text{C}$  und  $10^{-1}$  s bei  $-130^\circ\text{C}$ ) zunimmt [29].

Die Kinetik des Verschwindens der Lichtabsorption ist komplex. Dies ist wahrscheinlich auf die inhomogene Verteilung der Elektronen im Kristall zurückzuführen. Die mit sinkender Temperatur abnehmende Elektronenausbeute wird mit der Kombination der Ladungsträger nach (32) oder (33) erklärt [29].



Reaktion (32) ist wegen der hohen Beweglichkeit der nach (34) gebildeten Überschußprotonen im Eis [\*]



und der kleinen Konzentration geeigneter Elektronenfallen (T) so bevorzugt, daß der überwiegende Anteil der thermalisierten Elektronen bereits vor der Stabilisierung daran teilnimmt [29]. Die Dotierung von Eiskristallen mit H<sub>2</sub>F<sub>2</sub> (Erhöhung der H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> Konzentration) hat eine weitere Erniedrigung der Elektronenausbeute zur Folge [127].

Im Gegensatz zu den durch Elektronen nur schwach blau verfärbten Eiskristallen [42] sind die von Smith et al. [43] hergestellten Kondensate von in der Gasphase bestrahltem Wasser tiefblau gefärbt und zeigen ein intensives ESR-Singulett-Signal. Vermutlich können die strahlenchemisch erzeugten Elektronen die Orientierung der Wassermoleküle zur Eisstruktur beeinflussen, denn in Kondensaten von unbestrahltem Wasserdampf lassen sich durch nachträgliche Bestrahlung keine Elektronen stabilisieren. Ein Zusatz von Elektronenfängern, C(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub> oder (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO, zum Gasgemisch verringert die Blaufärbung der Kondensate, und ESR-spektroskopisch ist die Bildung der Radikale NO<sub>2</sub> bzw. CH<sub>3</sub> nachweisbar [43].

Besonders deutlich wird der schon erwähnte Struktur-Effekt bei Gläsern aus hochkonzentrierten ( $> 5$  mol/l) Salzlösungen, in denen Elektronen mit unterschiedlich hoher Ausbeute stabilisiert werden können [119] (NaClO<sub>4</sub>:  $G_{e_t^-} = 0.5$ ; LiCl<sub>4</sub>:  $G_{e_t^-} = 0.6$ ; K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>:  $G_{e_t^-} = 2.0$ ). Auch wäßrige Lösungen von Glycerin, Äthylen-glycol und einigen Kohlenhydraten bilden Gläser, in denen Elektronen bei Bestrahlung stabilisiert werden [119, 120]. Charakteristisch ist eine gegenüber reinem Eis auftretende Blauverschiebung des Absorptionsmaximums, die andeutet, daß die Verteilung der Elektronenfallen durch solvatisierte Ionen beeinflußt wird.

[127] G. Nilsson, H. C. Christensen, J. Fenger, P. Pagsberg u. S. O. Nielson [12], S. 71.

[128] V. N. Shubin, V. A. Zhigunov, V. J. Zolotarevsky u. V. J. Dolin, Nature 212, 1002 (1966).

[\*] Die aus der Dissoziation des Wassers stammende geringe Konzentration an Protonen im Eis kann dagegen vernachlässigt werden.

### 4.3.2. Saure Gläser<sup>[122, 123]</sup>

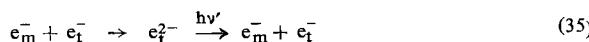
Wäßrige Lösungen von Phosphorsäure, Schwefelsäure, Perchlorsäure oder Natriumhydrogensulfat (> 5 mol/l) erstarrten beim raschen Abkühlen glasig. Obwohl in diesen „sauren Gläsern“ nach dem Bestrahen bei -196 °C keine Elektronen, sondern H-Atome ESR-spektroskopisch beobachtet werden<sup>[129]</sup>, sind erstere als Vorläufer der nach (32) gebildeten Wasserstoffatome anzusehen. Ein direkter Beweis dafür sind die reduzierten Kationen M<sup>+</sup>, die bei Zusatz von Mn<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> usw. nach (2) unter gleichzeitiger Erniedrigung der Wasserstoffsäure entstehen<sup>[25]</sup>.

### 4.3.3. Alkalische Gläser

Stabilisierte Elektronen in glasig erstarrten Alkalimetallhydroxidlösungen (> 5 mol/l) sind sehr eingehend untersucht worden<sup>[26, 119]</sup>. Das Absorptionspektrum und das ESR-Signal (Tabelle 2) zeigen keine nennenswerte Abhängigkeit vom Kation, wohl aber vom Lösungsmittel. Dieser Befund schließt aus, daß die Elektronen in der unmittelbaren Nähe des Alkalimetallions stabilisiert sind<sup>[9]</sup>. Die Ausbeute an stabilisierten Elektronen hängt von der Alkalikonzentration ab und beträgt z.B.  $G_{e_t^-} = 2.0 \pm 0.2$  für glasig eingefrorene 10 N Natronlauge<sup>[26, 119]</sup>. *Ershov* und *Pikaev*<sup>[121]</sup> fanden durch Auffangen der Elektronen mit Nitrat  $G_{e_t^-} = 3.0$ . Offenbar werden im acceptorfreien Glas nur  $\frac{2}{3}$  der thermalisierten Elektronen nach (30) stabilisiert.

*Kevan* et al.<sup>[130a]</sup> konnten beim Ausbleichen der stabilisierten Elektronen einen Photostrom messen und damit nachweisen, daß der optische Übergang vom Grundzustand in einen nichtbindenden, leitungsbandähnlichen Zustand erfolgt.

Neuere Untersuchungen haben ergeben, daß in Alkalimetallhydroxidgläsern Dielektronen – ähnlich wie F'-Zentren in Ionenkristallen – stabilisiert werden können<sup>[130b, c]</sup>. Sie entstehen beim photochemischen Ausbleichen der blauen Farbe oder bei der Bestrahlung mit sehr hohen Dosen (> 10 Mrad), wenn die Elektronen ( $e_m^-$ ) mit stabilisierten Elektronen reagieren:



Die durch Spinkopplung, Diamagnetismus und eine breite Absorptionsbande ( $\lambda_{\max} \approx 900$  nm) charakterisierten Dielektronen können sowohl thermisch wie photochemisch mit IR-Licht wieder in einfach besetzte Zentren dissoziieren<sup>[130c]</sup>.

Von in Alkaligläsern gelösten Elektronenacceptoren<sup>[119]</sup> reagieren Chloressigsäure und Chloroform nach (3) unter Chloridabspaltung. Aceton<sup>[25]</sup>, Acryl-

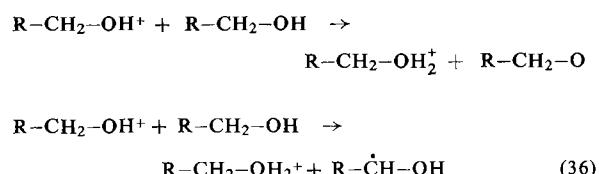
säureamid<sup>[131]</sup> und aromatische Carbonsäuren<sup>[135]</sup> bilden Radikalionen ( $A^-$ ), die durch ihre optischen und zum Teil auch ESR-Spektren identifiziert wurden. Die Übertragung des photochemisch remobilisierten (31) Elektrons auf aromatische Carbonsäuren nach (1) ist reversibel: Beim Einstrahlen monochromatischen Lichts nimmt die Absorptionsbande des Radikalions ab und die des stabilisierten Elektrons wieder zu<sup>[135]</sup>.

### 4.3.4. Organische Gläser<sup>[21, 71]</sup>

Durch ionisierende Strahlung ausgelöste Elektronenübertragungsreaktionen in Gläsern aus Alkoholen, Methyltetrahydrofuran (MTHF) oder einfachen Kohlenwasserstoffen sind verschiedentlich untersucht worden. Als Elektronenfänger wurden Olefine, aliphatische und aromatische Ketone, alkyl- und vinylsubstituierte Aromaten sowie Aryl-<sup>[71a]</sup> und Alkylhalogenide<sup>[71]</sup> und auch Schwefelverbindungen verwendet<sup>[132]</sup>. In MTHF und Kohlenwasserstoffen (3-Methylpentan, Pentan usw.) führt die Elektronenübertragung nach (1) zu optisch und ESR-spektroskopisch nachweisbaren stabilisierten Radikalionen<sup>[71]</sup>; sie sind identisch mit den in Natrium-Ammoniak- oder Natrium-Äther-Lösungen erzeugten Radikalionen<sup>[133]</sup>.

In Alkohol-Gläsern ließen sich bisher nur die Radikalionen des Biphenyls<sup>[71]</sup> und einiger aromatischer Carbonsäuren<sup>[135]</sup> identifizieren, während die Elektronenaddukte des Naphthalins und Benzols sehr schnell mit dem Lösungsmittel oder den Alkoxoniumionen nach (23) bzw. (24) weiterreagieren<sup>[134]</sup>.

Die Alkoxoniumionen entstehen, ähnlich wie die Überschußprotonen im Wasser und Eis (34), durch Protonenübertragung auf Alkoholkationen:



Sie sind die Gegenionen der solvatisierten Elektronen und vermutlich auch in eingefrorenen Alkoholen durch Protonenwanderung beweglich.

Die thermisch oder photochemisch ausgelösten Reaktionen der Elektronen in bestrahlten Alkohol-Gläsern verlaufen verschieden<sup>[120]</sup>. Beim Erwärmen remobilisierte Elektronen reagieren nach (24)<sup>[\*]</sup> mit den Al-

[131] W. A. Seddon u. D. R. Smith, Can. J. Chem. 45, 3083 (1967).

[132] J. Wendenburg, H. Möckel, A. Benzow u. A. Henglein, Z. Naturforsch. 21b, 632 (1966).

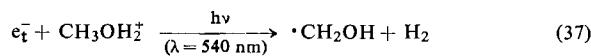
[133] P. Balk, G. J. Hoijink u. J. W. Schreurs, Rec. Trav. Chim. 76, 813 (1957).

[134] J. A. Leone u. W. S. Koski, J. Am. Chem. Soc. 88, 24 (1966).

[135] H. Wieczorek u. K. Eiben, noch unveröffentlicht.

[\*] Die nach (24) entstehenden H-Atome können bei niedriger Temperatur nicht unter H-Abstraktion vom Alkohol, sondern nur durch Dimerisation abreagieren.

koxoniumionen. Sie können auch von Elektronen-acceptoren nach (1)–(3) abgefangen werden. Diese Reaktionen werden an photochemisch delokalisierten Elektronen nicht beobachtet. Stattdessen führt die pseudo-unimolekulare Photoreaktion (36) mit einer Quantenausbeute von 0.06 quantitativ zu Hydroxyalkylradikalen.



Die Entstehung von Dielektronen wurde in Alkoholgläsern bisher nicht beobachtet.

*Mein Dank gilt den Herren Prof. Dr. D. Schulte-Frohlinde, Prof. Dr. U. Schindewolf und Dr. K. W. Bödeder für anregende Diskussionen und wertvolle Hinweise.*

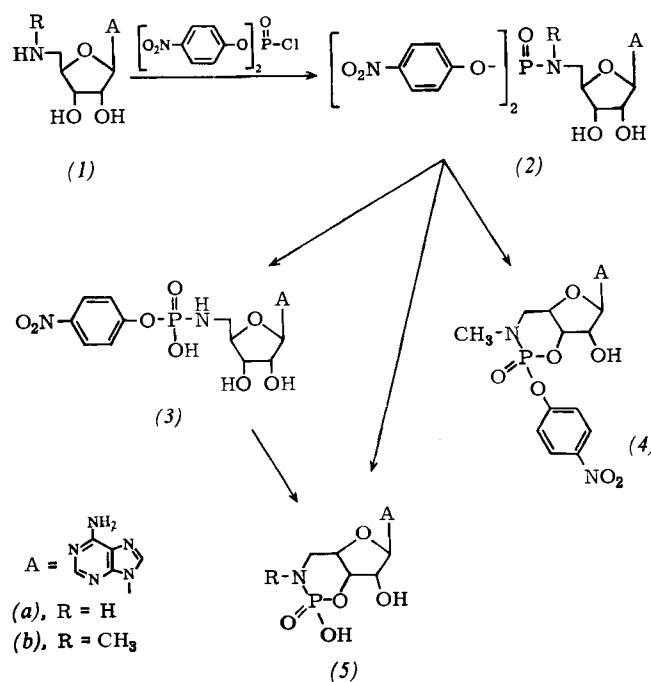
Eingegangen am 4. September 1969 [A 778]

## ZUSCHRIFTEN

### Synthese von 5'-Amido-Analoga des Adenosin-(3'-5')-cyclophosphats

Von Akira Murayama, Bernd Jastorff und Hans Hettler<sup>[\*]</sup>

Adenosin-(3'-5')-cyclophosphat nimmt auf mehreren biologischen Organisationsstufen regulatorisch eine Schlüsselstellung ein, so z.B. als „chemische Botensubstanz“ bei der Blutzucker-Produktion in der Leber oder als Auslöser der Aggregation von Schleimpilzen sowie als eine Art „second messenger“ für mehr als ein Dutzend Hormone von Säugetieren, den Menschen eingeschlossen<sup>[1, 2]</sup>. Wir berichten über die Synthese seiner 5'-Amido-Analoga, 5'-Amino- (5a) und 5'-N-Methylamino-5'-desoxy-adenosin-(3'-5')-cyclophosphorsäureamid (5b).



5'-Amino- (1a)<sup>[3]</sup> und 5'-N-Methylamino-5'-desoxy-adenosin (1b)<sup>[4]</sup> werden mit Phosphorsäure-bis(*p*-nitrophenyl-ester)chlorid<sup>[5]</sup> in etwa 50-proz. Ausbeute zu den Diesteramiden (2a) bzw. (2b) umgesetzt.

Während (5b) direkt durch Behandlung von (2b) mit 1 N NaOH/Methanol (1 : 1) in 100 Std. bei Raumtemperatur erhalten wird (55-proz. Ausbeute), geht die Synthese von (5a) nur schrittweise. Zunächst spaltet man eine *p*-Nitrophenylgruppe mit Ammoniak/Pyridin/Wasser (5 : 2 : 1) ab, isoliert (3) in 80-proz. Ausbeute mit präparativer Schichtchromatographie und cyclisiert dann nach Borden<sup>[6]</sup> mit 1 M Kaliumtert.-butanol/tert.-Butanol in Dimethylsulfoxid (15 min, 10 °C) zum Cyclophosphat-Analogon (5a), das nach Ab-

trennung auf einer DEAE-Cellulose-Säule in 65-proz. Ausbeute isoliert wird. Der Ringschluß von (2b) nach (5b) verläuft über das ungewöhnliche cyclische Diesteramid: nach einer Stunde ließ sich (4) isolieren.

Alle Verbindungen sind analytisch und spektroskopisch gesichert. Die Verbindungen (5a) und (5b) werden zur Zeit in Zusammenarbeit mit anderen Arbeitsgruppen auf ihre biologische Aktivität getestet.

Eingegangen am 20. Mai 1970, ergänzt am 10. Juni 1970 [Z 232]

[\*] Dr. A. Murayama, Dr. B. Jastorff und Dr. H. Hettler  
Max-Planck-Institut für experimentelle Medizin,  
Abt. Chemie  
34 Göttingen, Hermann-Rein-Straße 3

[1] J. T. Bonner, Sci. American 221, Nr. 6, S. 78 (1969).

[2] E. W. Sutherland u. T. W. Rall, Pharmacol. Rev. 12, 265 (1960).

[3] R. R. Schmidt, H. Schleuz u. D. Schwille, Chem. Ber. 101, 590 (1968).

[4] A. Murayama, unveröffentlicht.

[5] K. Schimmelschmidt u. H. Kappenberger, DAS 1059915 (1957).

[6] K. F. Borden u. M. Smith, J. org. Chemistry 31, 3241 (1966).

### syn-anti-Isomerie an der Kohlenstoff-Schwefel-Doppelbindung in Isothiuroniumsalzen<sup>[1]</sup> [\*\*]

Von Horst Kessler und Hans-Otto Kalinowski<sup>[\*]</sup>

Während die *syn-anti*-Isomerie an der CN-Doppelbindung der Imine schon lange bekannt ist, wurde die Möglichkeit von *syn-anti*-Isomeren (A, B) an der isoelektronischen CS-Doppelbindung in Thioketonium-Ionen (1) bisher nicht berücksichtigt. Wir konnten NMR-spektroskopisch an Isothiuroniumsalzen (1), X=X' = N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; Z = Aryl, Alkyl, bei tiefer Temperatur das Gleichgewicht A ⇌ B nachweisen

