

**Mechanistische Untersuchungen zur nucleophilen  
Aktivierung von Wasserstoffperoxid  
mit Hilfe der Singulett-Sauerstoff-  
Phosphoreszenzemission**

DISSERTATION  
zur Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaften

vorgelegt beim Fachbereich Chemie  
der Johann-Wolfgang-Goethe-Universität  
in Frankfurt am Main

von  
BEATE EILERS  
aus Braunschweig

Frankfurt am Main 2002  
(D F 1)

vom Fachbereich ..... Chemie ..... der  
Johann Wolfgang Goethe – Universität als Dissertation angenommen.

Dekan: ..... Prof. Dr. Müller .....

Gutachter: ..... Prof. Dr. H.-D. Brauer, Prof. Dr. R. Schmidt .....

Datum der Disputation: ..... 17. Oktober 2002 .....



Ein Teil der in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse wird in Kürze veröffentlicht unter:

H.-D. Brauer, B. Eilers and A. Lange

„Formation of singlet molecular oxygen by the Radziszewski-reaction between acetonitril and hydrogen peroxide in the absence and presence of ketones“, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2, im Druck

## Vorwort

Um das Lesen und Verstehen der vorliegenden Arbeit etwas zu vereinfachen, soll an dieser Stelle kurz erklärt werden, welches System hinter der Numerierung,

- der Abbildungen (Abb.),
- der Reaktionsschemata,
- der Tabellen und
- der unterschiedlichen Gleichungen steckt.

Allen Bezeichnungen ist gemeinsam, daß die ersten beiden Zahlen der Kapitelnummer entsprechen. Die dritte Nummer ist eine laufende Nummer und gibt an, um das wievielte „Objekt“ (Tabelle, Gleichung, Abbildung, Reaktionsschema) es sich in dem entsprechenden Kapitel handelt. Die Gleichung 4.2.1 hat nichts mit der Tabelle 4.2.1 zu tun. Die Zahlen geben nur an, daß es sich um die erste Gleichung beziehungsweise Tabelle in dem Kapitel 4.2 handelt. An einem willkürlichen Beispiel soll das zugrundeliegende System noch einmal erläutert werden. So steht **Tabelle 4.2.3** für die dritte Tabelle in dem Kapitel 4.2, wobei 4 für das große Hauptkapitel steht, und 2 das zweite Unterkapitel bezeichnet. Dieses System gilt bei allen oben aufgeführten Bezeichnungen.

Da es in der Chemie nicht nur mathematische sondern auch Reaktionsgleichungen gibt, sollten diese auch unterschieden werden. Für die Benennung der mathematischen Gleichung wurde die Bezeichnung Gleichung gewählt (z.B. **Gleichung 2.1.7**). Reaktionsgleichungen stehen hingegen in eckigen Klammern (z.B. [**2.3.1**]). Dieses System wurde auch bei Verweisen im Text beibehalten.

Eine Besonderheit gibt es bei der Beschriftung der Reaktionsgleichungen in einem Reaktionsschema. Die Reaktionen eines Schemas sollen als Einheit betrachtet werden und so wurden diese, wenn im Text näher auf sie eingegangen wurde, mit einfachen Zahlen durchnummeriert. Die Geschwindigkeitskonstante  $k$  jeder Reaktion hat die gleiche Nummer wie die dazugehörige Reaktion. So steht zum Beispiel  $k_2$  für die zweite Reaktion eines Reaktionsschematas.

Zum Ende ist noch anzumerken, daß alle für diese Arbeit wichtigen Meßergebnisse im Anhang unter Kapitel 7.5 in der Reihenfolge aufgeführt sind, in der sie unter Kapitel 4 (Ergebnisse und Diskussion) beschrieben werden.

## Verzeichnis der verwendeten Symbole

Symbol	Bezeichnung	Einheit
$v_{^1\text{O}_2}$	Bildungsgeschwindigkeit von Singulett-Sauerstoff	$\text{mol/l}\cdot\text{s}^{-1}$
$\bar{x}$	Mittelwert	
$\sigma$	Standardabweichung	
$\eta$	Effizienz der Singulett-Sauerstoffbildung	
$\tau_{\Delta}$	Singulett-Sauerstofflebensdauer	$\mu\text{s}$
$\tau_{1/2}$	Halbwertszeit	s
$[ ](0)$	Konzentration zum Zeitpunkt $t = 0$	$\text{mol/l}$
$[ ](t)$	Konzentration zum Zeitpunkt $t$	$\text{mol/l}$
$[ ]_r$	reale Konzentration	$\text{mol/l}$
$[^1\text{O}_2]_s$	stationäre Konzentration von Singulett-Sauerstoff	$\text{mol/l}$
[A] bzw. [B]	Konzentration einer beliebigen Substanz	$\text{mol/l}$
$^1\text{O}_2$	Sauerstoff im ersten angeregten Zustand	
$^3\text{O}_2$	Sauerstoff im Grundzustand	
A	Aktionskonstante (Frequenzfaktor, exponentieller Faktor)	$\text{s}^{-1}$
a	Apparatekonstante der Lumineszenzapparatur	$\text{V}\cdot\text{mol/l}$
A bzw. B	Symbol für eine beliebige Substanz	
AP	Anlagerungsprodukt	
äq	Äquivalente	
Ar	Aryl-	
c	Produkt aus $a\cdot k_p\cdot\tau_{\Delta}$	$\text{V}\cdot\text{mol/l}$
DI	Dioxiran	
$E_a$	Aktivierungsenergie	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
F	Fläche unter der Kurve	$\text{V}\cdot\text{s}$
$F(\text{H}_2\text{O}_2)$	pH abhängiger Faktor für den Wiberg'schen Reaktionsmechanismus	
$F_{\text{pH}}$	pH abhängiger Faktor der Radziszewski-Reaktion	
$F_{\text{pH}}'$	pH abhängiger Faktor der Keton-katalysierten Radziszewski-Reaktion	
i	Bezeichnung für eine beliebige Substanz	
$I_D$	Intensität des Dunkelsignals	V
$I_P$	Intensität der $^1\text{O}_2$ -Phosphoreszenz bei 1270 nm	V
$k_d$	Geschwindigkeitskonstante der strahlungslosen $^1\text{O}_2$ -Desaktivierung	$\text{s}^{-1}$
$k_{Di}$	Geschwindigkeitskonstante der Dioxiranbildung	$(\text{mol/l})^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$

Symbol	Bezeichnung	Einheit
$k_{\text{exp}}$	experimentell bestimmte Geschwindigkeitskonstante	variiert mit der Reaktionsordnung
$k_{\text{exp}}'$	experimentell bestimmte Geschwindigkeitskonstante	variiert mit der Reaktionsordnung
$K_f$	Bildungskonstante der Diolbildung	
$k_{\text{la}}$	langsamere Geschwindigkeitskonstante bei Folgereaktionen	$(\text{mol/l})^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
$k_{\text{la}}'$	langsamere Geschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung bei Folgereaktionen	$\text{s}^{-1}$
$k_p$	Geschwindigkeitskonstante der strahlenden $^1\text{O}_2$ -Desaktivierung	$\text{s}^{-1}$
$k_q$	Geschwindigkeitskonstanten der Löschung von $^1\text{O}_2$	$\text{s}^{-1}$
$k_q^i$	Geschwindigkeitskonstante der Löschung von $^1\text{O}_2$ durch die Substanz i	$(\text{mol/l})^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
$k_s$	schnellere Geschwindigkeitskonstante bei Folgereaktionen	$(\text{mol/l})^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
$k_s'$	schnellere Geschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung bei Folgereaktionen	$\text{s}^{-1}$
$K_S^{\text{H}_2\text{O}_2}$	Säurekonstante des Wasserstoffperoxids	
$K_S^{\text{PIS}}$	Säurekonstante der Peroxoiminosäure	
$k_Z^{\text{PES}}$	Geschwindigkeitskonstante des Zerfalls der Peroxoessigsäure (PES)	$(\text{mol/l})^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
LM	Lösungsmittel	
n	Anzahl der Messungen	
n	Ordnung einer Reaktion	
n	Brechungsindex	
n	Laufzahl	
n	Stoffmenge	
N	Normalität der Titerlösung	mol/l
$n^G$	Stoffmenge des freigesetzten Gases	mol
$n^S$	Stoffmenge der eingesetzten Substanz	mol
$n_t$	Stoffmenge zum Zeitpunkt t	mol
OA	Ordinatenabschnitt der Ausgleichsgeraden	variiert mit der Reaktionsordnung
p	Druck	Pa
p.a.	pro analysi	
$p_0$	Luftdruck	Pa
$p_{\text{Gas}}$	Partialdruck des Gases	Pa

Symbol	Bezeichnung	Einheit
PIS	Peroxoiminosäure	
PS	Peroxosäure	
$p_{\text{Sperr}}$	Sättigungsdampfdruck der Sperrflüssigkeit	Pa
R	ideale Gaskonstante ( $R = 8,31441 \text{ J}/(\text{K}\cdot\text{mol})$ )	$\text{J}/(\text{K}\cdot\text{mol})$
RCN	beliebiges Nitril	
ST	Steigung der Ausgleichsgeraden	variiert mit der Reaktionsordnung
t	Variable der Zeit	s
T	Temperatur	K
TriH	Triazolmolekül	
ÜZ	Übergangszustand	
V	Volumen	l bzw. $\text{m}^3$
x, y	Variablen für die Reaktionsordnung oder die Steigung bei doppellogarithmischer Auftragung	
$x_i$	Meßwert aus einer Einzelmessung	
$Z(\tau_{1/2})$	Anzahl der Halbwertszeiten	
ZP	Zwischenprodukt	

**Indizes:**

Symbol	Bezeichnung
F	foundation (= Bildungs-)
g	Gesamt(konzentration) beziehungsweise Gesamt(volumen)
gl	Gleichgewicht
r	reale (Konzentration)
s	stationärer Gleichgewichtszustand
T	Total- beziehungsweise Gesamtkonzentration
Z	Zersetzung



## Abkürzungen für verwendete Verbindungen

Abkürzung	Verbindungen
BOBS	Benzoyloxybenzolsulfonat
CABE	Chlorameisensäurebenzylester
CAEE	Chlorameisensäureethylester
CAME	Chlorameisensäuremethylester
CANBE	Chlorameisensäure-4-nitrobenzylester
CANPE	Chlorameisensäure-4-nitrophenylester
CBC	3-Chlorbenzoylchlorid
CDT	1,1'-Carbonyl-di-(1,2,4)-Triazol
CPBS	3-Chlorperoxobenzoessäure
CTAFPE	Chlorthioameisensäure-O-4-fluorphenylester
Dequest 2066	Diethylentriamin-N,N,N',N',N''-penta-(methylenphosphonsäure)
EDTA	Ethylendiamintetraacetat
MPBE	Monoperoxokohlensäure-O-benzylester
MPEE	Monoperoxokohlensäure-O-ethylester
MPME	Monoperoxokohlensäure-O-methylester
MPNBE	Monoperoxokohlensäure-O-4-nitrobenzylesters
MPNPE	Monoperoxokohlensäure-O-4-nitrophenylester
MPTFPE	Monoperoxothiokohlensäure-O-4-fluorphenylesters
NBC	4-Nitrobenzoylchlorid
PES	Peroxoessigsäure
PIES	Peroxoiminoessigsäure
TAED	Tetraacetylethylendiamin
TCNBE	1,2,4-Triazol-N-carbonsäure-4-nitrobenzylester
TCNPE	1,2,4-Triazol-N-carbonsäure-4-nitrophenylester
THF	Tetrahydrofuran

## Inhaltsverzeichnis

<b>1 Einleitung und Problemstellung</b>	<b>1</b>
<b>2 Theoretischer Teil</b>	<b>5</b>
2.1 Der Sauerstoff	5
2.1.1 Elektronische Zustände des molekularen Sauerstoffs	5
2.1.2 Photochemische Erzeugung von Singulett-Sauerstoff	7
2.1.3 Thermische Erzeugung von Singulett-Sauerstoff	8
2.1.4 Nachweis von Singulett-Sauerstoff	11
2.1.4.1 Indirekte Nachweismethode mit Singulett-Sauerstoff-Akzeptoren	11
2.1.4.2 Direkte Nachweismethode mit Hilfe der Singulett-Sauerstoff- Phosphoreszenzemission	12
2.2 Die Peroxosäuren	15
2.2.1 Die Herstellung von Peroxosäuren	15
2.2.2 Eigenschaften von Peroxosäuren	17
2.2.3 Thermischer Zerfall der Peroxosäuren	19
2.2.4 Reaktionen von Peroxosäuren mit Wasserstoffperoxid	24
2.2.5 Epoxidierungsreaktionen mit Peroxosäuren	26
2.2.6 Säurekatalysierte Reaktion von Peroxosäuren mit Ketonen	27
2.2.7 Basenkatalysierte Reaktion von Peroxosäuren mit Ketonen	28
2.3 Reaktion von Wasserstoffperoxid mit Ketonen	32
2.4 Umsetzung von Nitrilen zu Peroxoiminosäuren in alkalischer Lösung	34
2.5 Vergleich von Peroxosäuren mit Peroxoiminosäuren	41
<b>3 Experimenteller Teil</b>	<b>44</b>
3.1 Chemikalien und Lösungsmittel	44
3.1.1 Lösungsmittel und Zusätze	44
3.1.2 Nitrile	45
3.1.3 Amide	45
3.1.4 Chlorameisensäureester	46
3.1.5 Säurechloride	46
3.1.6 Peroxosäuren	46
3.2 Synthesen	47
3.2.1 Austausch des Chlors des Chlorameisensäure-4-nitrophenylesters durch 1,2,4- Triazol nach der Methode von Birkofer	47
3.2.2 Austausch des Chlors des Chlorameisensäure-4-nitrobenylesters durch 1,2,4- Triazol nach der Methode von Birkofer	48
3.3 Konzentrationsbestimmung der Peroxoverbindungen	49
3.4 Die Lumineszenzapparatur	50

3.4.1 Durchführung der Lumineszenzmessung	51
3.4.2. Bestimmung der Apparatekonstante	52
3.4.3 Empfindlichkeit der Lumineszenzapparatur	53
3.5 Berechnung der Singulett-Sauerstofflebensdauer	54
3.6 Durchführung gasvolumetrischer Messungen	57
<b>4 Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>59</b>
4.1 Reaktion von Nitrilen mit Wasserstoffperoxid	59
4.1.1 Die Radziszewski-Reaktion zwischen Acetonitril und Wasserstoffperoxid in Abwesenheit von Ketonen	59
4.1.2 Die Radziszewski-Reaktion zwischen Acetonitril und Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Ketonen	81
4.1.3 Reaktion von (Trimethyl-cyanomethyl)-ammonium-chlorid mit Wasserstoffperoxid	93
4.1.4 Reaktion von Di-(N-Methyl-morpholinium-acetonitril)-sulfat mit Wasserstoffperoxid	101
4.1.5 Reaktion von Cyanamid mit Wasserstoffperoxid	108
4.1.6 Reaktion von Benzonitril mit Wasserstoffperoxid	112
4.1.7 Reaktion von Trichloracetonitril mit Wasserstoffperoxid	115
4.1.8 Reaktion von Natriumcyanat mit Wasserstoffperoxid	117
4.2 Perhydrolyse von Acetamid	124
4.3 Reaktionen der Chlorameisensäureester mit Wasserstoffperoxid in Abwesenheit und in Gegenwart von Pyridin in Tetrahydrofuran	137
4.3.1 Reaktion des Chlorameisensäure-4-nitrophenylesters mit Wasserstoffperoxid in Abwesenheit von Pyridin	137
4.3.2 Reaktion des Chlorameisensäuremethylesters mit Wasserstoffperoxid in Abwesenheit von Pyridin	143
4.3.3 Reaktion des Chlorameisensäuremethylesters mit Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Pyridin	145
4.3.4 Reaktionen des Chlorameisensäureethylesters mit Wasserstoffperoxid in Abwesenheit von Pyridin	148
4.3.5 Reaktion des Chlorameisensäureethylesters mit Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Pyridin	149
4.3.5.1 Temperaturabhängigkeit der Reaktion des Chlorameisensäureethylesters mit Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Pyridin	159
4.3.6 Reaktionen des Chlorameisensäurebenzylester mit Wasserstoffperoxid in Abwesenheit von Pyridin	161
4.3.7 Reaktion des Chlorameisensäurebenzylesters mit Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Pyridin	163

4.3.8 Reaktionen des Chlorameisensäure-4-nitrobenzylesters mit Wasserstoffperoxid in Abwesenheit von Pyridin	168
4.3.9 Reaktion des Chlorameisensäure-4-nitrobenzylesters mit Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Pyridin	172
4.3.10 Reaktionen des Chlorameisensäure-4-nitrophenylesters mit Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Pyridin	175
4.3.11 Reaktionen des Chlorthioameisensäure-O-4-fluorphenylesters mit Wasserstoffperoxid in Abwesenheit von Pyridin	177
4.3.12 Reaktion des Chlorthioameisensäure-O-4-fluorphenylesters mit Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Pyridin	178
4.3.13 Vergleich der Chlorameisensäureester	179
4.4 Perhydrolyse von Benzoylsäurechloriden zu Peroxobenzoessäurederivaten in THF	182
4.4.1 Perhydrolyse von 4-Nitrobenzoylchlorid in THF	183
4.4.2 Perhydrolyse von 3-Chlorbenzoylchlorid in THF	192
4.5 Reaktion der Carbonsäureestern mit Wasserstoffperoxid in Tetrahydrofuran	201
4.5.1 Reaktion von 1,2,4-Triazol-N-carbonsäure-4-nitrophenylester mit Wasserstoffperoxid in Tetrahydrofuran	201
4.5.2 Reaktion von 1,2,4-Triazol-N-carbonsäure-4-nitrobenzylester mit Wasserstoffperoxid in Tetrahydrofuran	204
<b>5 Zusammenfassung</b>	<b>207</b>
<b>6 Literaturverzeichnis</b>	<b>212</b>
<b>7 Anhang</b>	<b>216</b>
7.1 Fehlerrechnung	216
7.2 Kinetische Gesetze	217
7.2.1 Auswertung nach einer Reaktion erster Ordnung mittels der Singulett-sauerstoffphosphoreszenz	217
7.2.2 Auswertung nach einer Reaktion zweiter Ordnung mittels der Singulett-sauerstoffphosphoreszenz	218
7.2.3 Auswertung einer Folge von zwei Reaktion erster Ordnung mittels der Singulett-sauerstoffphosphoreszenz	219
7.2.4 Ableitung des Zeitgesetzes für den Keton-katalysierten Zerfall der Peroxoiminoessigsäure	220
7.2.5 Ableitung des Zeitgesetzes für die Pyridin-katalysierte Perhydrolyse der Chlorameisensäureester	224
7.3 Zusammensetzung der Puffer	226
7.4 Wichtige Daten	227
7.4.1 Dampfdruck der Natriumchloridlösung	227
7.4.2 Freie Standardbildungsenthalpien wichtiger Verbindungen	228
7.5 Meßergebnisse	229

---

7.5.1 Meßergebnisse der Reaktion zwischen Acetonitril und Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Fluoraceton	229
7.5.2 Meßergebnisse der Reaktion zwischen Chlorameisensäureethylester und Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Pyridin im Lösungsmittel THF	229
7.5.3 Meßergebnisse der Reaktion zwischen Chlorameisensäurebenzylester und Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Pyridin im Lösungsmittel THF	231
7.5.4 Meßergebnisse der Reaktion zwischen Chlorameisensäure-4-nitrobenzylester und Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Pyridin im Lösungsmittel THF	232
7.5.5 Meßergebnisse der Reaktion zwischen 4-Nitrobenzoylchlorid und Wasserstoffperoxid in THF	233



## 1 Einleitung und Problemstellung

Erfahrungsgemäß kann die Oxidationswirkung von Wasserstoffperoxid durch die Einführung eines Substituenten R mit elektronenziehender Wirkung anstelle eines Wasserstoffatoms erheblich gesteigert werden. Bei der sogenannten Aktivierung von Wasserstoffperoxid spielen Peroxosäuren eine herausragende Rolle, da deren Oxidationswirkung die des Wasserstoffperoxids um ein Vielfaches überschreitet. Je stärker die elektronenziehende Wirkung des eingeführten Substituenten ist, um so größer ist auch die Oxidationswirkung der Peroxosäure.

Peroxosäuren finden nicht nur in der Industrie sondern auch im alltäglichen Leben vielseitige Anwendung. So wird zum Beispiel die Peroxoessigsäure als bleichendes Agens in den heutigen Waschmitteln eingesetzt, und die Monoperoxoschwefelsäure übernimmt in dem Desinfektionsmittel Kukident™ die hygienische Reinigung des Zahnersatzes.

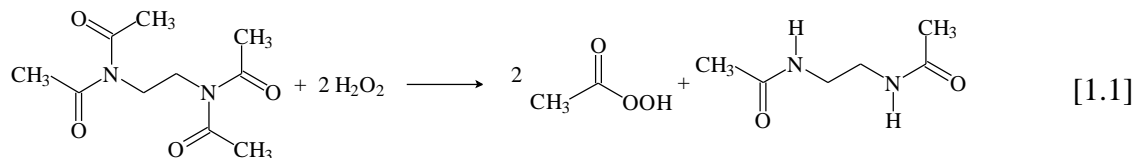
Für die Herstellung organischer Peroxosäuren gibt es eine große Anzahl von Möglichkeiten. Als Ausgangssubstanzen kommen hierbei solche Verbindungen in Betracht, die in Gegenwart von Wasser unter Bildung der entsprechenden Säuren hydrolysieren, beziehungsweise bei Verwendung von Wasserstoffperoxid durch die sogenannte Perhydrolyse in eine Peroxosäure überführt werden. Zu den Ausgangsverbindungen zählen unter anderem:

- Ester von Carbonsäuren  $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{R}'$
- Amide, mit tertiär gebundenem Stickstoffatom  $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NR}_2$
- Säurehalogenide  $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Cl}$
- Säureanhydride  $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}'$
- Diester der Kohlensäure  $\text{R}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{R}'$
- Nitrile  $\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$

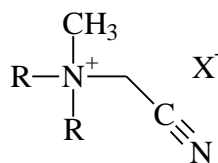
Da Wasserstoffperoxid eine höhere Nucleophilie besitzt als Wasser (Staab 1962, Curci 1992) und darüber hinaus das Wasserstoffperoxidanion  $\text{HO}_2^-$  wesentlich nucleophiler ist als das Hydroxidion  $\text{HO}^-$  (Curci 1992), überrascht es nicht, daß die Perhydrolyse schneller erfolgt als die Hydrolyse.

Die meisten Peroxosäuren sind wegen ihrer großen Reaktivität bei Raumtemperatur nicht stabil. Wie Wasserstoffperoxid können auch die Peroxosäuren nach einem radikalischen oder einem ionischen Mechanismus zerfallen. Der radikalische Zerfall wird durch Metallkationen

wie  $\text{Co}^{2+}$  oder  $\text{Cu}^{2+}$  katalysiert und kann in Gegenwart von Komplexbildnern vollkommen unterdrückt werden. Der beim radikalischen Zerfall freigesetzte Sauerstoff wird im Triplettgrundzustand gebildet. Beim heterolytischen Zerfall hingegen entsteht der molekulare Sauerstoff im elektronenangeregten Singulettzustand ( $^1\Delta_g$ ) (siehe Kapitel 2.1.3), wie erstmals von Evans auf indirektem Weg unter Verwendung von Singulett-Sauerstoffakzeptoren (Evans 1985 a) sowie später von Böhme mit Hilfe der direkten Methode über die Singulett-Sauerstoffphosphoreszenz nachgewiesen wurde (Böhme 1991). Während im Fall des Wasserstoffperoxids der spinerlaubte heterolytische Zerfall kinetisch gehemmt ist, erfolgt dieser bei den Peroxosäuren bereits bei Raumtemperatur. Das hat zur Folge, daß die Peroxosäuren für die Anwendung als Oxidationsmittel in der Regel *in situ* erzeugt werden, was zum Beispiel auch für die Peroxoessigsäure als Bleichmittel für Wäsche zutrifft. Gebildet wird diese erst in der Waschlauge durch Umsetzung von Wasserstoffperoxid mit Tetraacetythyldiamin (TAED) entsprechend der Reaktion [1.1].



In den letzten Jahren wurde eine Reihe von Patenten angemeldet. In ihnen wird die Anwendung potentieller Peroxosäuren geschützt. Bei diesen Substanzen handelt es sich um Verbindungen, die durch eine einfache Reaktion in Peroxosäuren überführt werden können. Hierzu zählen zum Beispiel Nitrilverbindungen wie das Nitrilquat (siehe Kapitel 2.4), das von der Firma Henkel für den Einsatz in Geschirrspülmitteln patentiert wurde (Nitsch 1998).

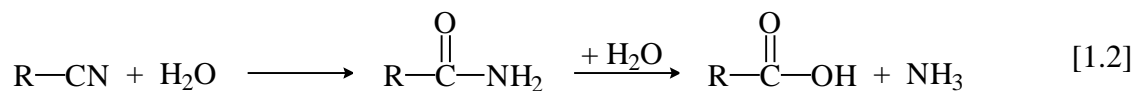


Nitrilquat

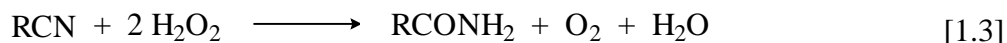
Darüber hinaus unternahmen Reinhardt und Löffler Versuche, Nitrile und Nitrilquats in Waschmitteln einzusetzen (Reinhardt 1997). Auch werden alkalische Nitril-Wasserstoffperoxid-Gemische zur Epoxidierung zahlreicher Verbindungen verwendet (Carlson 1971, Payne 1961 a, Payne 1961 b, Payne 1962).

Erfahrungsgemäß können Nitrile nur in Gegenwart starker Säuren oder Basen hydrolysiert werden, wobei zunächst das Säureamid und daraus letztlich die entsprechende Säure gebildet wird, wie es in der Reaktionsgleichung [1.2] beschrieben ist.

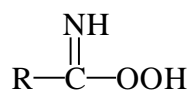




Daß Nitrile auch mit Wasserstoffperoxid reagieren, wies Radziszewski bereits 1885 nach (Radziszewski 1885). Er gibt an, daß sich Nitrile in alkalischer Lösung mit Wasserstoffperoxid bereits bei Raumtemperatur unter Bildung des entsprechenden Säureamids und unter Freisetzung von molekularem Sauerstoff entsprechend der Reaktion [1.3] umsetzen.



Wiberg versuchte später den Mechanismus dieser Reaktion aufzuklären und postulierte, daß intermediär die Peroxoiminosäure gebildet wird (Wiberg 1953, Wiberg 1955).

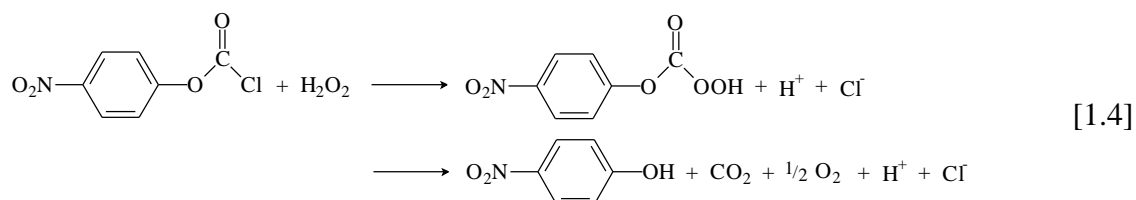


Peroxoiminosäure (PIS)

Kürzlich konnte von Lange anhand der Singulett-Sauerstoff-Phosphoreszenzemission der Nachweis erbracht werden, daß es bei der Umsetzung von Acetonitril mit Wasserstoffperoxid in Abwesenheit eines oxidierbaren Substrats zur Bildung von Singulett-Sauerstoff kommt (Lange 1997).

Über den Mechanismus der Radziszewski-Reaktion besteht bis heute noch keine endgültige Gewißheit. Ein Ziel dieser Arbeit war es, zur Klärung dieses Reaktionsmechanismus beizutragen.

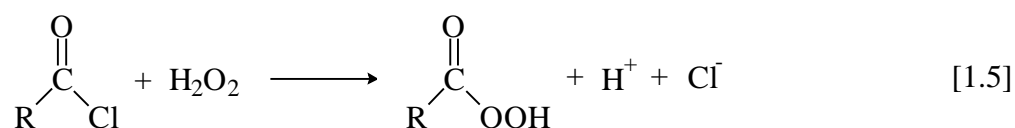
In einer vorangehenden Arbeit wurde von Bender die Umsetzung des Chlorameisensäure-4-nitrophenylesters mit Wasserstoffperoxid zum intermediär gebildeten Peroxokohlensäure-4-nitrophenylester untersucht (Bender 2000 a, Bender 2000 b). Dieser Peroxokohlensäureester zerfällt in einer weiteren Reaktion unter Freisetzung von Singulett-Sauerstoff.



Im Gegensatz dazu reagiert der Chlorameisensäuremethylester mit Wasserstoffperoxid vergleichsweise langsam. Auch nach einer Stunde konnte Bender mit Hilfe der sehr empfindlichen  $^1\text{O}_2$ -Phosphoreszenzemissionsmethode kein Singulett-Sauerstoffsignal detektieren. Erfah-

rungsgemäß wird die Hydrolyse von Estern durch Basen wie zum Beispiel Pyridin katalysiert. Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war es zu prüfen, ob durch Zusatz von Pyridin zu dem System Chlorameisensäureester/Wasserstoffperoxid die Perhydrolyse des Esters beschleunigt werden kann.

Darüber hinaus wird in der vorliegenden Arbeit die Umsetzung von Säurechloriden mit Wasserstoffperoxid untersucht, bei der entsprechend der Reaktionsgleichung [1.5] ebenfalls intermediär eine Peroxosäure gebildet werden sollte.



Peroxosäuren können also aus den unterschiedlichsten Verbindungen meist nur durch einfache Zugabe von Wasserstoffperoxid hergestellt werden. Eine eingehende Diskussion der verschiedenen hier angesprochenen Wege findet sich in dem Kapitel „Ergebnisse und Diskussion“.

## 2 Theoretischer Teil

### 2.1 Der Sauerstoff

In den folgenden Kapiteln werden die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Sauerstoffs vorgestellt. Dieses Molekül spielt in der vorliegenden Arbeit als wichtigstes Endprodukt eine sehr entscheidende Rolle. Im ersten Teil wird auf die elektronischen Zustände des Sauerstoffs eingegangen, da hierdurch seine Besonderheit in der Natur bedingt ist. Die beiden darauffolgenden Kapitel beschreiben die unterschiedlichen Möglichkeiten der elektronischen Anregung des Sauerstoffs näher. Letztendlich werden die Nachweismethoden des Sauerstoffs eingehender beschrieben.

#### 2.1.1 Elektronische Zustände des molekularen Sauerstoffs

Obwohl Sauerstoff, als wichtiger Bestandteil der Luft, mit fast allen Elementen oft unter Wärmeentwicklung und Feuererscheinung Verbindungen bilden kann, oxidiert er unter normalen Bedingungen die Elemente nur sehr langsam oder gar nicht. Erst bei höheren Temperaturen oder mit Hilfe von Katalysatoren laufen Oxidationsreaktionen in ausreichender Geschwindigkeit ab. Auch erstaunlich sind die paramagnetischen Eigenschaften des Sauerstoffs im Grundzustand. Diesen Phänomenen waren viele Forscher auf der Spur. Entdeckt wurde der elementare Sauerstoff vor etwa 200 Jahren von Joseph Priestley, als er Quecksilberoxid mit fokussierten Sonnenstrahlen erhitzte und das entweichende Gas auffing. Die Molekülstruktur konnte allerdings erst Anfang des 20. Jahrhunderts aufgeklärt werden (Adam 1981). Als erster konnte G. N. Lewis mit Hilfe seiner "Achterregel" einen Einblick in die ungewöhnliche Anordnung der Valenzelektronen des Sauerstoffs geben (Lewis 1916, Lewis 1924). Von den zwei möglichen Elektronenstrukturen wählte er die Triplettanordnung, da diese paramagnetisch ist und radikalische Reaktionen eingeht.

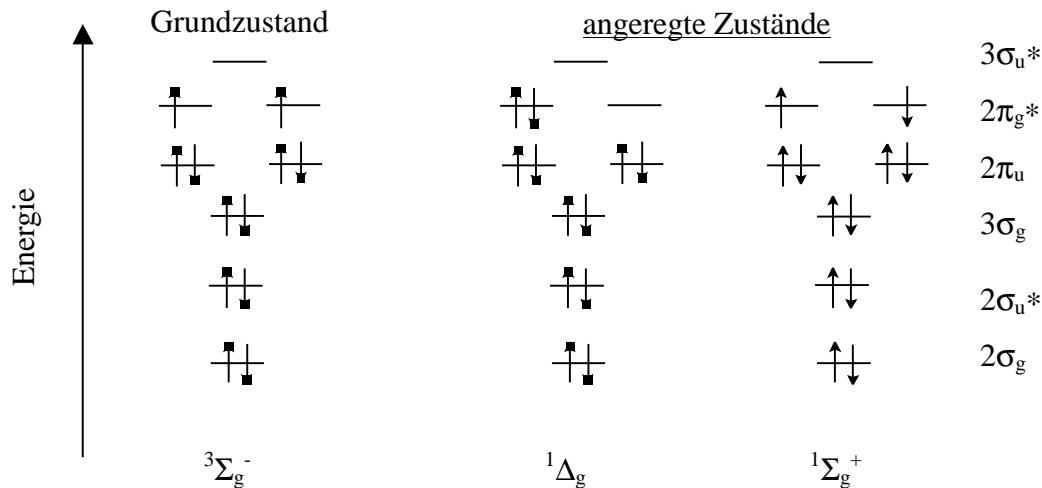


**Abb. 2.1.1:** Von Lewis gewählte Triplettanordnung für den Grundzustand des Sauerstoffmoleküls (Lewis 1924)

Mit der Molekülorbitaltheorie (MO-Theorie) hat man heutzutage keine Probleme mehr, die ungewöhnlichen Eigenschaften des Sauerstoffs zu erklären. Bei dieser Theorie nimmt man an, daß alle Elektronen, die sich außerhalb abgeschlossener Elektronenschalen befinden, zur Bindungsenergie der Moleküle beitragen. Die Molekülorbitale werden hierbei durch Wechselwirkung der Atomorbitale gebildet.

Wenden wir die MO-Theorie auf das Sauerstoffmolekül an, so sind unter Beachtung der Hundschen Regel im Grundzustand die beiden antibindenden entarteten  $\pi_g^*$ -Orbitale jeweils mit einem Elektron gleichen Spins besetzt. Dies erklärt den Paramagnetismus und den  $^3\Sigma_g^-$ -

Grundzustand des Sauerstoffmoleküls sehr gut (siehe Abbildung 2.1.2). Im Grundzustand verhält sich molekularer Sauerstoff also wie ein „Diradikal“.



**Abb. 2.1.2:** Besetzung der Molekülorbitale des Sauerstoffs im Grundzustand und den beiden niedrigsten elektronisch angeregten Zuständen (Das Energieniveauschema ist nicht maßstabsgerecht.)

Der erste elektronen-angeregte Zustand ist der  $^1\Delta_g$ -Zustand. Bei ihm befinden sich die beiden Elektronen entgegengesetzten Spins in einem  $\pi_g^*$ -Orbital. Da hierbei die Spinpaarungsenergie frei wird, ist der erste angeregte Zustand ( $O_2(^1\Delta_g)$ ) mit seiner Anregungsenergie von  $94,3 \text{ kJ mol}^{-1}$  (Becker 1983) energieärmer als der zweite angeregte Zustand ( $O_2(^1\Sigma_g^+)$ ), bei dem zwar die beiden Elektronen auch einen entgegengesetzten Spin aufweisen, sich allerdings in den beiden  $\pi_g^*$ -Orbitalen befinden. Der zweite angeregte Zustand ist bereits um  $157,1 \text{ kJ mol}^{-1}$  energiereicher als der Grundzustand (Becker 1983). Da dieser ebenso wie der Grundzustand zwei ungepaarte Elektronen aufweist, sollte auch dieser radikalischen Reaktionen eingehen. Allerdings ist die Lebensdauer des Sauerstoffs im  $^1\Sigma_g^+$  sehr kurz, so daß praktisch alle chemischen Reaktionen von dem  $^1\Delta_g$ -Zustand abgeleitet werden müssen. In den meisten chemisch verwendeten Systemen kann man mit einem Verhältnis von  $^1\Delta_g/^1\Sigma_g^+ \gg 10^6$  rechnen (Becker 1983). Der  $^1\Delta_g$ -Zustand hingegen ist isoelektronisch mit Ethylen und geht daher auch ähnliche Reaktionen ein wie zum Beispiel die [2+2]- oder [2+4]-Cycloaddition an organische Doppelbindungssysteme (Adam 1975).

Zu den beiden Übergänge  $^3\Sigma_g^- \leftarrow ^1\Delta_g$  und  $^3\Sigma_g^- \leftarrow ^1\Sigma_g^+$  soll an dieser Stelle angemerkt werden, daß sie beide sowohl spin- als auch paritätsverboten sind. Daher besitzen sie sehr lange Strahlungslebensdauern. Für  $O_2(^1\Delta_g)$  wurde ein Wert von  $2700 \text{ s}$  und für  $O_2(^1\Sigma_g^+)$  ein Wert von  $7 \text{ s}$  in der Gasphase (Adam 1981) beziehungsweise  $3900 \text{ s}$  sowie  $12 \text{ s}$  in der hochverdünnten Gasphase (Long 1973) ermittelt. In Lösung sind die Lebensdauern aufgrund der deaktivierenden Stöße mit den Lösungsmittelmolekülen deutlich geringer. Sie liegen für den ersten  $O_2(^1\Delta_g)$  nur noch in der Größenordnung von  $10^{-6}$  bis  $10^{-1} \text{ s}$  (Schmidt 1987). Für diese

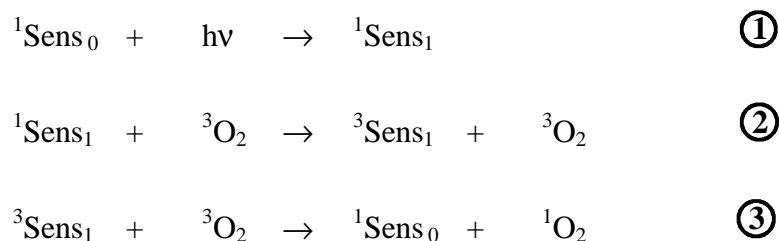
Arbeit sind die Lebensdauern für den  $^1\Delta_g$ -Zustand von 20  $\mu\text{s}$  in THF (Hurst 1982) und von 3,1  $\mu\text{s}$  in Wasser (Egorov 1989) wichtig.

Die kürzere Lebensdauer des  $^1\Sigma_g^+$ -Zustandes läßt sich gut erklären, wenn man bedenkt, daß der  $^1\Delta_g \leftarrow ^1\Sigma_g^+$ -Übergang spinerlaubt ist und die Phosphoreszenzlebensdauer von  $\text{O}_2(^1\Sigma_g^+)$  von der Spinumkehr des Elektrons dominiert wird (Klotz 1984).

### **2.1.2 Photochemische Erzeugung von Singulett-Sauerstoff**

Sauerstoff als Gas oder in Lösung läßt sich durch direkte Bestrahlung nur sehr schwer in elektronenangeregte Singulettzustände anregen, da die Absorption der jeweiligen spinverbotenen Übergänge sehr gering ist. Gelungen ist diese direkte Anregung durch einen Helium-Neon-Laser, dessen Emission bei 633,8 nm fast genau mit einer der Absorptionsbanden des molekularen Sauerstoffs zusammenfällt (Lechtken 1974).

Wie erstmals von Kautsky unter Verwendung von Trypaflavin als Sensibilisator gezeigt wurde, kann Singulett-Sauerstoff jedoch in einfacher Weise auf photochemischem Weg erzeugt werden (Kautsky 1931). Der von Kautsky vorgeschlagene Mechanismus für einen fluoreszierenden Sensibilisator ist in Schema 2.1.1 wiedergegeben.



**Reaktionsschema 2.1.1:** Photosensibilisierung von Singulett-Sauerstoff nach Kautsky

Im ersten Schritt gelangt das Sensibilisatormolekül durch Absorption eines Lichtquants in den ersten angeregten Singulettzustand  $^1\text{Sens}_1$ . In Gegenwart von Sauerstoff wird  $^1\text{Sens}_1$  durch Sauerstoff deaktiviert, wobei entsprechend des Reaktionsschrittes 2 durch stoßinduzierte Interkombination das Sensibilisatormolekül in den ersten angeregten Triplettzustand  $^3\text{Sens}_1$  überführt wird. Im dritten Schritt erfolgt eine spinerlaubte Triplett-Triplett-Energieübertragung unter Bildung von  $^1\text{Sens}_0$  und Singulett-Sauerstoff. Voraussetzung für eine erfolgreiche Energieübertragung ist, daß die Energie von  $^3\text{Sens}_1$  gleich oder größer als die Anregungsenergie von Sauerstoff im  $^1\Delta_g$ -Zustand ist.

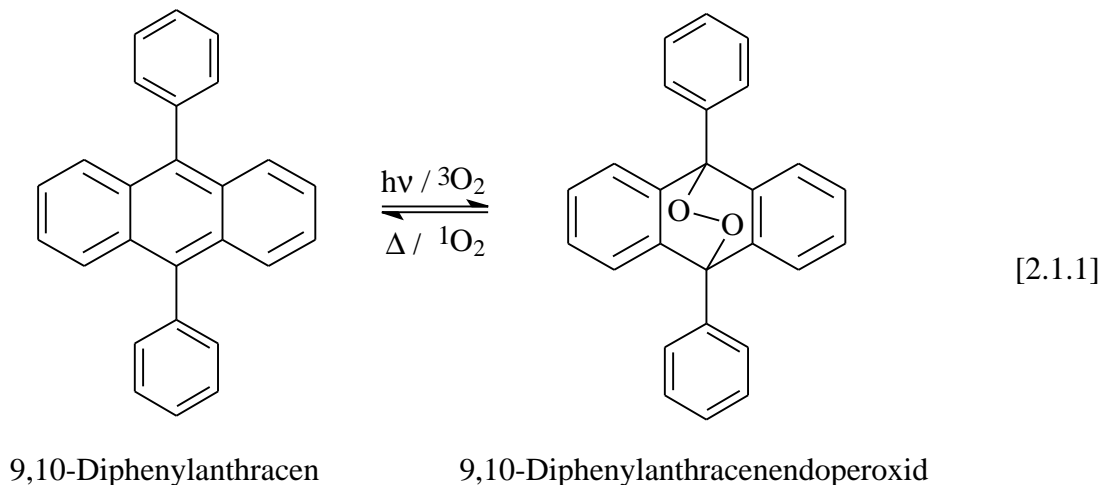
Ist bei einem Sensibilisator nicht nur die Energiedifferenz zwischen dem Triplett-1-Zustand und dem Singulettgrundzustand sondern auch die Energiedifferenz zwischen dem Singulett-1-Zustand und dem zugehörigen Triplett-1-Zustand gleich oder größer als die Anregungsenergie von  $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ , dann wird auch bei der Sauerstofflöschung von  $^1\text{Sens}_1$  in einem spinerlaubten Energieübertragungsprozeß entsprechend dem Reaktionsschritt 4 Singulett-Sauerstoff erzeugt.



Dies wurde erstmals von Brauer am Beispiel des Rubrens nachgewiesen (Brauer 1975). Besitzt darüber hinaus ein Sensibilisator einen Triplett-1-Zustand, dessen Energie gleich oder größer ist als die Anregungsenergie von Sauerstoff im  ${}^1\Sigma_g$ -Zustand, dann wird auch  ${}^1\text{O}_2({}^1\Sigma_g)$  gebildet, wie kürzlich von Schmidt gefunden wurde (Schmidt 1993).

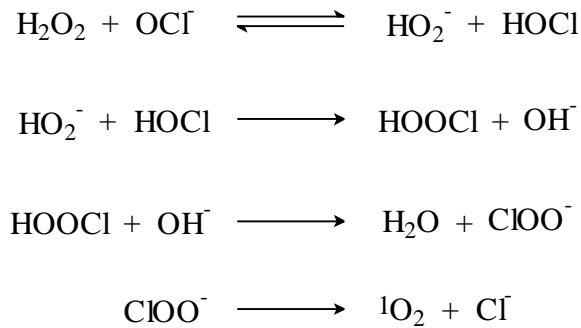
### 2.1.3 Thermische Erzeugung von Singulett-sauerstoff

Das bereits in Kapitel 2.1.2 erwähnte 9,10-Diphenylanthracenendoperoxid kann bei höheren Temperaturen unter Ausstrahlung von Chemilumineszenz fast quantitativ wieder in das 9,10-Diphenylanthracen und elementaren Sauerstoff zurückreagieren. Hierbei handelt es sich um chemisch erzeugten Singulett-sauerstoff. Diese Reaktion stellt somit eine Quelle zur Erzeugung von Singulett-sauerstoff dar.



Allgemein gilt, daß Substanzen mit der vereinfachten Formel  $\text{AO}_2$ , die Sauerstoff in Form einer Peroxogruppe (O-O Gruppe) enthalten, unter bestimmten Bedingungen diesen Sauerstoff im angeregten Singulettzustand wieder abgeben können. Nach dem Spinerhaltungssatz muß auch das gebildete Substratmolekül (A) im Singulettzustand entstehen (Schmidt 1980).

Die wohl bekannteste thermische Erzeugung von Singulett-sauerstoff ist die Reaktion von Wasserstoffperoxid ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) mit Hypochlorit ( $\text{OCl}^-$ ). Der Ablauf läßt sich durch folgendes Schema veranschaulichen:



**Reaktionsschema 2.1.2:** Thermische Erzeugung von Singulett-Sauerstoff durch die Reaktion von Wasserstoffperoxid mit Hypochlorid

Cahill und Taube konnten durch Isotopenmarkierung ( $^{18}\text{O}$ ) zeigen, daß die O-O-Bindung des  $\text{H}_2\text{O}_2$  bis zum Produkt erhalten bleibt. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt des oben angegebenen Reaktionsschemas 2.1.2 ist die letzte Teilreaktion, also der Zerfall des Peroxohypochloridanions ( $\text{ClOO}^-$ ) in  $\text{Cl}^-$  und  ${}^1\text{O}_2$  (Cahill 1952). Kahn und Kasha postulierten auf Grund ihrer Beobachtungen, daß der gebildete Sauerstoff primär als  ${}^1\Delta_g$  gebildet wird (Khan 1970).

Eine ähnliche Reaktion findet statt, wenn man anstelle von Hypochlorid direkt Chlor in eine alkalische Wasserstoffperoxidlösung einleitet, oder auch Brom mit alkalischem  $\text{H}_2\text{O}_2$  umsetzt. Dabei entsteht zuerst Hypochlorid bzw. Hypobromid, welches analog zu dem obigen Mechanismus reagiert (Böhme 1991).

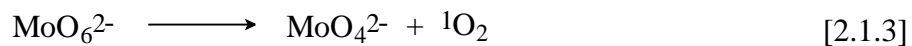
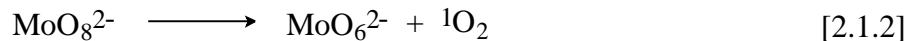
Eine weitere Reaktion, die zur Bildung von Singulett-Sauerstoff führen sollte, ist die Disproportionierung von Wasserstoffperoxid selbst. Bei dieser Reaktion sollten Wasser und Singulett-Sauerstoff nach folgender Reaktionsgleichung gebildet werden:



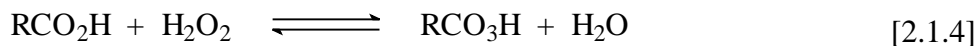
Die Reaktion ist thermodynamisch und spinerlaubt, zeigt allerdings eine starke kinetische Hemmung und läuft bei Raumtemperatur bei einem pH Wert von 11 nur mit einer Geschwindigkeitskonstanten von  $k < 5 \cdot 10^{-7} \text{ (mol/l)}^{-1} \text{ s}^{-1}$  vermutlich nach einer Reaktion zweiter Ordnung ab (Evans 1985 b). Als Singulett-Sauerstoffquelle ist Wasserstoffperoxid ohne weiteres also nicht geeignet. Allerdings kann diese Reaktion durch Zugabe von geeigneten Katalysatoren beschleunigt werden (Aubry 1985). Hierzu zählen zum Beispiel:

- Hydroxide der Erdalkalimetalle Ca, Sr, Ba
- Oxide der Lanthanoide und Actinoide
- Übergangsmetalloxide der Gruppen 3A, 4A, 5A und 6A in  $d^0$ -Konfiguration außer Niob
- oxidierende Substanzen (z.B.  $\text{ClO}^-$ ,  $\text{Au}^{3+}$ )

Die Katalyse des Wasserstoffperoxids mit Hilfe des Molybdat-Ion ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ) in alkalischer Lösung wurde als erläuterndes Beispiel herausgegriffen, da diese Reaktion bereits eingehender untersucht wurde (Aubry 1985, Aubry 1988, Aubry 1989, Böhme 1991). Intermediär entstehen in Abhängigkeit der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration sowohl das Diperoxoion  $\text{MoO}_6^{2-}$  wie auch das Tetraperoxoion  $\text{MoO}_8^{2-}$ , welche unter Freisetzung von  $^1\text{O}_2$  zerfallen (Böhme 1992).



Auch der heterolytische Zerfall von organischen und anorganischen Peroxosäuren kann als effektive Singulett-Sauerstoffquelle dienen. Peroxosäuren können als Zwischen- oder Hauptprodukte entstehen, wenn zum Beispiel ein Säurechlorid mit Wasserstoffperoxid reagiert oder Peroxide hydrolysiert werden. Sie entstehen auch als Gleichgewichtsperoxosäuren bei der Umsetzung der Muttersäure mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  nach folgender Reaktionsgleichung [2.1.4] (Swern 1970):



Peroxosäuren sind allerdings nicht stabil und zerfallen in Lösung nach einem ionischen oder radikalischen Mechanismus unter Bildung von Sauerstoff. Welcher Mechanismus der dominante ist, hängt vom Rest R vor allem aber von den äußeren Bedingungen ab, da schon geringe Spuren von Metallionen den radikalischen Zerfall induzieren können (Ball 1958). Durch Zugabe eines Komplexbildners wie z.B. Ethylendiamintetraacetat (EDTA) kann der radikalische Zerfall unterbunden und nur der ionische beobachtet werden (Ball 1956). Letzterer folgt einem Zeitgesetz zweiter Ordnung.

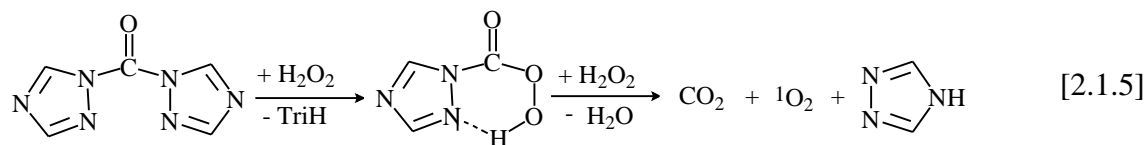
$$v = k_2 [\text{RCO}_3^-][\text{RCO}_3\text{H}]$$

**Gleichung 2.1.1**

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist vom pH-Wert abhängig und am höchsten, wenn der pH-Wert dem  $\text{pK}_\text{S}$ -Wert der Säure entspricht, die Peroxosäure also zu 50% dissoziiert vorliegt (Goodman 1962). Unterdrückt man zudem den radikalischen Zerfall, so kann der gebildete Singulett-Sauerstoff in annähernd quantitativer Ausbeute erhalten werden (Evans 1985 a, Böhme 1991).

Auch die Umsetzung des 1,1'-Carbonyl-di-(1,2,4)-triazols (CDT) mit Wasserstoffperoxid führt über den thermischen Zerfall der intermediär gebildeten (1,2,4)-Triazol-N-peroxocarbonsäure zur Bildung des Singulett-Sauerstoffs in sehr hohen Ausbeuten (Rebek 1979). Dieses System wurde 20 Jahre später eingehender von Bender untersucht (Bender 1999). Die Umsetzung erfolgt nach folgender Reaktionsgleichung [2.1.5]:





Hierbei lagert sich das Wasserstoffperoxid im ersten Schritt an den Carbonylkohlenstoff und bildet die (1,2,4)-Triazol-N-peroxocarbonsäure. Diese kann im zweiten Schritt mit Wasserstoffperoxid zu Singulett-Sauerstoff weiterreagieren.

## 2.1.4 Nachweis von Singulett-Sauerstoff

### 2.1.4.1 Indirekte Nachweismethode mit Singulett-Sauerstoff-Akzeptoren

Der Nachweis von Singulett-Sauerstoff ist keine leichte Aufgabe, da es sich vor allem in wässriger Lösung um eine kurzlebige Spezies ( $\tau_{\Delta} = 3,1 \mu\text{s}$  (Egorov 1989)) mit einer Geschwindigkeitskonstanten der Phosphoreszenz von  $k_p = 0,21 \text{ s}^{-1}$  (Schmidt 1999, siehe Kapitel 2.1.4.2)) handelt. Singulett-Sauerstoff wird klassisch indirekt durch eine Reaktion mit einem Akzeptor nachgewiesen, welcher möglichst spezifisch mit Singulett-Sauerstoff reagiert und nicht durch Triplett-Sauerstoff oder andere Oxidationsmittel oxidiert wird. Verfolgt wird hierbei entweder die Bildung des Produktes oder die Abnahme des Eduktes.

Als gute  ${}^1\text{O}_2$ -Akzeptoren können zum Beispiel diverse Heterocyclen speziell Fünfringe wie Furan-, Thiophen-, Pyrrol-, Oxazol-, Thiazol-, und Imidazolderivate verwendet werden. Diese gehen mit Singulett-Sauerstoff eine 1,4-Cycloaddition zum jeweiligen Endoperoxid ein. Allerdings fand Boyer 1975 heraus, daß zum Beispiel 1,3-Diphenylisobenzofuran mit unterschiedlichen Peroxocarbonsäuren zu genau den gleichen Produkten abreagiert wie mit dem in einem Kontrollexperiment verwendeten Singulett-Sauerstoff (Boyer 1975). Man kann also bei diesen Abfangexperimenten nicht eindeutig auf eine Reaktion mit  ${}^1\text{O}_2$  schließen, da auch eine Reaktion der Peroxosäuren mit den Akzeptoren denkbar ist.

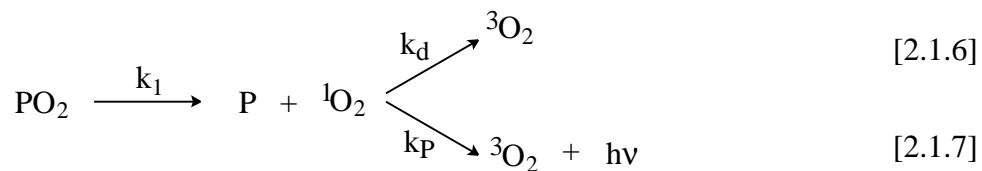
Auch polykondensierte aromatische Kohlenwasserstoffe, wie das bereits weiter oben erwähnte 9,10-Diphenylanthracen eignen sich hervorragend als  ${}^1\text{O}_2$ -Akzeptoren und bilden die sogenannten Endoperoxide. Viele Kohlenwasserstoffe sind allerdings nicht wasserlöslich und führen somit bei Umsetzungen mit wässrigen Wasserstoffperoxidlösungen zu Problemen. Durch geeignete Substituenten an den Kohlenwasserstoffen können sich diese auch in Wasser lösen. Aubry benutzte 1985 zum Beispiel Tetrakalium-rubren-2,3,8,9-tetracarboxylat, um beim katalysierten Zerfall des Wasserstoffperoxids durch unterschiedliche anorganische Verbindungen die gebildete Menge an Singulett-Sauerstoff zu bestimmen (Aubry 1985). Evans und Upton hingegen verwendeten für ihre Untersuchungen des Peroxosäurezerfalls das Cäsiumsalz des Anthracen-9,10-bis(ethansulfonat) zur  ${}^1\text{O}_2$ -Bestimmung und konnten feststellen, daß der Sauerstoff quantitativ im ersten angeregten Zustand entsteht (Evans 1985 a).

### 2.1.4.2 Direkte Nachweismethode mit Hilfe der Singulett-Sauerstoff-Phosphoreszenzemission

Bei allen diesen bisher angesprochenen Nachweisreaktionen besteht jedoch die Möglichkeit, daß auch andere intermediär gebildete Peroxokomplexe und nicht ausschließlich der Singulett-Sauerstoff mit dem Akzeptor zur Bildung des entsprechenden Endperoxids führen. Durch die Messung der Phosphoreszenzemission bei 1270 nm kann jedoch zweifelsfrei und eindeutig die Bildung des Singulett-Sauerstoffs bei einer chemischen oder photochemischen Reaktion bewiesen werden. Diese direkte Nachweismethode wurde von Böhme für das System  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{MoO}_4^{2-}$  und den thermische Zerfall von Peroxocarbonsäuren angewendet (Böhme 1991). Seine Ergebnisse zeigten eine hervorragende Übereinstimmung mit den zum Teil schon bekannten kinetischen Daten und lieferten den Beweis, daß es sich um eine gute Methode handelt, um Reaktionsmechanismen aufzuklären, sofern der entstehende Sauerstoff im  $^1\Delta_g$ -Zustand gebildet wird.

Die direkte Nachweismethode arbeitet nach folgendem Prinzip:

Der aus einer Peroxoverbindung ( $\text{PO}_2$ ) in Lösung mit der Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  gebildete Singulett-Sauerstoff kann einerseits durch Phosphoreszenz mit der Geschwindigkeitskonstanten  $k_p$  und andererseits strahlungslos durch das Lösungsmittel mit der Geschwindigkeitskonstanten  $k_d$  deaktiviert werden.



Für die zeitliche Änderung der  ${}^1\text{O}_2$ -Konzentration gilt demnach mit  $k_q = k_d + k_p$ :

$$\frac{d[{}^1\text{O}_2]}{dt} = k_1[\text{PO}_2] - k_q[{}^1\text{O}_2]. \quad \text{Gleichung 2.1.2}$$

Wendet man nun das Stationaritätsprinzip an, geht man also davon aus, daß der Verbrauch der Zwischenprodukte genauso schnell erfolgt wie deren Bildung, so ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$\frac{d[{}^1\text{O}_2]}{dt} = k_1[\text{PO}_2] - k_q[{}^1\text{O}_2] = 0 \quad \text{Gleichung 2.1.3}$$

$$\Rightarrow k_1[\text{PO}_2] = k_q[{}^1\text{O}_2]. \quad \text{Gleichung 2.1.4}$$

Für die stationäre Konzentration an  ${}^1\text{O}_2$  erhält man somit:

$$[{}^1\text{O}_2]_s = k_1 [\text{PO}_2] \cdot \frac{1}{k_q} = k_1 [\text{PO}_2] \cdot \tau_\Delta = v_{\text{O}_2} \cdot \tau_\Delta. \quad \text{Gleichung 2.1.5}$$

Die stationäre  ${}^1\text{O}_2$ -Konzentration ist also gleich dem Produkt aus Bildungsgeschwindigkeit  $v_{\text{O}_2}$  und der Lebensdauer  $\tau_\Delta$  von Singulett-Sauerstoff. Für die stark vom Lösungsmittel abhängige Lebensdauer  $\tau_\Delta$  von Singulett-Sauerstoff ergibt sich folgende Gleichung:

$$\tau_\Delta = \frac{1}{k_d + k_p} = \frac{1}{k_q}. \quad \text{Gleichung 2.1.6}$$

Die äußerst schwache Phosphoreszenz von Singulett-Sauerstoff bei 1270 nm kann mit Hilfe sehr empfindlicher Germaniumdioden direkt gemessen werden. Das vom Detektor registrierte  ${}^1\text{O}_2$ -Signal ist dabei der Phosphoreszenzintensität  $I_P$  direkt proportional. Unter Berücksichtigung der strahlenden Desaktivierung von  ${}^1\text{O}_2$  mit der Geschwindigkeitskonstanten  $k_p$ , die in Wasser zum Beispiel einen Wert von  $0,21 \text{ s}^{-1}$  annimmt (Schmidt 1999), kann für die Beziehung zwischen stationärer Singulett-Sauerstoffkonzentration  $[{}^1\text{O}_2]_s$  und der Phosphoreszenzintensität  $I_P$  folgender mathematischer Zusammenhang angegeben werden:

$$I_P = a \cdot k_p \cdot [{}^1\text{O}_2]_s. \quad \text{Gleichung 2.1.7}$$

Hierbei ist  $a$  eine apparative Konstante<sup>#</sup> (siehe Kapitel 3.4.2), die sich aus der Geometrie der verwendeten Optik und den Reflexionsverlusten an den optischen Bauteilen ergibt. Setzt man nun Gleichung 2.1.5 in Gleichung 2.1.7 ein, erhält man einen äußerst wichtigen Zusammenhang zwischen der beobachtbaren Phosphoreszenzintensität  $I_P$  und der  ${}^1\text{O}_2$ -Bildungsgeschwindigkeit:

$$I_P = a \cdot k_p \cdot \tau_\Delta \cdot v_{\text{O}_2}. \quad \text{Gleichung 2.1.8}$$

Die vom Detektor empfangene Signalintensität  $I_P$  ist also der  ${}^1\text{O}_2$ -Bildungsgeschwindigkeit  $v_{\text{O}_2}$  direkt proportional.

Die Konstanten  $a$ ,  $k_p$  und  $\tau_\Delta$  können auch zu einer gemeinsamen Konstante  $c$  zusammengefaßt werden:

$$c = a \cdot k_p \cdot \tau_\Delta. \quad \text{Gleichung 2.1.9}$$

Neben Aussagen über die Bildungsgeschwindigkeit von Singulett-Sauerstoff können aus der Messung der Phosphoreszenzemission auch Aussagen über die Menge des gebildeten Singulett-Sauerstoffs gemacht werden. Die Gleichung 2.1.8 läßt sich auch wie folgt darstellen:

---

<sup>#</sup> Die Apparatekonstante der in der vorliegenden Arbeit verwendete Apparatur hat einen Wert von  $a = (1,0 \pm 0,1) \cdot 10^8 \text{ V} \cdot (\text{mol/l})^{-1} \cdot \text{s}$ .

$$I_P = a \cdot k_p \cdot \tau_\Delta \cdot \frac{d[{}^1\text{O}_2]}{dt} \quad \text{Gleichung 2.1.10}$$

und nach Umformung und Integration erhält man:

$$[{}^1\text{O}_2](t) = \frac{1}{a \cdot k_p \cdot \tau_\Delta} \cdot \int I_P(t) = \frac{n({}^1\text{O}_2)(t)}{V}. \quad \text{Gleichung 2.1.11}$$

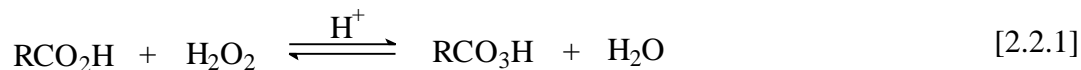
Ist die Apparatekonstante  $a$ , die Geschwindigkeitskonstante der Phosphoreszenz  $k_p$  und die Singulett-Sauerstofflebensdauer  $\tau_\Delta$  im jeweiligen Lösungsmittel bekannt, ist also die Konstante  $C$  bekannt, so kann durch Integration der gemessenen Phosphoreszenzintensität ( $I_P$ )- Zeit ( $t$ )- Kurve in den Grenzen von  $t = 0$  s bis zu einem bestimmten Zeitpunkt  $t$  die gebildete Konzentration an Singulett-Sauerstoff zum Zeitpunkt  $t$  bestimmt werden. Ausführlichere Erläuterungen zur Bestimmung der Singulett-Sauerstoffmenge wurden bereits von Lange und Bender gemacht (Lange 1997, Bender 2000).

## 2.2 Die Peroxosäuren

### 2.2.1 Die Herstellung von Peroxosäuren

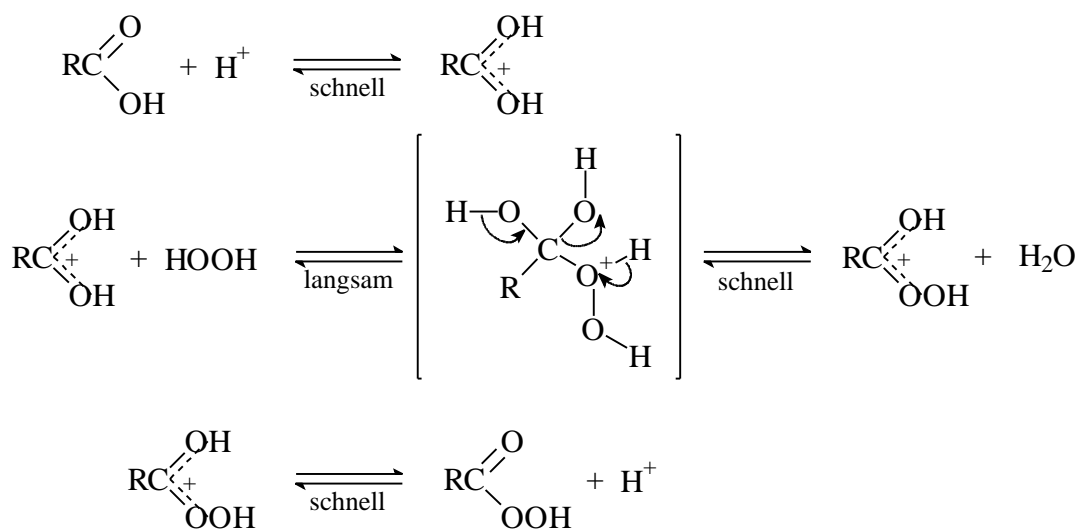
Wie bereits in Kapitel 1 erwähnt, gibt es eine große Anzahl von Methoden Peroxosäuren herzustellen. Einige gelten generell, wohingegen andere Wege nur spezifisch für eine bestimmte Peroxosäure anwendbar sind. Eines der wichtigsten Herstellungsverfahren, das in der Einleitung noch nicht genannt wurde, ist die säurekatalysierte Gleichgewichtsreaktion.

Diese direkte säurekatalysierte Gleichgewichtsreaktion von 30 bis 98 %igem Wasserstoffperoxid mit Carboxylsäure ist der beste und allgemeinste Weg, um aliphatische Peroxosäuren herzustellen. Wegen der Gleichgewichtsreaktion wird diese Säure auch "Gleichgewichtsperoxosäure" genannt. Ursprünglich wurde diese Herstellungsmethode von D'Ans und Mitarbeitern für kurzkettige, wasserlösliche Peroxosäuren entwickelt (D'Ans 1912).



Von Silbert und Mitarbeitern wurde sie weiterentwickelt. Diese verwendeten statt Schwefelsäure Methansulfonsäure und ermöglichten somit auch die Oxidation von Peroxobenzoesäure, p-t-Butylperoxobenzoesäure, p-Nitroperoxobenzoesäure, o-Nitroperoxobenzoesäure und p-Cyanoperoxobenzoesäure in guten Ausbeuten, ohne daß der Benzolring angegriffen wurde (Silbert 1962).

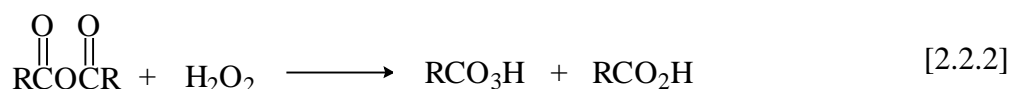
Die Sauerstoff-Sauerstoff-Bindung kommt dabei ausschließlich aus dem Wasserstoffperoxid, wie Isotopenmarkierungsexperimente zeigten. Für diese Reaktion wurde folgendes nach einem A<sub>Ac</sub>2-Typ verlaufendes Reaktionsschema vorgeschlagen (Swern 1970, Curci 1992).



**Reaktionsschema 2.2.1:** Reaktionsmechanismus für die säurekatalysierte Bildung der „Gleichgewichtsperoxosäure“ nach dem A<sub>Ac</sub>2-Typ

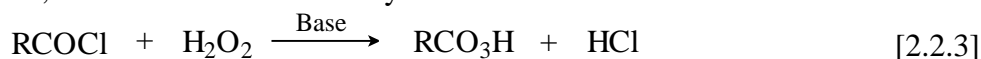
Es handelt sich also um eine säurekatalysierte (acid = A) Reaktion 2. Ordnung (2), die über ein tetraedrisches Zwischenprodukt unter Acyl-Sauerstoff-Spaltung (Ac) zur Peroxosäure abläuft. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist hierbei die zweite Gleichgewichtsreaktion also der Angriff des Wasserstoffperoxids an die protonierte Muttersäure. Handelt es sich bei R um einen sperrigen Substituenten, wird die Geschwindigkeit der Reaktion etwas verlangsamt.

Eine Möglichkeit, um wasserfreie Lösungen von Peroxosäure herzustellen, ist die Perhydrolyse, also die Reaktion mit Wasserstoffperoxid, eines Säureanhydrids.



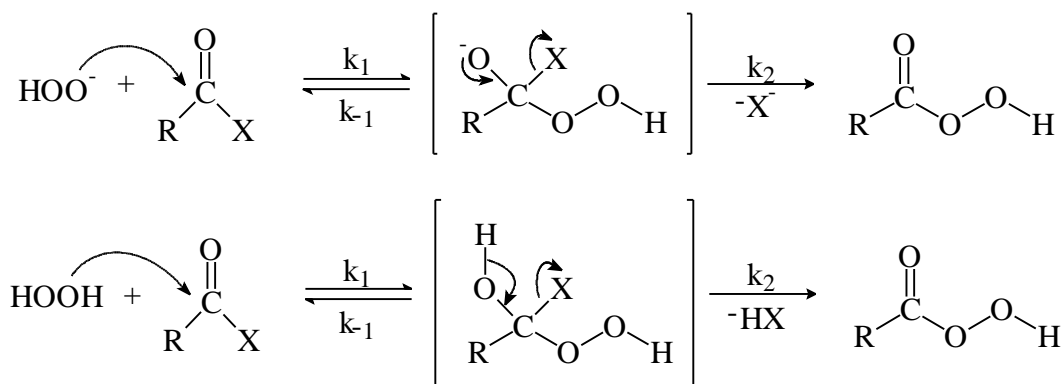
Allerdings sind in der aliphatischen Serie nur die kurzkettigen Anhydride mit einer Kettenlänge von zwei bis vier Kohlenstoffatomen sofort erhältlich. Zudem kann die entstandene Peroxosäure mit dem Anhydrid zum Diacylperoxid weiterreagieren, wodurch die Ausbeute an Peroxosäure verringert wird. Außerdem wird nur die Hälfte des Anhydrids als Peroxosäure freigesetzt und limitiert die Ausbeute bezogen auf das Anhydrid auf 50 % (Swern 1970).

Die Reaktion des Säurechlorids mit Wasserstoffperoxid im Basischen gehört mit zu den ältesten Reaktionen, um eine Peroxosäure zu synthetisieren.



Allerdings ist diese Methode oft besser geeignet, um aliphatische Diacylperoxide herzustellen, als die gewünschte Peroxosäure. Verwendet man hingegen aromatische Acylchloride, so ist diese Methode effizienter als viele andere Methoden. Sie hat weiterhin den Vorteil, daß der aromatische Ring nicht angegriffen wird, sofern dieser keine elektronenschiebende Gruppen enthält.

Die Bildung der Peroxosäure erfolgt nach einem sogenannten  $B_{Ac}2$  Mechanismus. Das bedeutet, daß es sich um eine basenkatalysierte (B) Reaktion 2. Ordnung (2) handelt, bei der ein Acylrest (Ac) abgespalten wird.



**Reaktionsschema 2.2.2:** Nucleophile Reaktion am Carbonylkohlenstoff durch Wasserstoffperoxid

Für die  $B_{Ac2}$  Reaktion gilt allgemein, daß der erste Schritt ( $k_1$ ) geschwindigkeitsbestimmend ist, wenn die Abgangsgruppe  $X^-$  (bzw.  $\text{HX}$ ) weniger basisch ist als die Eintrittsgruppe  $\text{HOO}^-$  (bzw.  $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Umgekehrt bedeutet dies, daß die zweite Reaktion ( $k_2$ ) geschwindigkeitsbestimmend wird, wenn die Abgangsgruppe basischer ist als das Nucleophil. Bei gleicher Basizität ist die Reaktion nicht mehr nur durch einen der beiden Schritte bestimmt, sondern beide Reaktionsschritte nehmen auf die Reaktionsgeschwindigkeit Einfluß.

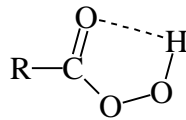
Es gibt weitere Verbindungen, die im Neutralen mit Wasserstoffperoxid unter Bildung von Peroxosäuren reagieren. Dazu gehören unter anderem bestimmte Diester der Kohlensäure und 1-N-Derivate des Imidazols und Triazols. Eingehender untersucht wurde insbesondere die Bildung der (1,2,4)-Triazol-N-Peroxocarbonsäure aus 1,1'-Carbonyl-di-(1,2,4)-Triazol (CDT) und Wasserstoffperoxid von Rebek und Bender (Rebek 1979, Bender 1999, Bender 2000 b) (siehe Reaktionsgleichung 2.1.5, Seite 11).

### 2.2.2 Eigenschaften von Peroxosäuren

Ein Grund, warum die Peroxosäuren oft nur als Zwischenprodukte in den Reaktionen in Erscheinung treten, ist die geringe Stabilität dieser Verbindungsklasse. Allgemein kann man sagen, daß die Stabilität von Peroxosäuren bei aliphatischen Verbindungen mit zunehmender Kettenlänge ebenfalls zunimmt. In neutraler wäßriger Lösung sind diese Substanzen bis auf Peroxoameisensäure relativ stabil, in der Gegenwart einer starken Säure allerdings hydrolysieren sie sehr schnell und bilden nach der ersten Reaktionsgleichung ein Gleichgewicht mit Muttersäure und Wasserstoffperoxid. Auch in Anwesenheit einer starken Base kommt es zu einer schnellen Hydrolyse. Allerdings spielt hierbei zusätzlich die Zersetzung und der damit verbundene Verlust an aktivem Sauerstoff eine große Rolle.

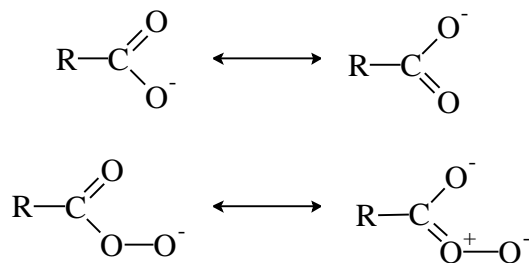
Aromatische Peroxosäuren sind vergleichsweise stabil, aber auch sie zersetzen sich in alkalischer Lösung. Die Stabilität aller Peroxoverbindungen nimmt mit größerer Reinheit zu.

Peroxoessigsäure ist eine um etwa den Faktor 3000 schwächere Säure als die Essigsäure. Die  $pK_S$ -Werte dieser beiden Verbindungen liegen bei 20 °C bei 8,2 für die Peroxosäure und 4,74 für die Muttersäure. Allgemein kann man feststellen, daß die Peroxosäure einen um ca. 4  $pK_S$ -Einheiten höheren Wert aufweist als die zugehörige Muttersäure. Für dieses Phänomen gibt es zwei mögliche Erklärungen (Swern 1970). Eine Möglichkeit ist, daß die Peroxosäure eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung wie in Abbildung 2.2.1 ausbildet.



**Abb. 2.2.1:** Intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung zur Stabilisierung des neutralen Moleküls im Vergleich zum Anion

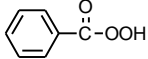
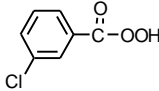
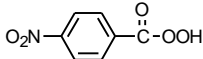
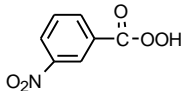
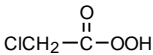
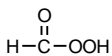
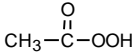
Die andere Erklärung ist, daß das Carbonsäureanion im Vergleich zum Peroxosäureanion durch Resonanz stärker stabilisiert ist und somit die Muttersäure relativ stark wird.



**Abb. 2.2.2:** Resonanzstabilisierung des Carbonsäureanions im Vergleich zum Peroxosäureanion

Einige  $pK_S$ -Werte von Peroxosäuren sind in der nachfolgenden Tabelle 2.2.1 angegeben (Curci 1992). Dabei ist anzumerken, daß elektronenziehende Gruppen am Benzolring den  $pK_S$ -Wert verringern und elektronendonoren Gruppen zu einem höheren  $pK_S$ -Wert führen. Die Werte der aliphatischen Peroxosäuren liegen in der gleichen Größenordnung wie die aromatischen. In Klammern stehen die  $pK_S$ -Werte der jeweiligen Muttersäure.

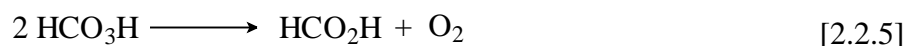
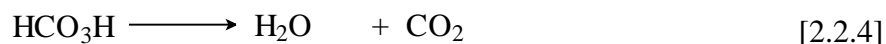


Verbindung	pK <sub>S</sub> (Muttersäure)
 Peroxobenzoessäure	7,64 (4,20 <sup>a</sup> )
 m-Chlorperoxobenzoessäure	7,53 (3,83 <sup>a</sup> )
 p-Nitroperoxobenzoessäure	7,14 (3,43 <sup>a</sup> )
 m-Nitroperoxobenzoessäure	7,23 (3,45 <sup>a</sup> )
 Monochlorperoxyessigsäure	7,2 (2,86 <sup>a</sup> )
 Peroxyameisensäure	7,1 (3,6)
 Peroxyessigsäure	8,2 (4,74)

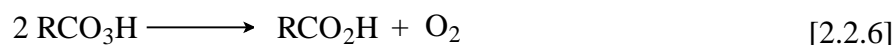
**Tabelle 2.2.1:** pK<sub>S</sub>-Werte einiger Peroxosäuren (Curci 1992); <sup>a</sup> (Sykes 1988)

### 2.2.3 Thermischer Zerfall der Peroxosäuren

Die einfachste Peroxosäure ist die Peroxyameisensäure. Sie ist sehr instabil und zerfällt in Lösung zu Wasser und Kohlendioxid oder, wenn zwei Peroxosäuremoleküle beteiligt sind, zur Ameisensäure und Sauerstoff nach den folgenden Reaktionsgleichungen.



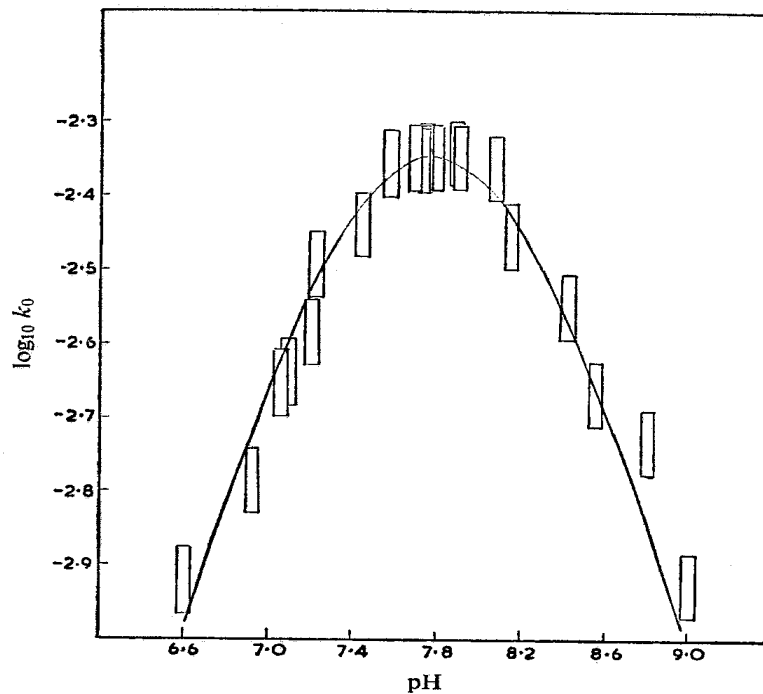
Die eigentliche Zersetzung der Peroxosäuren erfolgt jedoch nach der allgemein formulierten Gleichung [2.2.5]:



In Lösung zerfallen sie nach einer Reaktion zweiter Ordnung, wenn der radikalische Zerfall in Anwesenheit von Komplexbildnern unterdrückt wird. Zahlreiche Untersuchungen an unterschiedlichen Peroxosäuren wie zum Beispiel Peroxobenzoesäure (Goodman 1962), Peroxoessigsäure und Monochlorperoxoessigsäure (Koubek 1963) konnten zeigen, daß diese Säuren nach dem folgenden allgemeinen Geschwindigkeitsgesetz 2.2.1 zerfallen:

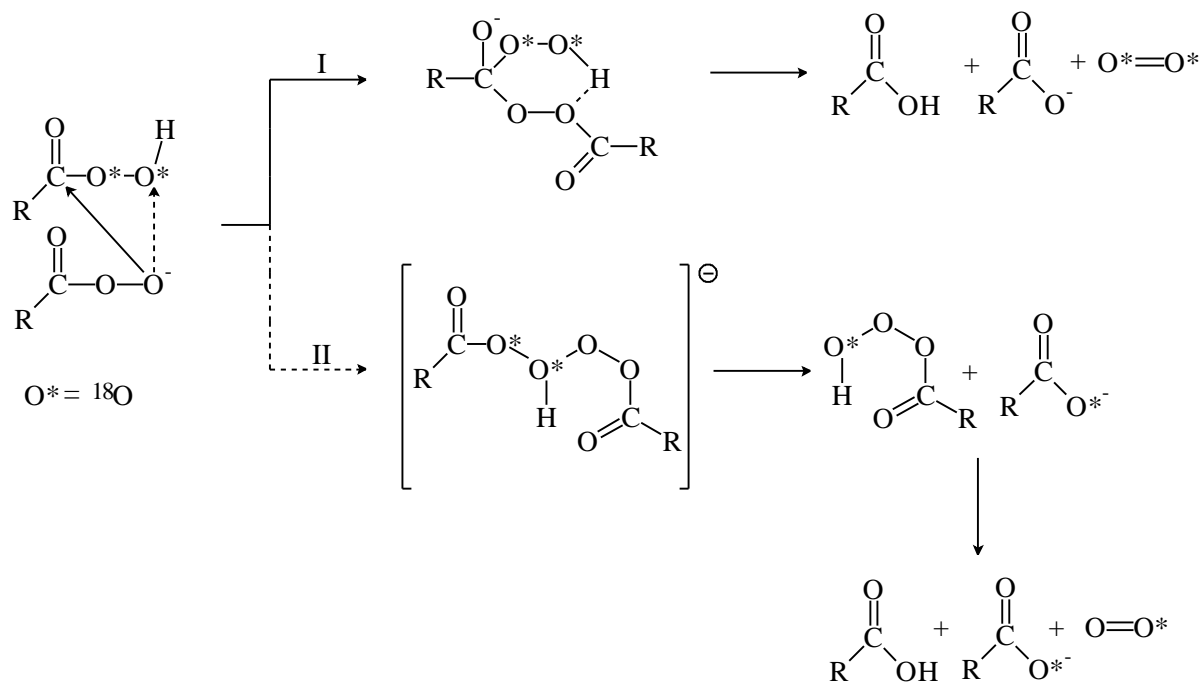
$$v = k_2 [\text{RCO}_3\text{H}][\text{RCO}_3^-] \quad \text{Gleichung 2.2.1}$$

Die größte gemessene Geschwindigkeitskonstante ( $k_0 = 2 \cdot k_2 \cdot \text{pHF}$ , *vide infra*) erhält man, wenn 50 % der Peroxosäure dissoziiert sind, wenn also der pH Wert dem  $\text{pK}_S$ -Wert der jeweiligen Peroxosäure entspricht. Für Peroxoessigsäure entspricht dies einem pH-Wert von 8,2 und für die in Abbildung 2.2.3 gezeigte Peroxobenzoesäure einem pH-Wert von 7,6.



**Abb. 2.2.3:** pH Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante des thermischen Zerfalls der Peroxobenzoesäure (Goodman 1962)

Für den ionischen Zerfall der Peroxosäuren werden in wäßriger Lösung zwei Reaktionsmechanismen diskutiert, die sich durch den Ort des nucleophilen Angriffs unterscheiden. Bei dem Mechanismus I erfolgt der Angriff des Peroxosäureanions auf das Kohlenstoffatom der undissoziierten Peroxosäure. Der zweite Mechanismus zeichnet sich durch den Angriff des Anions auf das außenstehende peroxidische Sauerstoffatom aus. Beide Mechanismen wurden bereits in der Literatur diskutiert (Ball 1956, Ball 1967, Edwards 1968).



**Reaktionsschema 2.2.3:** Reaktionsmechanismen des thermischen Zerfalls von Peroxosäuren über

- I) den Angriff des Peroxosäureanions an das Kohlenstoffatom der undissoziierten Peroxosäure;  
 II) den Angriff des Peroxosäureanions an den terminalen Sauerstoff der Peroxogruppe der undissoziierten Peroxosäure

Man hoffte mittels Isotopenmarkierungsexperimenten, Klarheit über den tatsächlichen Mechanismus zu erhalten. Es wurden jedoch je nach Peroxosäure beide Wege gefunden. Wenn nur der Mechanismus I zum tragen kommt, sollte der gesamte frei werdende Sauerstoff markiert sein. Das Sauerstoffmolekül enthält also zwei Sauerstoffmoleküle des Isotops  ${}^{18}O$ . Beim zweiten Mechanismus II hingegen ist nur das eine Sauerstoffatom des Moleküls markiert. In der nachfolgenden Tabelle 2.2.2 sind einige Ergebnisse der Markierungsexperimente zusammengefaßt.

Peroxosäure	*O*O-Bildung [%] nach Mechanismus I	*OO-Bildung [%] nach Mechanismus II	Literatur
Caro'sche Säure	9	91	Koubek 1964
Peroxoessigsäure	83	17	Koubek 1963
Monoperoxophthalsäure	26	74	Ball 1967
Peroxiopivalinsäure	24	76	Koubek 1968

**Tabelle 2.2.2:** Ergebnisse der Isotopenmarkierungsexperimente

Aufgrund der sterischen Hinderung läuft der thermische Zerfall der Peroxobenzoesäure und der am Benzolring substituierten Derivate vermutlich hauptsächlich über den Mechanismus II ab. Auch bei dem Zerfall der Caro'schen Säure beobachtet man bevorzugt Mechanismus II. Die thermische Zersetzung der Peroxoessigsäure erfolgt hingegen zu 83 % über den Mechanismus I. Anhand der Ergebnisse der Markierungsexperimente kann man jedoch annehmen, daß beide Mechanismen nebeneinander ablaufen (Ball 1967). Der Zerfall der Peroxosäuren läuft über zwei konkurrierende Wege mit identischen Geschwindigkeitsgesetzen aber unterschiedlichen Übergangszuständen ab. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist hierbei der Angriff des Peroxosäureanions auf die undissoziierte Peroxosäure (Goodman 1962). Das entsprechende Geschwindigkeitsgesetz wurde bereits von Goodman entwickelt und später von Böhme für die direkte Meßmethode der Singulett-Sauerstoffphosphoreszenz weiterentwickelt (Goodman 1962, Böhme 1991). Es wird an dieser Stelle gekürzt aufgezeigt.

Zuerst werden einige allgemein gültige Gleichungen aufgestellt. Die Gesamtkonzentration an Peroxosäure  $[\text{RCO}_3\text{H}]_g$  läßt sich durch die folgende Gleichung 2.2.2 ausdrücken:

$$[\text{RCO}_3\text{H}]_g = [\text{RCO}_3\text{H}] + [\text{RCO}_3^-]. \quad \text{Gleichung 2.2.2}$$

Die Dissoziationskonstante einer Peroxosäure läßt sich in wäßriger Lösung durch Gleichung 2.2.3 wiedergeben.

$$K_s = \frac{[\text{H}^+][\text{RCO}_3^-]}{[\text{RCO}_3\text{H}]} \quad \text{Gleichung 2.2.3}$$

Für die zeitliche Abnahme der gesamten Peroxosäurekonzentration  $[\text{RCO}_3\text{H}]_g$  und die  $^1\text{O}_2$ -Bildungsgeschwindigkeit gilt:

$$-\frac{1}{2} \frac{d[\text{RCO}_3\text{H}]_g}{dt} = \frac{d[{}^1\text{O}_2]}{dt} = k_2 [\text{RCO}_3\text{H}][\text{RCO}_3^-]. \quad \text{Gleichung 2.2.4}$$

Werden die Gleichungen 2.2.2 und 2.2.3 umgeformt und in Gleichung 2.2.4 eingesetzt, erhält man:

$$-\frac{1}{2} \frac{d[\text{RCO}_3\text{H}]_g}{dt} = \frac{d[{}^1\text{O}_2]}{dt} = k_2 [\text{RCO}_3\text{H}]_g^2 \frac{1}{1 + \frac{K_s}{[\text{H}^+]}} \cdot \frac{1}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_s}}. \quad \text{Gleichung 2.2.5}$$

In der Literatur wurde das Geschwindigkeitsgesetz größtenteils mittels der Abnahme der gesamten Peroxosäurekonzentration  $[\text{RCO}_3\text{H}]_g$  ermittelt. Auf diese Weise erhielt man Gleichung 2.2.6. Vergleicht man dieses allgemeine Gesetz (Gleichung 2.2.6):

$$-\frac{d[\text{RCO}_3\text{H}]_g}{dt} = k_0 [\text{RCO}_3\text{H}]_g^2 \quad \text{Gleichung 2.2.6}$$

mit dem tatsächlichen, so sieht man, daß  $k_0$  und  $k_2$  über die folgende Beziehung miteinander verknüpft sind.

$$k_0 = \frac{1}{1 + \frac{K_s}{[H^+]}} \cdot \frac{1}{1 + \frac{[H^+]}{K_s}} \cdot k_2 \cdot 2 \quad \text{Gleichung 2.2.7}$$

Ist die Peroxosäure zu 50 % dissoziiert, ist also der pH Wert gleich dem  $pK_s$  Wert, so vereinfacht sich Gleichung 2.2.7 zu  $k_2 = 2 \cdot k_0$ .

Setzt man Gleichung 2.2.7 in Gleichung 2.2.6 ein, integriert diese und berücksichtigt weiterhin mit Gleichung 2.1.8 das  $^1O_2$ -Phosphoreszenzsignal  $I_P$ , so ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$I_P = a \cdot k_p \cdot \tau_\Delta \cdot k_2 \cdot \left( \frac{1}{\frac{1}{[RCO_3H]_g(0)} + 2 \cdot k_2 \cdot pHF \cdot t} \right)^2 \cdot pHF \quad \text{Gleichung 2.2.8}$$

mit

$$pHF = \frac{1}{1 + \frac{K_s}{[H^+]}} \cdot \frac{1}{1 + \frac{[H^+]}{K_s}} \quad \text{Gleichung 2.2.9}$$

$[RCO_3H]_g(0)$  steht hierbei für die Gesamtkonzentration an Peroxosäure zum Zeitpunkt  $t = 0$ . Nach der obigen Gleichung 2.2.8 ergibt die Auftragung von  $1/(I_P)^{0,5}$  über  $t$  eine Gerade. Dividiert man die Steigung ST dieser Geraden durch den Ordinatenabschnitt OA, erhält man:

$$\frac{ST}{OA} = 2 \cdot k_2 pHF \cdot [RCO_3H]_g(0). \quad \text{Gleichung 2.2.10}$$

Für eine Anzahl von Peroxosäuren wurden bereits Geschwindigkeitskonstanten bestimmt. In der Tabelle 2.2.3 sind einige Konstanten aufgeführt.

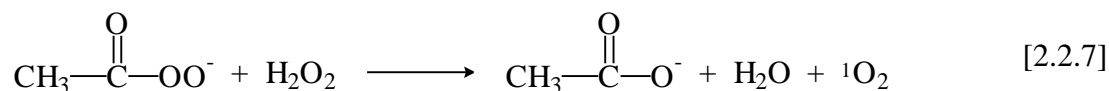
Peroxosäure	pK <sub>s</sub>	k <sub>2</sub> [M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]	Literatur
Caro'sche Säure	9,4	2,1 10 <sup>-1</sup>	Ball 1956
		4,1 10 <sup>-2</sup>	Goodman 1963
		4,7 10 <sup>-2</sup>	Evans 1985
Peroxoessigsäure	8,2	5,4 10 <sup>-3</sup>	Koubek 1963
		2,0 10 <sup>-3</sup>	Evans 1985
		3,0 10 <sup>-3</sup>	Böhme 1991
Monochlorperoxoessigsäure <sup>a</sup>	7,2	2,0 10 <sup>-1</sup>	Koubek 1963
Monoperoxophthalsäure	8,2	1,1 10 <sup>-2</sup>	Ball 1967
		7,2 10 <sup>-3</sup>	Evans 1985
Peroxopivalinsäure	8,2	6,8 10 <sup>-3</sup>	Koubek 1968
		5,1 10 <sup>-3</sup>	Evans 1985
Peroxobenzoessäure	7,8	9,0 10 <sup>-3</sup>	Goodman 1962
m-Chlorperoxobenzoessäure	7,6	1,5 10 <sup>-2</sup>	Goodman 1962
p-Nitroperoxobenzoessäure	7,3	2,1 10 <sup>-2</sup>	Goodman 1962

**Tabelle 2.2.3:** Geschwindigkeitskonstanten k<sub>2</sub> für den thermischen Zerfall von Peroxosäuren bei 25 °C

(<sup>a</sup> bei 15 °C)

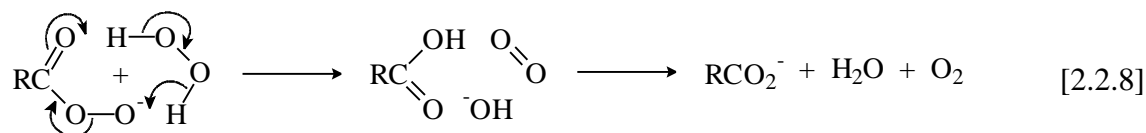
### 2.2.4 Reaktionen von Peroxosäuren mit Wasserstoffperoxid

Auch die Reaktion einer Peroxosäure mit Wasserstoffperoxid findet statt, wenn der pH-Wert der Lösung deutlich oberhalb des pK<sub>s</sub>-Wertes der Peroxosäure liegt, das heißt, wenn die Säure praktisch vorwiegend dissoziiert ist. Im Fall der Peroxoessigsäure (siehe Reaktion 2.2.7) wurde von Evans für 25 °C bei einem pH-Wert von 10,8 mit Dequest 2060 eine Geschwindigkeitskonstante von 1·10<sup>-5</sup> (mol/l)<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> ermittelt (Evans 1985 a).

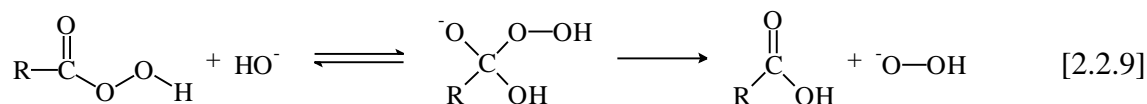


Im Vergleich dazu verläuft die Reaktion zwischen Wasserstoffperoxid und einem Wasserstoffperoxidanion, das heißt die unkatalysierte Zerfallsreaktion des Wasserstoffperoxids, bei 35 °C und einem pH-Wert von 11,6 (dem pK<sub>s</sub>-Wert von Wasserstoffperoxid) mit einer Geschwindigkeitskonstanten von < 5·10<sup>-7</sup> (mol/l)<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> ab (Evans, 1985 b).

Markierungsexperimente haben weiterhin gezeigt, daß der Singulett-Sauerstoff wie nachfolgend beschrieben aus dem Wasserstoffperoxid kommt (Akiba 1970 b):

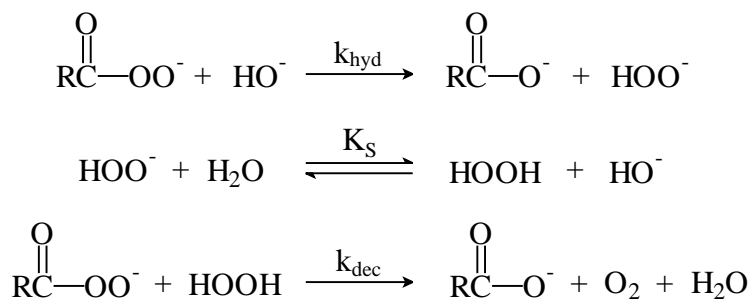


Für diese Reaktion gibt es aber auch eine Konkurrenzreaktion, bei der es nicht zur Freisetzung von Singulett-Sauerstoff kommt. So kann die Peroxosäure bei höheren pH-Werten mit einem Hydroxidion zu einem Wasserstoffperoxidanion reagieren.



Diese Reaktion hat mit der bereits weiter oben beschriebenen Gleichgewichtsreaktion [2.2.1] eine große Ähnlichkeit, nur daß die Gleichgewichtsreaktion [2.2.1] für saure Reaktionen gilt und die hier beschriebene Reaktion [2.2.9] erst bei hohen, basischen pH Werten abläuft (McKeown 1966).

Allgemein kann man zu den Reaktionen zwischen Peroxosäure und Wasserstoffperoxid sagen, daß der eingeschlagene Reaktionsweg von der jeweiligen Konzentration an Hydroxidionen beziehungsweise von der Konzentration an Peroxosäureanion und Wasserstoffperoxidanion abhängt (Akiba 1970 b). Bei geringen basischen pH Werten liegt nur die Peroxosäure als Anion vor. Das Wasserstoffperoxid ist kaum dissoziiert. Je höher der pH-Wert ist, um so mehr kommt auch die Konkurrenzreaktion mit Hydroxidionen zu Wasserstoffperoxidanion zum tragen. Der von Akiba und Simamura vorgeschlagene Reaktionsmechanismus sieht wie folgt aus (Akiba 1970 a):

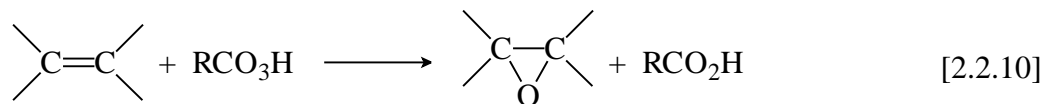


**Reaktionsschema 2.2.4:** Reaktionsmechanismus der Reaktion von einem Peroxosäureanion mit einem Hydroxidion zu Sauerstoff und Carbonsäure nach Akiba (Akiba 1970 a)

Es gibt allerdings auch sehr reaktive Peroxosäuren wie zum Beispiel die (1,2,4)-Triazol-N-Peroxocarbonsäure, die das 1,2,4-Triazol als sehr gute Abgangsgruppe enthält. Diese Säuren können auch im undissoziierten Zustand mit Wasserstoffperoxid unter Freisetzung von Singulett-Sauerstoff reagieren, wie von Bender eindeutig gezeigt werden konnte (siehe Reaktionsgleichung 2.1.5) (Bender 2000). Es sei angemerkt, daß die Reaktion nicht in Wasser sondern in Tetrahydrofuran beobachtet wird.

### 2.2.5 Epoxidierungsreaktionen mit Peroxosäuren

Eine weit verbreitete Methode zur Erzeugung von Epoxiden ist die in der Reaktionsgleichung [2.2.10] aufgeführte Reaktion einer Peroxocarbonsäure mit einer Doppelbindung eines Olefins.



Sie wurde bereits um 1908 von dem russischen Chemiker Prileschajew entdeckt (Prileschajew 1909).

Der Vorteil bei der Verwendung von Peroxocarbonsäuren im Gegensatz zu Wasserstoffperoxid oder anderen Hydroperoxiden in Abwesenheit von Katalysatoren ist, daß auch isolierte Doppelbindungen glatt und stereospezifisch epoxidiert werden (Weigert 1975).

Die meisten Epoxidierungsreaktionen von wirtschaftlicher Bedeutung werden mit Hilfe von kurzkettigen aliphatischen Peroxocarbonsäuren wie der Peroxoameisensäure oder der Peroxoessigsäure hergestellt. Es werden aber auch andere Peroxosäuren wie zum Beispiel die Peroxobenzoesäure, die Monoperoxophthalsäure oder die Trifluorperoxoessigsäure eingesetzt (Weigert 1975).

Bei der Epoxidierung mit Peroxocarbonsäuren handelt es sich um eine Reaktion zweiter Ordnung. Diese ist, wie in der nachfolgenden Gleichung 2.2.11 gezeigt, erster Ordnung bezüglich der Peroxosäure und auch erster Ordnung bezüglich des Olefins.

$$v = k[\text{RCO}_3\text{H}] \cdot [\text{Olefin}] \quad \text{Gleichung 2.2.11}$$

Durchgeführt werden Epoxidierungen in der Regel in einem inerten Lösungsmittel. Die Reaktionszeit ist meist nur sehr kurz. Die Epoxidationsgeschwindigkeit hängt nach Swern entscheidend von der Struktur der eingesetzten Verbindungen ab. Für Olefine gilt, daß elektronenliefernde Substituenten die Reaktion beschleunigen und elektronenanziehende sie verlangsamen. Bei den aromatischen und den aliphatischen Peroxosäuren ist es umgekehrt. Hier beschleunigen elektronenziehenden Substituenten die Epoxidierungsreaktion (Swern 1971).

Epoxidationsreaktionen laufen meist in guten Ausbeuten ab. Allerdings gibt es auch hier einige unerwünschte Nebenreaktionen, zu denen unter anderem der heterolytische Zerfall der intermediär gebildeten Peroxosäure zählt. Bei dieser Reaktion wird durch Zugabe zu einer geeigneten Substanz in situ die entsprechende Peroxosäure gebildet (siehe Kapitel 2.2.1), die mit einem weiteren Molekül an Peroxosäure unter Bildung von Singulett-Sauerstoff reagiert (siehe Kapitel 2.2.3). Es ist dabei das Ziel, die Bedingungen der Epoxidierung so zu wählen, daß die  $^1\text{O}_2$ -Bildungsreaktion „unterdrückt“ wird.

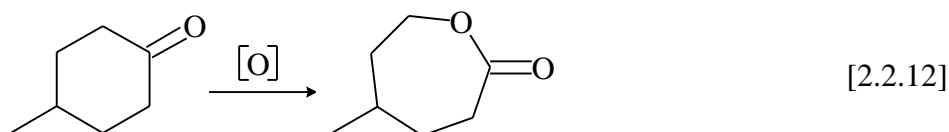


### 2.2.6 Säurekatalysierte Reaktion von Peroxosäuren mit Ketonen

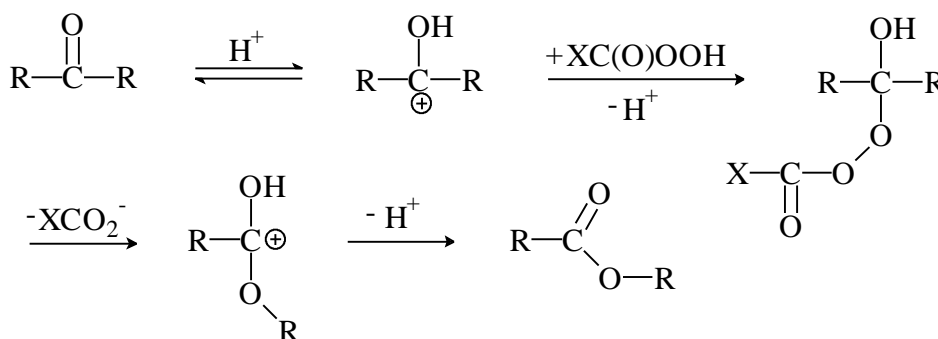
Ketone reagieren mit Peroxosäuren im Sauren und Basischen nach unterschiedlichen Reaktionsmechanismen zu unterschiedlichen Reaktionsprodukten. Während die Reaktion in basischer Lösung über die Zwischenstufe eines Dioxirans zur Freisetzung von Sauerstoff und Rückbildung des Ketons führt, findet im Sauren die sogenannte Baeyer-Villiger-Oxidation statt, bei der Ketone zu Estern umgewandelt werden.



Verwendet man statt eines aliphatischen ein cyclisches Keton, so wird dieses in den entsprechenden cyclischen Ester, auch Lacton genannt, umgewandelt.



Für die saure Reaktion des Ketons mit Peroxosäuren wird folgender Reaktionsverlauf angenommen:



#### Reaktionsschema 2.2.5: Reaktion eines Ketons mit einer Peroxosäure im Sauren

Nach der anfänglichen Protonierung des Ketons kommt es zur Anlagerung der Peroxosäure und zur Bildung eines Addukts, aus dem die gute Abgangsgruppe  $\text{XCO}_2^-$  beziehungsweise  $\text{X}^-$  und  $\text{CO}_2$  unter gleichzeitiger Verschiebung des Restes R an das Sauerstoffatom austritt. Es entsteht die protonierte Form des Esters. Das Addukt aus protoniertem Keton und Peroxosäure wird Criegee-Intermediat genannt. Dieses wird auch in der weiter unten erwähnten basischen Reaktion gebildet. Ein Hinweis, daß die Reaktion im Sauren nach obigem Mechanismus abläuft und nicht über die Bildung eines Dioxirans, wie anfänglich postuliert, gaben Experimente mit  $^{18}\text{O}$  markiertem Benzophenon. Dieses reagiert ausschließlich zu  $\text{PhC}(^{18}\text{O})\text{OPh}$  also ohne Gleichverteilung zwischen den beiden Sauerstoffatomen der Estergruppe. Durch elektronenziehende Substituenten in der Abgangsgruppe und durch elektronenliefernde Substituenten in der wandernden Gruppe R wird die Reaktion beschleunigt. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist die Abspaltung der Abgangsgruppe und die konzertierte Wanderung des Restes R. Wird der Reaktion ein unsymmetrisches Keton  $\text{RCOR}'$  zu-

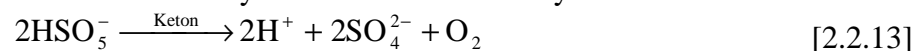
grunde gelegt, so können im Prinzip beide Reste wandern, jedoch wird in der Regel die stärker nucleophile Gruppe verschoben, da diese die positive Ladung besser stabilisieren kann. Jedoch können auch sterische Effekte nicht gänzlich außer Acht gelassen werden (Sykes 1988).

### **2.2.7 Basenkatalysierte Reaktion von Peroxosäuren mit Ketonen**

Im Basischen wird ein etwas anderes Reaktionsverhalten beobachtet. Montgomery machte die interessante Beobachtung, daß Ketone die Zersetzung von Caro'scher Säure (Peroxomonoschwefelsäure) stark beschleunigen (Montgomery 1974). Da es bei allen von ihm verwendeten Ketonen zu einer Beschleunigung kam, schloß er daraus, daß es ein gemeinsames Zwischenprodukt geben muß. Zudem reichten kleine Mengen an Keton aus, um große Anteile an Caro'scher Säure zu zersetzen. Da es bei einigen untersuchten Ketonen auch zu keinem Verlust an Keton kam, deuten diese Ergebnisse auf eine Katalysereaktion hin. Weiterhin versuchte Montgomery die Kinetik der Reaktion aufzuklären. Er fand folgendes Geschwindigkeitsgesetz:

$$\frac{-d[\text{HSO}_5^-]}{dt} = k_1 [\text{HSO}_5^-] \cdot [\text{Keton}] \cdot [\text{OH}^-]. \quad \text{Gleichung 2.2.12}$$

Die Reaktion ist demnach erster Ordnung bezüglich der Konzentration an Caro'scher Säure, wenn bei einem bestimmten pH-Wert die Ketonkonzentration konstant gehalten wird. Die unkatalysierte Zersetzung ohne Keton hingegen ist zweiter Ordnung bezüglich der Peroxosäure, wie in Kapitel 2.2.3 bereits beschrieben wurde. Aber auch beim katalysierten Zerfall konnte Montgomery Sauerstoff nachweisen. Interessant ist auch, daß die Stöchiometrie der Zersetzungsreaktion für den katalysierten und den unkatalysierten Fall identisch ist.

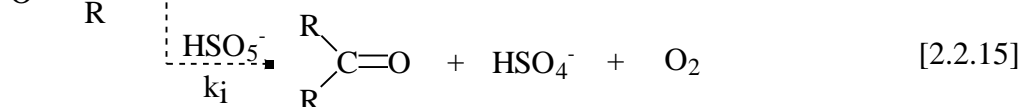


Edwards untersuchte diese Reaktion weiter und entwickelte den folgenden Reaktionsmechanismus:



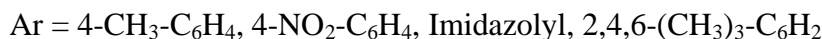
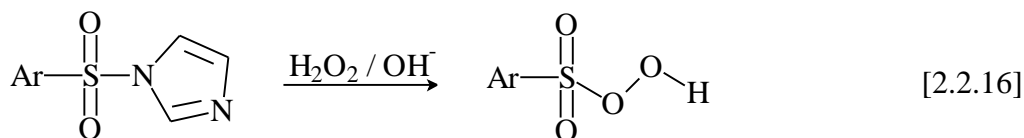
es bei einem pH-Wert von 7 bei Cyclohexanon auch nur zu einer kleinen Umsetzung durch die Baeyer-Villiger-Oxidation (Montgomery 1974).

Für den Reaktionsschritt, der schließlich zur Freisetzung von Sauerstoff führt, konnten Gallopo und Edwards zeigen, daß das Verhältnis von  $k_i'/k_i$  für die Reaktion



für Aceton  $39 \pm 7$  und für Cyclohexanon  $15 \pm 1$  beträgt, weshalb im letzten Schritt das Dianion  $\text{SO}_5^{2-}$  und nicht das weniger nucleophile Monoanion  $\text{HSO}_5^-$  mit dem Dioxiran reagiert (Gallopo 1981).

Schulz und Mitarbeiter führten Versuche mit Aceton und Derivaten der Caro'schen Säure, den Arylsulfonperoxosäuren, durch. Diese entstehen entsprechend der Theorie in situ im System Arylsulfonylimidazol/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{OH}^-$  (Schulz 1997).

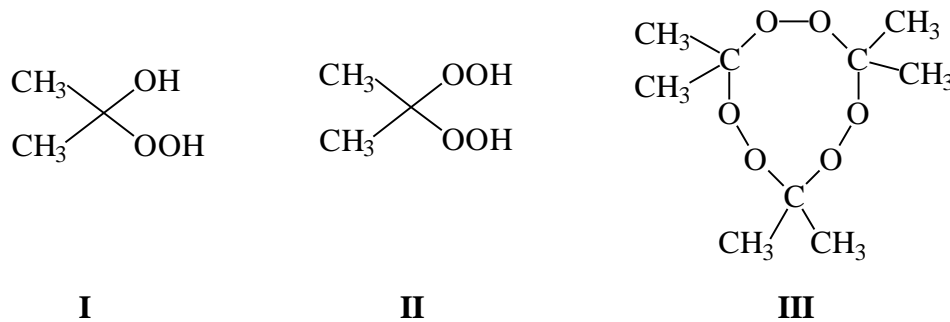


Ziel ihrer Arbeit war es, zu beweisen, daß die Oxidation nicht durch die Peroxosäure sondern durch das Dioxiran erfolgt. Um einen direkten Nachweis zu bekommen, verwendeten sie  $^{18}\text{O}$  markiertes Aceton und als zu epoxidierendes Olefin (E)-2-Methylstyrol. Ist nun das markierte Keton in die Epoxidierung involviert, so müssen 50 % des entstehenden Epoxids ebenfalls markiert sein. Anhand ihrer Ergebnisse stellten sie fest, daß nur 67 % des intermediär gebildeten Dimethyldioxiran wirklich an der Epoxidierung teilnimmt. Die Epoxidierung durch die Peroxosäure kann demnach nicht vollkommen unterdrückt werden.



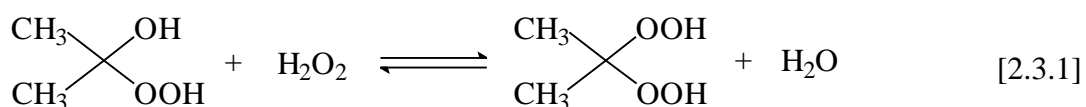
### 2.3 Reaktion von Wasserstoffperoxid mit Ketonen

Auch mit Wasserstoffperoxid kommt es zu einer Reaktion mit dem Keton und auch hierbei kann zwischen einer sauren und einer basischen Reaktion unterschieden werden. Neben dem einfachen Anlagerungsprodukt, 2-Hydroxy-2-hydroperoxypropan (I), entstehen noch weitere Verbindungen in der Lösung.

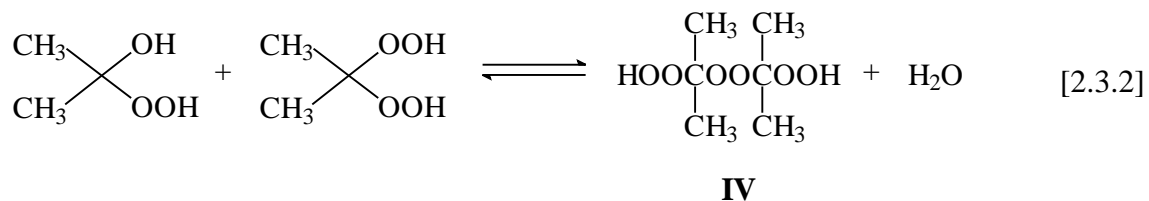


**Abb. 2.3.1:** Lewis Strukturen der Verbindungen 2-Hydroxy-2-hydroperoxypropan (I), Bis(hydroperoxy)propan (II) und 1,1,4,4,7,7-Hexamethyl-1,4,7-cyclonona-triperoxan (III) bei der Reaktion von Aceton mit Wasserstoffperoxid nach Sauer (Sauer 1972)

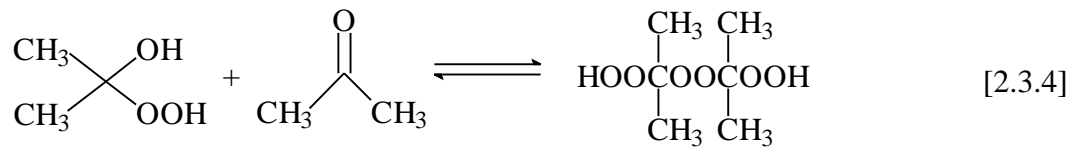
So konnten Sauer und Edwards über NMR-Messungen die Verbindung 2,2-Bis-(hydroperoxy)-propan (II) mit einer Ausbeute von 12 % nachweisen, wenn 50 % iges Wasserstoffperoxid im Molverhältnis von 1:1 mit Aceton in Abwesenheit von Hydroxylionen reagiert (Sauer 1972). Diese Verbindung entsteht formal aus einem Aceton und zwei Wasserstoffperoxid Molekülen. Die eigentliche Bildung läuft über das sich sofort bildende 2-Hydro-2-hydroperoxypropan (I) ab:



Die Verbindung II entsteht als Hauptprodukt, wenn das Aceton/Wasserstoffperoxid-Verhältnis gleich oder kleiner 0,7 ist. Ist das Verhältnis größer als 0,7, so entsteht noch ein weiteres Produkt,  $\alpha,\alpha'$ -Bis(Hydroperoxy)diisopropylperoxid IV, welches anscheinend durch eine Reaktion von Verbindung I und Verbindung II entsteht.



Bei einem Überschuß an Aceton ist aber auch ein anderer Entstehungsweg möglich (Sauer 1971).



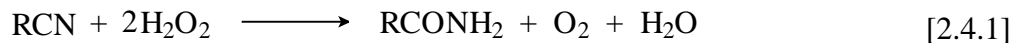
Allerdings wurde für diese Reaktion keine Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten von der Acetonkonzentration beobachtet, so daß dieser Weg ausgeschlossen werden kann.

In basischer Lösung entsteht nach Sauer und Edwards ausschließlich das 2-Hydroxy-2-hydroperoxypropan (I) (Sauer 1971). In einer konzentrierten Lösung entsteht hingegen hauptsächlich das oben bereits erwähnte Trimer 1,1,4,4,7,7-Hexamethyl-1,4,7-cyclononatriperoxan (III) (Sauer 1972).

## 2.4 Umsetzung von Nitrilen zu Peroxoiminosäuren in alkalischer Lösung

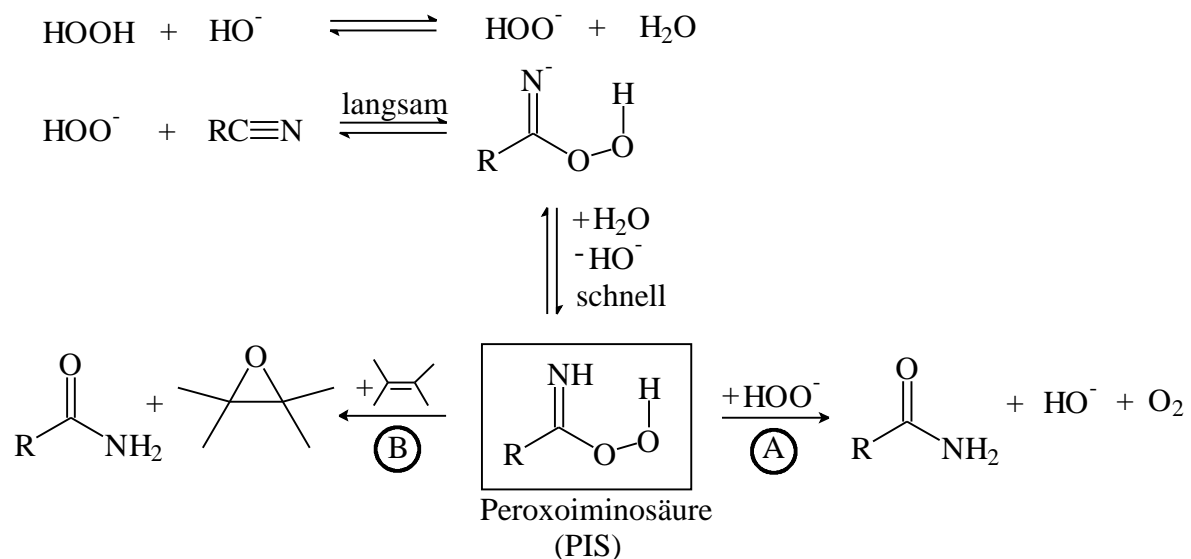
Peroxoiminosäuren sind eine interessante Substanzklasse, da sie viele Verbindungen oxidieren können, selektiv reagieren und bisher noch nicht in Substanz isoliert wurden. Sie gehören im weiteren Sinne zur Substanzklasse der Peroxosäuren.

Bereits im Jahre 1885 wurde von Radziszewski beobachtet, daß bei der Reaktion von Nitrilen mit Wasserstoffperoxid in alkalischer Lösung Amide und molekularer Sauerstoff entsprechend der Reaktionsgleichung 2.4.1 entstehen (Radziszewski 1885).



Die ersten kinetischen Messungen über die Radziszewski-Reaktion wurden von Wiberg durchgeführt. Als Nitrile verwendete er Benzonitril, p-Chlorbenzonitril und p-Nitrobenzonitril. Bei seinen Untersuchungen stellte er fest, daß die Reaktionsgeschwindigkeit sowohl erster Ordnung bezüglich der Wasserstoffperoxidkonzentration als auch der Nitrilkonzentration sowie auch der Hydroxydionkonzentration ist (Wiberg 1953). Auf die Problematik der von Wiberg gewählten Bedingungen und der Auswertung der Ergebnisse wird später im Kapitel 4.1 näher eingegangen.

Der von Wiberg vorgeschlagene Mechanismus der Radziszewski-Reaktion ist in dem Reaktionsschema 2.4.1 wiedergegeben.



**Reaktionsschema 2.4.1:** Von Wiberg postulierter Reaktionsmechanismus für die Bildung der Peroxoiminosäure und die weiteren Reaktionsmöglichkeiten der gebildeten Säure nach Wiberg und Payne (Wiberg 1953, Payne 1961 a)

In dem Mechanismus 2.4.1 wird davon ausgegangen, daß intermediär eine Peroxoiminosäure (PIS) gebildet wird. Durch Experimente mit markiertem Wasser konnte Wiberg zeigen, daß die Bildung dieser Peroxoiminosäure nicht durch den Angriff des Wassers oder des Hydro-





nitril zehn mal reaktiver ist als Acetonitril und auch Trichloracetonitril eine größere Reaktivität zeigt. Weiterhin weisen sie darauf hin, daß im Gegensatz zur Epoxidierung mit Hilfe von Peroxosäuren, bei der die Reaktionsgeschwindigkeit von den Substituenten an der Doppelbindung abhängig ist, bei der Umsetzung mittels eines Wasserstoffperoxid-Nitril-Gemisches die Struktur des Olefins keine Rolle spielt. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt muß demnach die Bildung der Peroxoiminosäure sein, die sehr reaktiv ist und schnell weiterreagiert (Payne 1961 b). Zudem bleibt die Stereochemie des Olefins erhalten, wie Untersuchungen von Sawaki mit Acetonitril, Wasserstoffperoxid und trans- bzw. cis-2-Methylstyrol verdeutlichen (Sawaki 1981). Ein weiterer Vorteil, der für eine Epoxidierung mit der intermediär gebildeten Peroxoiminosäure spricht, ist die Tatsache, daß diese Reaktion nur im Basischen abläuft und auf diese Weise alle säurelabilen Epoxide hergestellt werden können. Auch wenn die ungesättigten Ausgangsstoffe in Gegenwart von Säure nicht stabil sind, ist es eine geeignete Methode der Epoxidierung.

Die Peroxoiminosäure vermag aber nicht nur Olefine zu oxidieren. Auch Pyridin kann exotherm in Gegenwart von Acetonitril und Wasserstoffperoxid mit einer Ausbeute von ca. 80 % in Pyridin-N-oxid überführt werden (Payne 1961 b).

Welchen Weg die Peroxoiminosäure einschlägt, hängt also davon ab, welche Verbindungen angeboten werden. Ist ein Olefin anwesend oder enthält die Peroxoiminosäure selbst eine Doppelbindung, so kommt es zur Epoxidierung. Wenn allerdings keine weiteren Verbindungen außer den Ausgangsstoffen in der Lösung vorhanden sind, dann reagiert die Peroxoiminosäure laut Wiberg und Payne nach Weg A mit Wasserstoffperoxid weiter (Wiberg 1953, Payne 1961 a). Aus der Peroxoiminosäure wird in jedem Fall das entsprechende Amid.

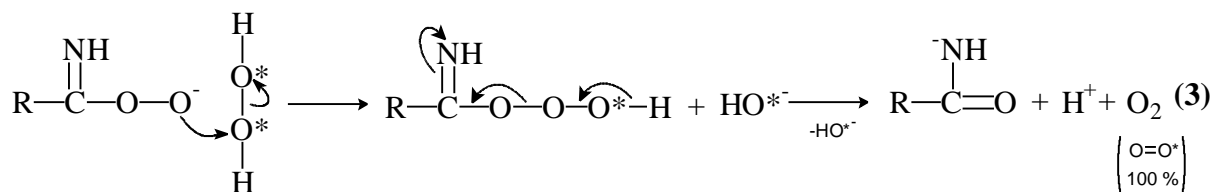
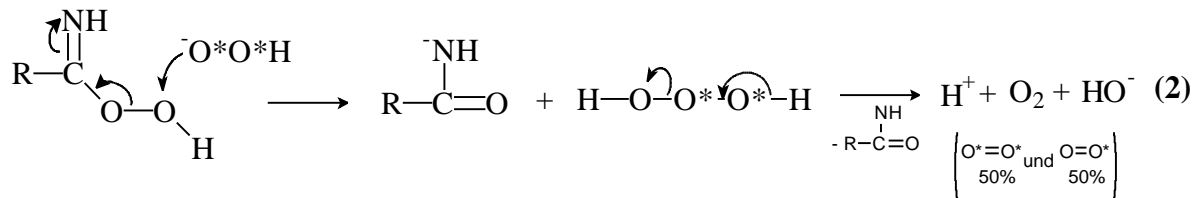
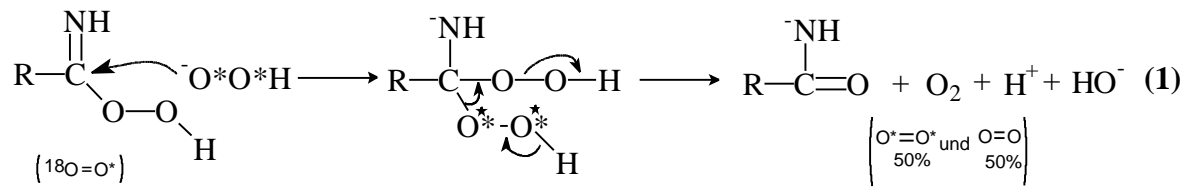
Im Jahr 1964 berichten McKeown und Waters, daß sie bei ihren Untersuchungen der Radziszewski-Reaktion Chemilumineszenz beobachtet hätten (mit abnehmender Intensität in der Reihenfolge  $\text{CH}_2=\text{CHCN} > \text{PhCH}_2\text{CN} \gg \text{PhCN}$ ) und schlossen daraus, daß der freigesetzte Sauerstoff als Singulett-Sauerstoff entsteht. Sie räumen allerdings ein, daß es ihnen nicht gelungen sei, diesen mittels reaktiver Singulett-Sauerstoffakzeptoren nachzuweisen (McKeown 1964).

1981 wiederholten Sawaki und Ogata die Versuche von McKeown und Waters (Sawaki 1981). Aus der Tatsache, daß sie weder Chemilumineszenz beobachten noch mit Akzeptoren Singulett-Sauerstoff nachweisen konnten, schlossen sie, daß durch einen radikalischen Zerfall der intermediär gebildeten Peroxoiminosäure letztlich eine radikalische Zersetzung des Wasserstoffperoxids induziert wird und der molekulare Sauerstoff als Triplett-Sauerstoff entsteht. Auf diesen Mechanismus wird allerdings nicht näher eingegangen, da neuere Messungen von Lange diesen bereits widerlegt haben.

Lange konnte kürzlich mit Hilfe der direkten  $^1\text{O}_2$ -Nachweismethode für die Reaktion zwischen Wasserstoffperoxid und Acetonitril eindeutig nachweisen, daß bei der Radziszewski-

Reaktion tatsächlich Singulett-Sauerstoff gebildet wird. Eine offene Frage ist allerdings noch, in welchem Ausmaß Singulett-Sauerstoff entsteht.

Um etwas mehr Klarheit über den wirklichen Reaktionsmechanismus der Radziszewski-Reaktion zu bekommen und um Wibergs Behauptung zu überprüfen, ob der gebildete Sauerstoff wirklich ausschließlich aus dem Wasserstoffperoxid kommt, führten McIsaac und Mitarbeiter Versuche mit markiertem Wasserstoffperoxid durch (McIsaac 1971). Dabei stellten sie durch Isotopenmarkierungsexperimente fest, daß bei der Reaktion mit p-Cyanobenzoessäure nur 81 % des Sauerstoffs aus dem Wasserstoffperoxid kommt und nicht, wie man erwarten sollte, 100 %. Sie schlossen daraus, daß Wibergs Mechanismus nicht der einzige gültige sein kann und noch mindestens eine weitere Reaktion ablaufen muß. Bei ihrer Deutung der Ergebnisse beziehen sie sich auf die zahlreichen Versuche von Koubek, der die Zersetzung von Peroxosäuren ebenfalls durch Isotopenmarkierungsexperimente näher untersuchte und dabei feststellte, daß der Angriff des Säureanions an die undissoziierte Säure je nach Säure entweder stärker an das elektrophile Carbonyl C-Atom oder an den äußeren Sauerstoff der Peroxogruppe erfolgt (Koubek 1963, Koubek 1968). So wird zum Beispiel der Angriff am Carbonyl-C-Atom durch eine tert-Butylgruppe, wie im Falle der Trimethylperoxoessigsäure ((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CCOOOH; Peroxopivalinsäure), sterisch gehindert und führt zu einer verstärkten Reaktion am Sauerstoff mit einem Umsatz von 76 % (Koubek 1968). Da die Strukturen der Peroxoiminosäuren denen der analogen Peroxosäuren vermutlich relativ ähnlich sind (siehe Kapitel 2.5), nehmen McIsaac und Mitarbeiter an, daß auch bei der Umsetzung eines Nitrils der Angriff des Wasserstoffperoxids sowohl am Kohlenstoffatom als auch am äußeren Sauerstoff der Peroxogruppe erfolgen kann (McIsaac 1971). Sie diskutieren hierbei drei mögliche Reaktionsgleichungen:



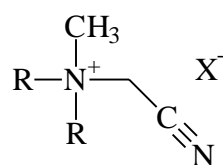
**Reaktionsschema 2.4.2:** Drei Angriffsmöglichkeiten für ein Wasserstoffperoxidanion an die Peroxoiminosäure nach McIsaac (McIsaac 1971)

Für ihre Untersuchungen verwendeten McIsaac und Mitarbeiter doppelt  $^{18}\text{O}$  markiertes Wasserstoffperoxid. Unter dieser Voraussetzung würde der gebildete Sauerstoff in der ersten angegebenen Reaktionsgleichung zu 50 % vollständig markiert und zu 50 % nicht markiert entstehen. In der letzten Gleichung 3 könnte er nur in gemischter Form also zur Hälfte markiert entstehen. Im Fall der mittleren Reaktionsgleichung 2 des Reaktionsschemas 2.4.2 würde der entstandene Sauerstoff zu 50 % vollständig markiert und zu 50 % zur Hälfte markiert sein. Da sie durch ihre Experimente nachweisen konnten, daß es auch zu einer Spaltung der Sauerstoff-Sauerstoff-Bindung kam, müssen also folglich die zweite oder die dritte Gleichung oder auch beide gelten. Die Hauptmenge des Sauerstoffs beim pH-Wert von 7,4 soll aber nach McIsaac und Mitarbeitern nach Gleichung 1 gebildet werden. Für den zur Hälfte markierten Sauerstoff kommt für sie nur die Reaktionsgleichung 2 in Frage, da bei beiden Reaktionen ein Wasserstoffperoxidanion angreift. Für den Fall, daß die Spaltung der Sauerstoff-Sauerstoff-Bindung ausschließlich nach Gleichung 2 erfolgt, geben sie für die Gleichung 1 einen Anteil von 62 % an der Gesamtreaktion an. Ist aber die Gleichung 3 diejenige, nach der die Sauerstoff-Sauerstoff-Bindung spaltet, dann hat Gleichung 1 nach McIsaac und Mitarbeitern einen Anteil von 81% am Gesamtumsatz. Bei einem höheren pH-Wert würde vermutlich Gleichung 3 an Bedeutung auf Kosten von Gleichung 1 und 2 gewinnen (McIsaac 1971).

Bezüglich der Reaktivität der Peroxoiminosäuren läßt sich nach Untersuchungen über deren Bleichwirkung von Reinhardt feststellen, daß aromatische Nitrile wesentlich reaktiver als

aliphatische sind. Zudem üben elektronenziehende Substituenten am Aromaten teilweise einen positiven Effekt aus. Die größte Leistungssteigerung erreicht man aber durch ein positiviertes, quarternär gebundenes Stickstoffatom in Nachbarstellung zur Nitrilgruppe (Reinhardt 1997).

Verwendung finden Reaktionen mit intermediär gebildeten Peroxoiminosäuren zum Beispiel in der Synthesechemie als Epoxidierungsreagenzien. In der Industrie gibt es Versuche sie in Waschmitteln einzusetzen. Sie stellen eine interessante und volumeneffektive Alternative zu herkömmlichen Bleichaktivatoren wie Tetraacetylenhydramin (TAED) oder Benzoyloxybenzolsulfonat (BOBS) dar. Durch die schnelle Perhydrolyse in der Waschlage kommt es zur Bildung der hochreaktiven Peroxoiminosäure, die sich wie bereits erwähnt hinsichtlich der Reaktivität und Selektivität deutlich von Peroxocarbonsäuren unterscheidet. Die besten Ergebnisse erzielten bezüglich der Wasserlöslichkeit, der Reaktivität und des Schmelzpunktes die sogenannten Nitrilquats. Die hohe Reaktivitätssteigerung begründet sich durch den induktiven Effekt der elektronenziehenden Gruppe und der damit verbundenen Stabilisierung des Übergangszustandes. Ein hoher Schmelzpunkt ist für den Einsatz in festen Waschmitteln wichtig.



Nitrilquats

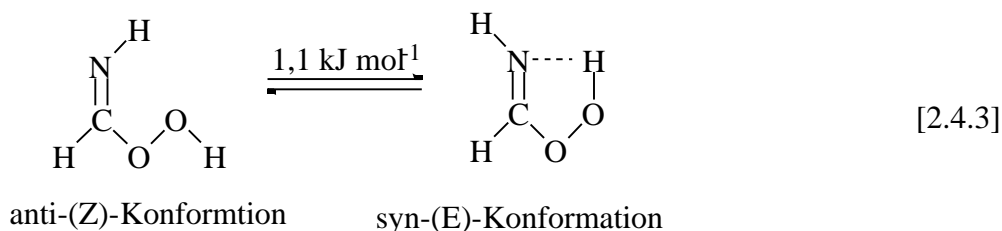
Die positive Ladung ermöglicht eine Wechselwirkung mit der negativ geladenen Faseroberfläche und somit eine bessere Annäherung an den zu bleichenden Schmutz (Reinhardt 1997). Eine weitere mögliche industrielle Anwendung finden die oben bereits erwähnten Acetonitril-Derivate, die einen quarternären Stickstoffsubstituenten tragen (Nitrilquat),



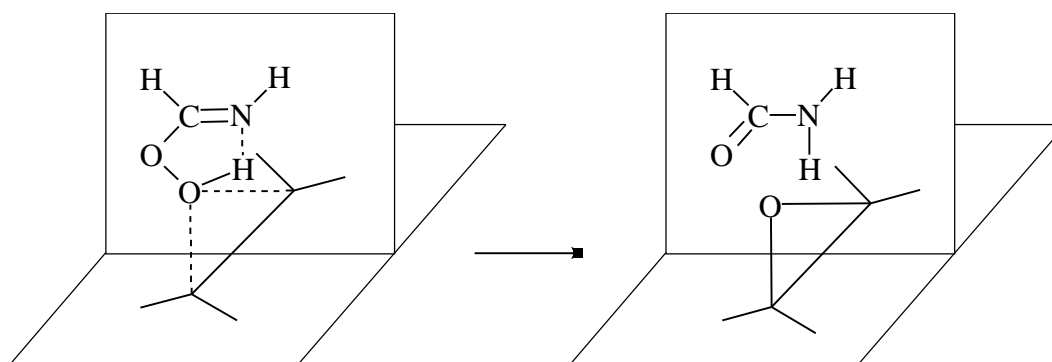
beim Einsatz in Geschirrspülmitteln.  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  können hierbei eine Alkyl-, Alkenyl- oder Arylgruppe mit 1 bis 18 C-Atomen sein, wobei allerdings  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  auch Teil eines das N-Atom und gegebenenfalls auch weitere Heteroatome einschließenden Heterocyclusses sein können. X ist ein ladungsausgleichendes Anion (Nitsch 1998).

Es wurden auch Versuche unternommen, die räumliche Struktur und die Rotationsbarrieren der einfachsten Peroxoiminosäure, der Peroxoiminoameisensäure, zu berechnen. Dabei stellten Lang und Mitarbeiter bei ihren *ab-initio*-Rechnungen fest, daß die Säure ihr Energieminimum in der anti-(Z)-Konformation aufweist (Lang 1981). Das (Z)-Konformer besitzt eine

um  $1,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  kleinere Energie als das durch Wasserstoffbrückenbindung stabilisierte (E)-Konformer.



Lang und Mitarbeiter interessierte aber auch die Struktur, die die Peroxoiminoameisensäure bei der Epoxidierung von Alkenen einnehmen muß. Sie kamen dabei zu dem Schluß, daß die (E)-Konformation die besten Voraussetzungen liefert, da sie einen 1,4-Wasserstofftransfer für die Reaktion annehmen. Aufgrund von Berechnungen des Grundzustandes konnten sie die weiteren möglichen (E)-Konformationen ausschließen und postulierten die oben angegebene Struktur als diejenige, die bei der Epoxidierung eine entscheidende Rolle spielt. Im Übergangszustand kommt es nach Überlegungen von Lang und Mitarbeitern zu einer Spaltung der peroxidischen O-O Bindung mit simultanem Umbau der anfänglichen Kohlenstoff-Sauerstoff-Einfachbindung zur Carbonylgruppe des Produktes, Formamid. Der Prozeß wird von einer 1,4-Wasserstoff-Verschiebung begleitet, ohne die die Bildung des Epoxides nicht möglich wäre.

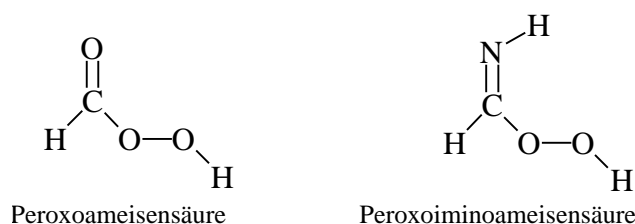


**Abb. 2.4.1:** Die Epoxidierung eines Olefins mit Hilfe von Peroxoiminoameisensäure, ausgehend vom Übergangszustand nach Lang (Lang 1981)

Der Einsatz der Nitrile als Substanz in Wasch- und Reinigungsmitteln bietet für die Zukunft noch viele Möglichkeiten zur Forschung, wie obige Ausführungen sehr gut zeigen konnten.

## 2.5 Vergleich von Peroxosäuren mit Peroxoiminosäuren

Die Reaktionen der intermediär gebildeten Peroxoiminosäure ähneln denen der Peroxosäuren. Man diskutiert auch eine ähnliche Struktur. Es ist natürlich schwer, diese wirklich zu vermessen, da sowohl die meisten Peroxosäuren als auch alle bisher hergestellten Peroxoiminosäuren instabil sind. Lang beziehungsweise Bach führten *ab-initio*-Rechnungen für Peroxoiminoameisensäure und Peroxoameisensäure durch (Lang 1981, Bach 1979). Dabei stellten sie fest, daß beide Verbindungen bei einer sehr ähnlichen Struktur ein Energieminimum aufweisen. Diese Strukturen sehen vereinfacht wie folgt aus:

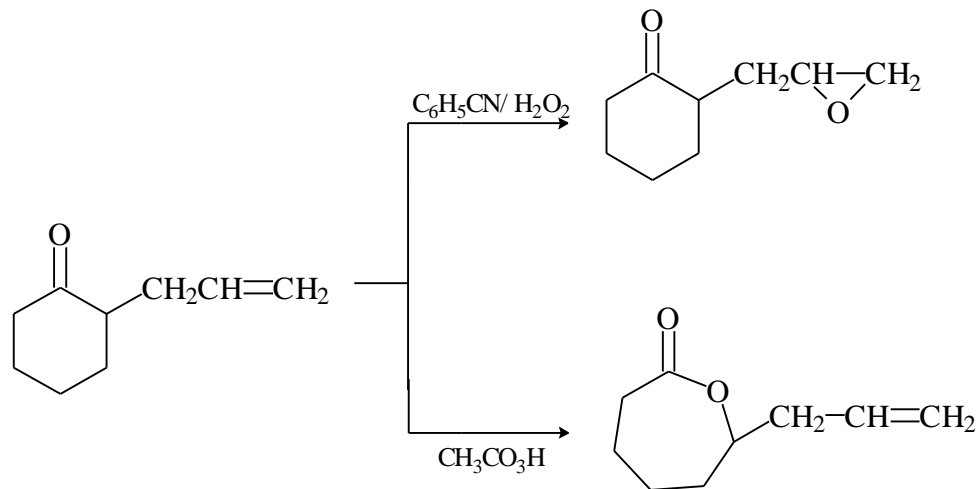


Die einzelnen Atomabstände und die unterschiedlichen Winkel zeigten nach den Berechnungen eine relativ große Übereinstimmung. So beträgt zum Beispiel der HCO-Winkel für die Peroxosäure  $107,5^\circ$  und derjenige für die Peroxoiminoameisensäure  $107,9^\circ$ . Auch die berechneten Energiebarrieren für die Torsionsbewegungen der beiden Moleküle um die O-O Achse weisen ähnliche Zahlenwerte auf. Für Peroxoameisensäure wurde ein Wert von  $6,49 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  bestimmt und für Peroxoiminoameisensäure ergab sich eine Barriere von  $5,02 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Wie bereits in Kapitel 2.4 erwähnt, haben Peroxoiminosäuren eine höhere Oxidationskraft als Peroxosäuren. So ergibt zum Beispiel die Reaktion von Acroleindiethylacetal mit Peroxoessigsäure lediglich eine Ausbeute von 4 % an Epoxid, wohingegen eine alkalische Wasserstoffperoxid-Acetonitril-Mischung mit dem Acroleindiethylacetal bei  $50^\circ\text{C}$  in 5 h eine Ausbeute von 62 % destilliertem Glycidaldehyd-diethylacetal liefert (Rowland 1964).

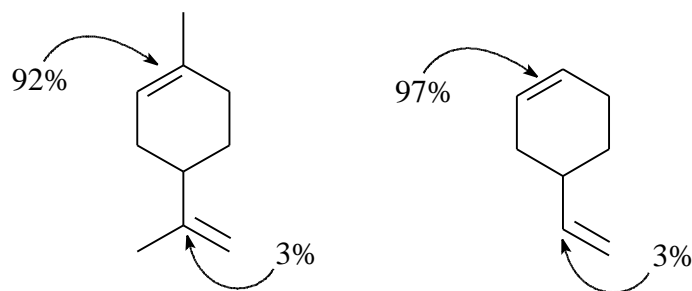
Beeindruckend ist auch die Reaktion mit  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Nitrilen. Diese Verbindungen werden von Peroxosäuren auf Grund der Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit durch den elektronenziehenden Effekt der Nitrilgruppe nicht epoxidiert (Payne 1961 a). Nähere Erläuterungen dieser Reaktion stehen bereits in Kapitel 2.4.

Auch für die selektive Epoxidierung ist die intermediär gebildete Peroxoiminosäure besser geeignet als eine Peroxosäure. Payne führte Versuche mit 2-Allylcyclohexanon durch. Er setzte zum einen Peroxoessigsäure und zum anderen intermediär gebildete Peroxoiminobenzoesäure mit dem Olefin um. Dabei bildete sich, wie erwartet, beim Umsatz mit der Peroxosäure nach der Baeyer-Villiger Reaktion ein Lacton. Beim Einsatz von Peroxoiminosäure in schwach alkalischer Lösung hingegen entsteht das Epoxid als Hauptprodukt (Payne 1962). Der Grund für die unterschiedlichen Produkte liegt vermutlich aber auch in der Wahl des pH-Wertes.



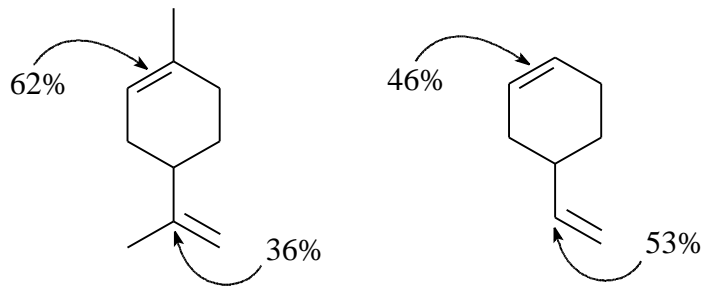
**Reaktionsschema 2.5.1:** Die unterschiedlichen Reaktionsprodukte (Epoxid, Lacton) bei der Oxidation des 2-Allylcyclohexanons mit intermediär gebildeter Peroxoiminobenzoesäure beziehungsweise Peroxoessigsäure (Payne 1962)

Ein weiteres anschauliches Beispiel für die unterschiedlichen Epoxidierungsverhalten der Peroxosäuren und Peroxoiminosäuren bezüglich der Stereochemie des Olefins stellen Versuche Carlson und Mitarbeitern dar (Carlson 1971). Sie verglichen die unterschiedliche Selektivität von *m*-Chlorperbenzoesäure mit der von Peroxoiminobenzoesäure bei der Reaktion mit 4-Vinylcyclohexen beziehungsweise *d*-Limonen. Dabei stellten sie fest, daß die Peroxoiminobenzoesäure eine deutlich geringere Selektivität für die Epoxidierung von Doppelbindungen zeigt als die *m*-Chlorperbenzoesäure. Die folgenden Abbildungen zeigen dies sehr deutlich.



**Abb. 2.5.1:** Epoxidierung von Limonen (links) und 4-Vinylcyclohexen (rechts) mittels *m*-Chlorperoxobenzoesäure in Methylenchlorid (Carlson 1971)





**Abb. 2.5.2:** Epoxidierung von Limonen (links) und 4-Vinylcyclohexen (rechts) mittels Peroxoiminobenzoessäure (Carlson 1971)

Auch bei der Reaktivität stellten Carlson und Mitarbeiter fest, daß die Peroxosäuren und die Peroxoiminosäuren Unterschiede aufweisen. Die Reaktion von Peroxosäuren mit Alkenen wird durch die Substitution mit elektronenliefernden Alkylgruppen bei einer Dreifachsubstituierung der Doppelbindung gegenüber einer nur einfach substituierten Doppelbindung 275-300fach beschleunigt. Eine Peroxoiminosäure reagiert hingegen nur etwa 5fach schneller, wenn die Doppelbindung drei Alkylgruppen statt nur einer besitzt.

Wie bereits in Kapitel 2.4 erwähnt, ist ein weiterer Vorteil der intermediär gebildeten Peroxoiminosäure gegenüber der Peroxosäure, daß die Reaktion im Basischen abläuft und somit auch säurelabile Epoxide hergestellt werden können beziehungsweise auch säurelabile Olefine in der Synthese verwendet werden können.

## 3 Experimenteller Teil

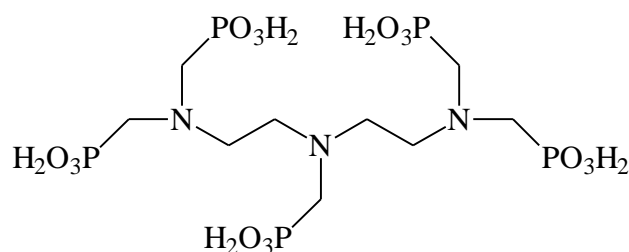
### 3.1 Chemikalien und Lösungsmittel

Im Rahmen dieser Arbeit kamen eine Vielzahl unterschiedlicher Chemikalien zum Einsatz. Kommerziell erhältliche Substanzen, wie zum Beispiel die Chlorameisensäureester, und auch die Lösungsmittel wurden in der höchsten erhältlichen Reinheitsstufe (mindestens 95 %) von den Firmen Fluka, Aldrich und Merck bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt. Nähere Angaben hierzu finden sich weiter unten im Text.

#### 3.1.1 Lösungsmittel und Zusätze

Das bei fast allen Messungen verwendete Wasserstoffperoxid, ist eine wäßrige 30 %ige Lösung namens Perhydrol der Firma Merck. Als Lösungsmittel wurden bidestilliertes Wasser, Tetrahydrofuran (THF) (Fluka, for HPLC) und Methanol (Aldrich) verwendet.

Für die wäßrigen Untersuchungen wurden alkalische Pufferlösungen (siehe Anhang) aus doppelt destilliertem Wasser hergestellt. Hierfür wurden die folgenden Substanzen verwendet:  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  (Merck, suprapur),  $\text{NaHCO}_3$  (Merck, p.a.),  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (Merck, suprapur) und di-Kaliumhydrogenphosphat-tri-hydrat ( $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) (Merck, p.a.). Die Puffer enthielten Dequest 2066 der Firma Monsanto als Komplexbildner.



**Abb. 3.1.1:** Dequest 2066 (Diethylentriamin- $\text{N},\text{N},\text{N}',\text{N}',\text{N}'$ -penta-(methylene phosphonsäure)) der Firma Monsanto

Ein Komplexbildner ist für die unterschiedlichen Reaktionen von Wasserstoffperoxid und Peroxosäuren sehr wichtig, da ansonsten der radikalische Zerfall, der durch Metallkationen ausgelöst wird, nicht ausgeschlossen werden kann. Dieser Zerfall würde das Ergebnis und die Kinetik der Reaktion verfälschen. Dequest eignete sich für die Versuche am besten, wie Lange bei seinen Untersuchungen zeigen konnte (Lange 1997). Mit EDTA als Komplexbildner werden größere Geschwindigkeitskonstanten ermittelt, was vermutlich damit begründet werden kann, daß EDTA im Vergleich zu Dequest stärker mit Wasserstoffperoxid oder den Peroxosäuren zu Aminoxiden reagieren kann (Lange 1997). EDTA verliert hierbei seine

komplexierenden Eigenschaften und der radikalische Zerfall kann nicht mehr vollständig unterdrückt werden.

Zugesetzte Säuren (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) und Basen (NaOH) wurden aus handelsüblichen Maßlösungskonzentrationen (Riedel-de Haën, Fixanal<sup>®</sup>) mit zweifach destilliertem Wasser in der gewünschten Konzentration angesetzt.

Um die Keton-katalysierte Perhydrolyse des Acetonitrils zu untersuchen, wurden Messungen durchgeführt, bei denen Aceton (Sigma-Aldrich, 99,9+%) und Fluoraceton (Aldrich, 99 %) zu der entsprechenden Lösung hinzugegeben wurde.

Auch andere Verbindungen können die Perhydrolyse beschleunigen. Eine Verbindung, die die Reaktionsgeschwindigkeit der Chlorameisensäureester mit Wasserstoffperoxid steigern kann, ist das Pyridin. Dieses wurde von der Firma Fluka (puriss., über Molsieb) bezogen.

### 3.1.2 Nitrile

Wie in Kapitel 4.1 beschrieben, wurde eine Vielzahl von Nitrilen mit Wasserstoffperoxid umgesetzt. Zu diesen Nitrilen gehören Acetonitril (Fluka, 99,5 %), Trichloracetonitril (Fluka, purum, ~ 97 %), Benzonitril (Sigma-Aldrich, 99,9 %), Cyanamid (Fluka, purum, ≥ 98 %) und Natriumcyanat (Fluka, purum, ≥ 97 %). Die beiden Nitrile (Trimethyl-cyanomethyl)-ammonium-chlorid und Di-(N-Methyl-morpholinium-acetonitril)-sulfat aus Kapitel 4.1.2 und 4.1.3 wurden freundlicherweise von der Firma Clariant GmbH für Messungen zur Verfügung gestellt.



**Abb. 3.1.1:** Lewis-Struktur der Verbindung (Trimethyl-cyanomethyl)-ammonium-chlorid und Di-(N-Methyl-morpholinium-acetonitril)-sulfat

### 3.1.3 Amide

Eine weitere Verbindungsklasse, bei der der thermische Zerfall in Gegenwart von Wasserstoffperoxid untersucht werden sollte, waren die Amide. Hier wurde allerdings nur Acetamid (Fluka, purum, ~ 99 %) näher untersucht.

### **3.1.4 Chlorameisensäureester**

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Anzahl von Chlorameisensäureestern bezüglich ihrer Reaktion mit Wasserstoffperoxid untersucht. Zu den hier verwendeten Chlorameisensäureestern zählen: Chlorameisensäurebenzylester (Fluka, ~ 95 %), Chlorameisensäureethylester (Fluka, > 98 %), Chlorameisensäuremethylester (Fluka, purum, ≥ 98 %), Chlorameisensäure-4-nitrobenzylester (Fluka, purum, ~97 %), Chlorameisensäure-4-nitrophenylester (Aldrich, 97 %) und Chlorthioameisensäure-O-4-fluorphenylester (Aldrich, 98 %).

### **3.1.5 Säurechloride**

Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit zu den Chlorameisensäureester wurden auch einige Säurechloride untersucht. Bei den hier verwendeten handelt sich um die folgenden Substanzen: 3-Chlorbenzoylchlorid (Fluka, ≥ 97 %), 4-Nitrobenzoylchlorid (Fluka, p.a., ≥ 99 %), 2-Nitrobenzoylchlorid (Fluka, purum, ≥ 97 %), Benzoylchlorid (Fluka, ≥ 97 %) und Acetylchlorid (Fluka, p.a., ≥ 99 %).

### **3.1.6 Peroxosäuren**

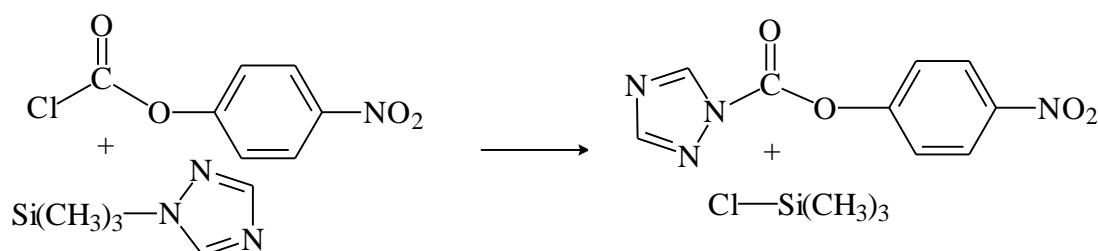
Die 3-Chlorperoxobenzoesäure der Firma Aldrich konnte nicht in großer Reinheit erworben werden. Weitere Bestandteile dieser käuflichen Substanz waren die 3-Chlorbenzoesäure und Wasser. Der tatsächliche Gehalt der Peroxosäure wurde mittels der iodometrischen Titration bestimmt (siehe Kapitel 3.3). Demnach handelte es sich bei 58,5 Gew% des Feststoffes um die gewünschte Peroxosäure.

Die p-tert-Butylperoxobenzoesäure wurde freundlicher Weise in 100 %iger Reinheit von Herrn Dr. K. Möbus aus der Arbeitsgruppe Prof. Dr. Boche, Universität Marburg zur Verfügung gestellt.

### 3.2 Synthesen

Viele intermediär gebildete Peroxosäuren wurden in dieser Arbeit untersucht. Die beiden Substanzen 1,2,4-Triazol-N-carbonsäure-4-nitrophenylester (TCNPE) und 1,2,4-Triazol-N-carbonsäure-4-nitrobenzylester (TCNBE), die sich mit Wasserstoffperoxid zu der gewünschten Peroxosäure umsetzen, mußten erst synthetisiert werden. Verwendet wurde die von Birkofer entwickelte Substitutionsreaktion, bei der ein Chlorrest gegen einen 1,2,4-Triazolrest ausgetauscht wird (Birkofer 1960). Das für beide Substanzen gleiche Verfahren wird nachfolgend einzeln beschrieben.

#### 3.2.1 Austausch des Chlors des Chlorameisensäure-4-nitrophenylesters durch 1,2,4-Triazol nach der Methode von Birkofer



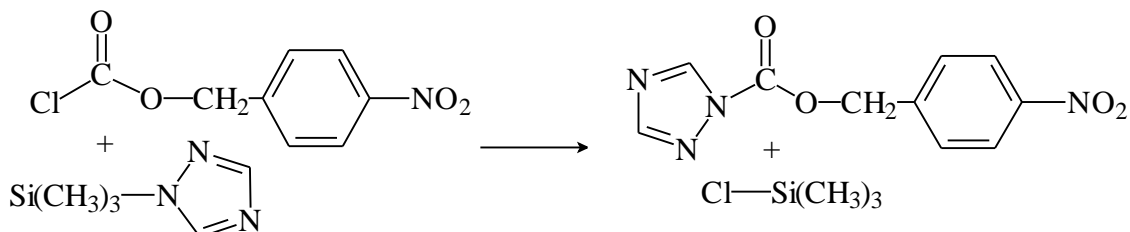
**Reaktionsschema 3.2.1:** Austausch des Chlors des Chlorameisensäure-4-nitrophenylesters (CANPE) durch 1,2,4-Triazol nach der Methode von Birkofer (Birkofer 1960)

In einem Einhalskolben werden 0,01 mol (1,428 ml) Trimethylsilyl-1,2,4-triazol (puriss.;  $\geq 99$  %, Fluka) bei 0 °C in 2,5 ml trockenem Benzol (99+, Aldrich) gelöst. Zu der Eisbad gekühlten Lösung wird unter Rühren und unter Luftausschluß mit Hilfe eines Tropftrichters eine Lösung aus 0,01 mol (2,0 g) Chlorameisensäure-4-nitrophenylester (CANPE) (97 %, Aldrich) in 2,5 ml trockenem Benzol langsam zugetropft.

Schon während des Zutropfens konnte ein weißer Niederschlag beobachtet werden. Nach beendeter Zugabe wurde noch ca. 15 Minuten bei Eiskühlung weitergerührt. Anschließend wurde das Benzol im Vakuum entfernt. Bei dem erhaltenen Rückstand handelte es sich bereits um das gewünschte Produkt 1,2,4-Triazol-N-carbonsäure-4-nitrophenylester (TCNPE).

Ausbeute:	1,7 g TCNPE (72,6 % der Theorie)
Elementaranalyse C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> :	ber. C 46,2 %, H 2,6 %, N 23,9 %
	gef. C 46,3 %, H 2,8 %, N 23,7 %

### 3.2.2 Austausch des Chlors des Chlorameisensäure-4-nitrobenylesters durch 1,2,4-Triazol nach der Methode von Birkofer



**Reaktionsschema 3.2.2:** Austausch des Chlors des Chlorameisensäure-4-nitrobenylesters (CANBE) durch 1,2,4-Triazol nach der Methode von Birkofer (Birkofer 1960)

0,01 mol (1,428 ml) Trimethylsilyl-1,2,4-triazol ( $\geq 97\%$ , Fluka) werden bei  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  in 2,5 ml trockenem Benzol (99+, Aldrich) gelöst. Zu der Eisbad gekühlten Lösung wird unter Rühren und Luftausschluß mit Hilfe eines Tropftrichters eine Lösung aus 0,01 mol (2,2 g) Chlorameisensäure-4-nitrobenylester (CANBE) (purum;  $\sim 97\%$ , Fluka) in 2,5 ml trockenem Benzol langsam zutropft. Die Lösung soll hierbei bei einer Temperatur von  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  gehalten werden. Es konnte schon während des Zutropfens ein weißer Niederschlag beobachtet werden. Unter Eiskühlung wurde nach beendeter Zugabe noch ca. 15 Minuten weitergerührt. Das gewünschte Produkt 1,2,4-Triazol-N-carbonsäure-4-nitrobenzylester (TCNBE) wurde durch das anschließende Entfernen des Benzols im Vakuum erhalten.

Ausbeute:	2,4 g TCNBE (96,7 % der Theorie)
Elementaranalyse $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_4$ :	ber. C 48,4 %, H 3,3 %, N 22,6 %
	gef. C 48,4 %, H 3,4 %, N 22,8 %

### 3.3 Konzentrationsbestimmung der Peroxoverbindungen

Bei den meisten Messungen in dieser Arbeit wurde für die *in situ* Darstellung von Peroxosäuren eine wäßrige Wasserstoffperoxidlösung verwendet. Diese Lösung enthielt zwar Stabilisatoren, dennoch war eine Zersetzung der Lösung zu beobachten. Deshalb wurde regelmäßig der Wasserstoffperoxidgehalt der Ausgangslösung überprüft. Dieses geschah durch cerimetrische Titration (0,1 mol/l Cer(IV)-sulfat-Maßlösung, Riedel-de Haën). Als Redoxindikator wurde eine Ferroinlösung verwendet. Zum Ansäuern der Lösungen wurde eine 3 N Schwefeläure (Maßlösung, Riedel-de Haën) verwendet.

Wenn die Konzentration von Peroxosäuren bestimmt werden soll, so ist zu bedenken, daß diese einen mehr oder weniger großen Anteil an Wasserstoffperoxid enthalten. Durch die von Lewis entwickelte Differenztitration kann sowohl der Peroxosäure- wie auch der Wasserstoffperoxidgehalt bestimmt werden (Lewis 1969). Hierbei wird zuerst der H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Gehalt durch cerimetrische Titration bei 0 °C bestimmt. Anschließend wird dann der Peroxosäuregehalt der gleichen Probe bei Raumtemperatur durch iodometrische Titration ermittelt. Der Wasserstoffperoxidgehalt der Probe wird dabei mit Hilfe der folgenden Gleichung berechnet.

$$n_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{V_{\text{Ce}(\text{SO}_4)_2} \cdot N_{\text{Ce}(\text{SO}_4)_2}}{2} \quad \text{Gleichung 3.3.1}$$

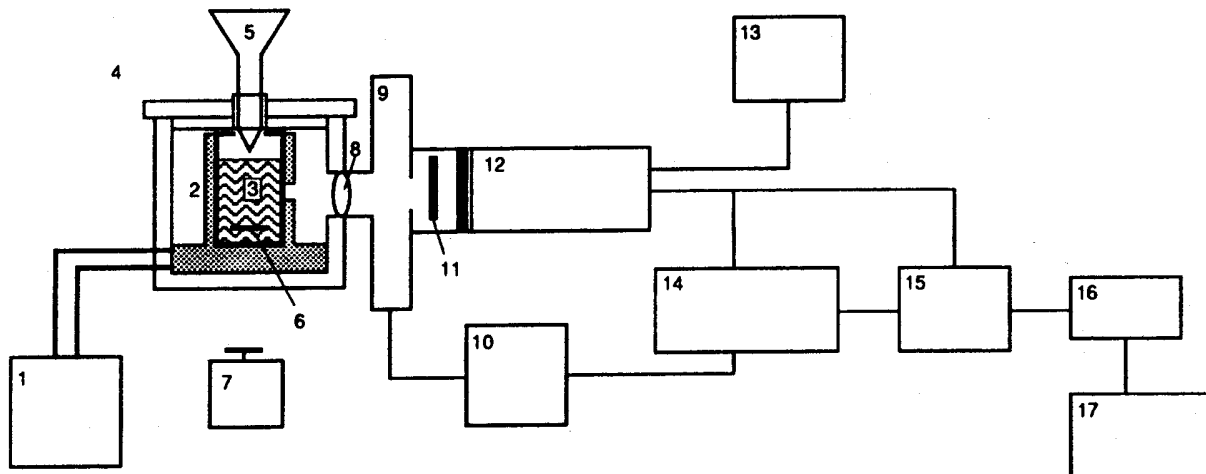
N steht hierbei für die Normalität und V für das eingesetzte Volumen der Titerlösung. Der Peroxosäuregehalt kann analog über die Gleichung 3.3.2 bestimmt werden.

$$n_{\text{Peroxosäure}} = \frac{V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{2} \quad \text{Gleichung 3.3.2}$$

Da die iodometrische Titration durch Luftsauerstoff gestört wird, ist es sinnvoll, diesen durch die Zugabe von Hydrogencarbonat (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) auszuschließen. Im Säuren bildet sich hieraus Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>) und es kommt zu einem sogenannte „Kohlendioxidsee“ über der Lösung.

### 3.4 Die Lumineszenzapparatur

Im Jahre 1987 entwickelte Schmidt eine Lumineszenzapparatur, mit der es möglich ist sowohl zeitaufgelöste als auch stationäre Experimente im Bereich zwischen 400 und 1800 nm durchzuführen (Schmidt 1987). Zur zeitabhängigen Messung der  $^1\text{O}_2$ -Phosphoreszenz wurde diese Apparatur von Böhme modifiziert (Böhme 1991).



**Abb. 3.4.1:** Lumineszenzapparatur zur zeitaufgelösten Messung der  $^1\text{O}_2$ -Phosphoreszenz-emission.

- 1: Thermostat, 2: thermostatisierbares Küvettengehäuse mit Austrittsöffnung, 3: Küvette,
- 4: abnehmbarer Deckel mit durchbohrtem Gummistopfen, 5: Trichter oder Pipette,
- 6: Magnetrührkern, 7: Magnetrührer, 8: Kondensorlinse, 9: Chopper, 10: Choppersteuerung,
- 11: Interferenzfilter (1270 nm), 12: Germaniumdiode mit Vorverstärker, 13: Spannungsversorgung,
- 14: Lock-in-Verstärker, 15: elektronischer Filter, 16: Voltmeter, 17: Rechner

Das thermostatisierbare Küvettengehäuse (2) faßt eine Quarzküvette (3) mit den Maßen 10 x 10 mm und einem Reaktionsvolumen von bis zu 3 ml. Sollen quantitative Messungen mit dieser Apparatur durchgeführt werden, so ist darauf zu achten, daß der Füllstand der Küvette die Austrittsöffnung übersteigt, da andernfalls das Phosphoreszenzsignal von der Füllhöhe abhängig ist. Hierfür genügen 2 ml Lösung. Durch einen passenden Deckel (4), der mit einem durchbohrten Gummistopfen verschlossen ist, wird das Eindringen von Licht während der Messung verhindert. Durch die Öffnung im Stopfen kann man unter Ausschluß von Tageslicht weitere Komponenten über einen Trichter oder eine  $\mu\text{l}$ -Pipette (5) zur Reaktionslösung geben. Hierdurch ist der Einfluß von Fremdlicht ausgeschlossen und die Messung kann ab dem Zugabezeitpunkt  $t = 0$  s erfolgen. Dieses ist besonders bei schnellen Reaktionen von Vorteil. Der Miniaturmagnetrührkern (6) in der Küvette sorgt für optimale Durchmischung aller Komponenten und verhindert mögliche Inhomogenitäten.

Bei der in der Meßküvette ablaufenden chemischen Reaktion kommt es zur Bildung von Singulettauerstoff. Dieser emittiert das für ihn typische Licht bei der Wellenlänge 1270 nm. Ein Teil des vom Probevolumen stammenden  $^1\text{O}_2$ -Phosphoreszenzsignals wird von der Konden-



sorlinse (8) ( $f = 14$  mm) gebündelt und durch den Chopper (9) moduliert. Der Chopper besteht aus einem sechsfenstrigen Chopperblatt und wird von der Choppersteuerung (10) mit einer Frequenz von 36 Hz betrieben. Bei dieser Frequenz erhält man eine optimale Signalintensität, wie Untersuchungen gezeigt haben, bei denen die Chopperfrequenz variiert wurde.

Unmittelbar vor den Detektor wurde ein Interferenzfilter (11) (IF 1270) plaziert, um ausschließlich das für Singulett-Sauerstoff charakteristische Lumineszenzlicht bei 1270 nm durchzulassen. Unerwünschte Fremdstrahlung wie langwellige Wärmestrahlung oder andere Chemilumineszenz soll hierdurch möglichst ausgeschlossen werden.

Als Detektor dient eine Germaniumdiode (12) (North Coast EO 817 L), die mit 250 V Hochspannung (13) versorgt wird. Diode und integrierter Vorverstärker müssen mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden. Ein Signal entsteht, wenn Lichtquanten der Phosphoreszenzstrahlung auf die Germaniumdiode treffen. Durch den Aufprall wird je nach Intensität der Strahlung eine bestimmte Anzahl von Ladungsträgern aus dem Halbleitermaterial freigesetzt. Diese führen dann zu einem lichtinduzierten Stromfluß.

Das von der Diode kommende Signal gelangt nun in den Lock-in-Verstärker (14) (Princeton Applied Research 5209), der mit der Choppersteuerung gekoppelt ist und nur solche Signale verstärkt, die sowohl phasen- als auch frequenzgleich mit der vorgegebenen Frequenz des Choppers sind. Durch diese spezielle Meßtechnik kann das Signal/Rausch Verhältnis wesentlich verbessert werden.

Ein nachgeschalteter elektronischer Filter (15) (North Coast 829 B) sorgt dafür, daß beispielsweise durch kosmische Strahlung hervorgerufene Störsignale herausgefiltert werden. Die so geglätteten und verstärkten Signale werden über ein Voltmeter (16) angezeigt und können nach Digitalisierung mit Hilfe des A/D-Wandlers des Voltmeters mit einem Rechner (17) zeitabhängig aufgezeichnet werden. Diese gemessene Spannung in V ist dem Phosphoreszenzsignal direkt proportional.

### **3.4.1 Durchführung der Lumineszenzmessung**

Für die Lumineszenzmessungen wurden alle Lösungen vor Beginn der Messung temperiert und bei größeren Temperaturdifferenzen zwischen gewünschter Proben- und Raumtemperatur wurde noch einmal direkt vor der Messung die Temperatur der Reaktionslösung überprüft. Wurde die Messung bei hoher Temperatur mit leicht flüchtigen Lösungsmitteln durchgeführt, so mußte die Küvette nach dem Start der Reaktion mit einem Küvettenstopfen verschlossen werden, indem in einem abgedunkelten Raum der Deckel des Küvettengehäuses kurz geöffnet wurde. Störlicht führt zu einem ungewollten Signal. Der Verschluß der Küvette ist sehr wichtig, um bei längeren Messungen die Verdunstung des Lösungsmittels möglichst gering zu halten.

Bei allen Messungen sollte das Gesamtvolumen 2 ml betragen. Das Lösungsmittelvolumen wurde also stets so gewählt, daß nach Zugabe aller weiteren flüssigen Zusätze, wie zum Beispiel Cyclohexen oder Wasserstoffperoxid, das gleiche Gesamtvolumen entsteht.

Sollten feste Edukte untersucht werden, so wurden diese direkt in die Quarzküvette eingewogen und in dem gewünschten Lösungsmittel gelöst. Auch flüssige Substanzen wurden direkt in die Küvette gegeben und mit dem Lösungsmittel gemischt.

Da bei unterschiedlicher Lösungsmitteltemperatur auch die Infrarotstrahlung unterschiedlich intensiv ist und diese Wärmestrahlung bei 1270 nm mitgemessen wird, wurde vor jeder Messung ein Minute lang ein so genanntes Dunkelsignal gemessen. Der Start der eigentlichen Messung erfolgte bei den meisten Reaktionen durch Zugabe von Wasserstoffperoxid mittels einer Kolbenhubpipette oder einer Mikroliterspritze zum Zeitpunkt  $t = 0$  s. Die Zugabe erfolgte dabei immer unter Lichtausschluß durch den durchbohrten Gummistopfen im Deckel des Küvettengehäuses.

Sollte es nötig sein, während der Reaktion oder zum Zeitpunkt  $t = 0$  s einen Feststoff zur Lösung hinzu zu geben, erfolgte dieses über einen Feststofftrichter.

Nach Reaktionsende wurde der abgespeicherte Datensatz vor der endgültigen Auswertung noch einer Basislinienkorrektur unterworfen. Dazu wurde der Mittelwert des vor Beginn der Messung aufgezeichneten Dunkelsignales festgestellt und dieser Wert von allen Phosphoreszenzintensitätswerten ( $I_P$ ) subtrahiert.

### **3.4.2. Bestimmung der Apparatekonstante**

Der in Kapitel 3.4 beschriebene Aufbau ist durch die Geometrie der verwendeten Optik und durch unterschiedliche Reflexionsverluste sehr spezifisch. Für die spätere Auswertung der Signale spielt daher die sogenannte Apparatekonstante  $a$  eine große Rolle.

Für das gemessene Signal, also die Phosphoreszenzintensität  $I_P$  gilt folgender Zusammenhang:

$$I_P = a \cdot k_P \cdot [{}^1O_2]_S = a \cdot k_P \cdot \tau_\Delta \cdot v_{{}^1O_2} \quad \text{Gleichung 3.4.1}$$

Für die Berechnung der Bildungsgeschwindigkeit des Singulett-Sauerstoffs  $v_{{}^1O_2}$  aus dem Signal  $I_P$  benötigt man also neben der Lebensdauer von Singulett-Sauerstoff  $\tau_\Delta$  und der Geschwindigkeitskonstanten der strahlenden  ${}^1O_2$ -Desaktivierung  $k_P$  im jeweiligen Lösungsmittel auch die Apparatekonstante  $a$ . Ist für ein System die Bildungsgeschwindigkeit des Singulett-Sauerstoffs  $v_{{}^1O_2}$  bereits bekannt, kann daraus die Apparatekonstante  $a$  bestimmt werden. In unserem Falle diente die bereits gut untersuchte Reaktion zwischen Molybdationen und Wasserstoffperoxid als Standardsystem (Böhme 1992), um die Apparatekonstante zu ermitteln. Bei konstanter Anfangskonzentration an Wasserstoffperoxid und konstantem pH-Wert ergibt

sich zu Beginn der Reaktion ein linearer Zusammenhang zwischen der Molybdationenkonzentration und der  $^1\text{O}_2$ -Phosphoreszenzintensität  $I_P$ .

Unter den oben genannten Bedingungen läßt sich eine Apparatekonstante  $a$  von

$$a = (1,0 \pm 0,1) \cdot 10^8 \text{ V} \cdot (\text{mol/l})^{-1} \cdot \text{s}$$

ermitteln. Nähere Angaben zur Berechnung stehen in der Doktorarbeit von Böhme (Böhme 1991).

### **3.4.3 Empfindlichkeit der Lumineszenzapparatur**

Stellt man eine mit Wasser gefüllte Küvette in das thermostatisierte Gehäuse der Lumineszenzapparatur, so läßt sich bei 30 °C ein Dunkelsignal von  $I_D = 0,6 \cdot 10^{-4}$  V feststellen. Alle  $^1\text{O}_2$ -Phosphoreszenzsignale, die unterhalb dieses Dunkelstroms liegen, können nicht als solche registriert werden. Das Signal sollte demnach mindestens doppelt so hoch sein wie das Dunkelsignal, um noch mit Sicherheit von einem Phosphoreszenzsignal sprechen zu können. Mit Hilfe der in Kapitel 3.4.2 bestimmten Apparatekonstante  $a = 1,0 \cdot 10^8 \text{ V} \cdot (\text{mol/l})^{-1} \cdot \text{s}$  und der bekannten Geschwindigkeitskonstanten der Phosphoreszenz von  $^1\text{O}_2$  in Wasser  $k_P = 0,21 \text{ s}^{-1}$  (Schmidt 1999) kann man die kleinste meßbare stationäre Konzentration an Singulett-Sauerstoff  $[^1\text{O}_2]_S$  bestimmen. Setzt man die Werte in die Gleichung 3.4.1 ein, so ergibt sich folgende Empfindlichkeit bezüglich der Singulett-Sauerstoffkonzentration:

$$[^1\text{O}_2]_S = \frac{2 \cdot I_D}{a \cdot k_P} = \frac{2 \cdot 0,6 \cdot 10^{-4}}{1,0 \cdot 10^8 \cdot 0,21} \frac{\text{mol}}{\text{l}} = 5,7 \cdot 10^{-12} \frac{\text{mol}}{\text{l}} \quad \text{Gleichung 3.4.2}$$

Dieser kleine Wert sollte jedoch nicht darüber hinwegtäuschen, daß nicht alle  $^1\text{O}_2$ -Quellen auch wirklich beobachtet werden können. Betrachtet man zum Beispiel die geringe Lebensdauer des Singulett-Sauerstoffs in Wasser  $\tau_\Delta = 3,1 \mu\text{s}$  (Egorov 1989), so muß die Bildungsgeschwindigkeit  $v_{1\text{O}_2}$  nach Gleichung 3.4.1 mindestens  $1,8 \cdot 10^{-6} (\text{mol/l}) \cdot \text{s}^{-1}$  betragen, um eine stationäre  $^1\text{O}_2$ -Konzentration von  $5,7 \cdot 10^{-12} \text{ mol/l}$  zu erhalten.

### 3.5 Berechnung der Singulettstauerstofflebensdauer

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Vielzahl von Lösungsmittel- oder Substanzgemischen untersucht. Bei den  $^1\text{O}_2$ -Phosphoreszenzmessungen ist es für die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten oder der Gesamtmenge an entwickelten Singulettstauerstoff wichtig, die Singulettstauerstofflebensdauer  $\tau_\Delta$  der verwendeten Gemische zu kennen. Der Einfluß einer großen Zahl chemischer Substanzen auf die Lebensdauer von Singulettstauerstoff ist bereits bekannt (Wilkinson 1995). Kennt man die  $^1\text{O}_2$ -Lebensdauer in der reinen Substanz, so ist es möglich, die Singulettstauerstofflebensdauer eines beliebigen Gemisches zu berechnen.

Die ersten Überlegungen gehen auf Hurst und Schuster zurück (Hurst 1983). Sie stellten fest, daß sich die Geschwindigkeitskonstante der  $^1\text{O}_2$ -Löschung  $k_q$  additiv aus den für alle terminalen Bindungen X-Y des Löschermoleküls charakteristischen Geschwindigkeitskonstanten  $k_{XY}$  zusammensetzt.

$$k_q = [\text{LM}] \cdot \sum N_{XY} k_{XY} \quad \text{Gleichung 3.5.1}$$

Somit sind die Geschwindigkeitskonstanten der  $^1\text{O}_2$ -Löschung für Wasserstoffperoxid ( $k_q^{\text{H}_2\text{O}_2}$ ) und für Wasser ( $k_q^{\text{H}_2\text{O}}$ ) gleich.

$$k_q^{\text{H}_2\text{O}_2} \approx k_q^{\text{H}_2\text{O}}$$

In Gleichung 3.5.1 ist [LM] die Konzentration des Lösungsmittels und  $N_{XY}$  die Häufigkeit, mit der eine bestimmte Bindung X-Y im Lösungsmittel vorkommt. Diese Beziehung kann auch erweitert werden und so ist es möglich, die Geschwindigkeitskonstante  $k_q^{\text{Gemisch}}$  für die  $^1\text{O}_2$ -Löschung eines beliebigen Substanzgemisches mit  $i$  Komponenten zu berechnen:

$$k_q^{\text{Gemisch}} \approx \sum_i k_q^i \cdot [i]_r \quad \text{Gleichung 3.5.2}$$

Dabei steht  $k_q^i$  für die Geschwindigkeitskonstante der  $^1\text{O}_2$ -Desaktivierung durch die Substanz  $i$  und  $[i]_r$  ist die reale Konzentration der jeweiligen Komponente  $i$ . Die Werte für  $k_q^i$  erhält man aus der Singulettstauerstofflebensdauer in der reinen Verbindung über die bereits in Kapitel 2.1.4.2 angegebene Beziehung:

$$\tau_\Delta = \frac{1}{k_d + k_p} = \frac{1}{k_q} \quad \text{Gleichung 2.1.6}$$

Allerdings enthält  $k_q^i$  zudem noch die Konzentration der Substanz  $i$ , wenn die Lösung nur aus dieser Verbindung bestünde.

$$k_q^i = \frac{1}{\tau_\Delta \cdot [i]} \quad \text{Gleichung 3.5.3}$$

Praktische wird also die Singulett-Sauerstofflebensdauer  $\tau_{\Delta}$  einer Lösung mit einem Gesamtvolumen von  $V_{\text{ges}} = 2 \text{ ml}$ , die zum Beispiel aus THF als Lösungsmittel ( $V_{\text{THF}} = 1,906 \text{ ml}$ ), einem Feststoff und Wasserstoffperoxid ( $V_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0,094 \text{ ml}$ ) besteht, wie folgt berechnet:

$$\tau_{\Delta} = \frac{1}{k_q^{\text{ges}}}. \quad \text{Gleichung 3.5.4}$$

Mit Gleichung 3.5.2 gilt weiterhin:

$$k_q^{\text{ges}} = k_q^{\text{H}_2\text{O}_2} [\text{H}_2\text{O}_2] + k_q^{\text{THF}} [\text{THF}]. \quad \text{Gleichung 3.5.5}$$

Setzt man in Gleichung 3.5.5 die entsprechenden Werte<sup>#</sup> ein, so ergibt sich für  $k_q^{\text{ges}}$ :

$$k_q^{\text{ges}} = \frac{10^6}{3,1 \cdot 55,5 \text{ mol} \cdot \text{s}} \cdot 2,6 \frac{\text{mol}}{\text{l}} + \frac{10^6}{20,4 \cdot 12,3 \text{ mol} \cdot \text{s}} \cdot 11,8 \frac{\text{mol}}{\text{l}} = 62139 \text{ s}^{-1}.$$

Für die Lebensdauer erhält man somit mit Gleichung 3.5.4 einen Wert von:

$$\tau_{\Delta} = \frac{1}{62139} \text{ s} = 16,1 \cdot 10^{-6} \text{ s}.$$

Vergleicht man nun die Werte der Geschwindigkeitskonstanten der strahlenden Desaktivierung  $k_p$  ( $k_p^{\text{H}_2\text{O}} = 0,21 \text{ s}^{-1}$  (Schmidt 1999),  $k_p^{\text{THF}} = 0,51 \text{ s}^{-1}$  (Schmidt 1990)) mit den Werten der strahlungslosen Desaktivierung  $k_d$  ( $k_d^{\text{H}_2\text{O}} = 3,2 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ ,  $k_d^{\text{THF}} = 5,0 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$  (Wilkinson 1995)) für die hauptsächlich in dieser Arbeit verwendeten Lösungsmittel, wird offensichtlich, daß  $k_p$  gegenüber  $k_d$  vernachlässigt werden kann. Für die Bestimmung der Lebensdauer ist also folglich überwiegend  $k_d$  wichtig.

Vergleicht man nun die mit Hilfe der Gleichungen 3.5.3 und 2.1.6 berechneten Singulett-Sauerstofflebensdauern  $\tau_{\Delta}$  mit den experimentell ermittelten, so stellt man eine große Übereinstimmung fest, wie Bender an Beispielen in seiner Arbeit zeigen konnte. Die Messung der  $^1\text{O}_2$ -Lebensdauer für alle Lösungsmittelgemische ist demnach nicht erforderlich, da diese berechnet werden kann, sofern alle  $^1\text{O}_2$ -Lebensdauern der verwendeten Komponenten bekannt sind (Bender 2000 b).

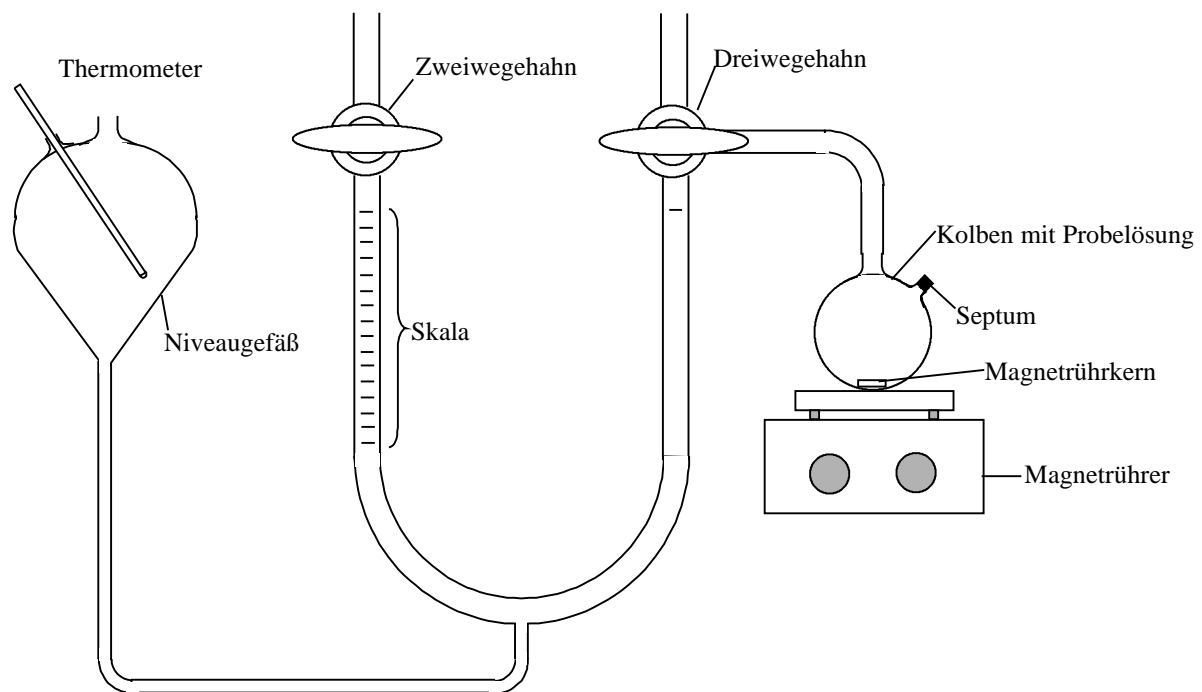
<sup>#</sup>  $M(\text{THF}) = 72,11 \text{ g/mol}$ ;  $\sigma = 0,89 \text{ g/ml}$ ;  $\tau_{\Delta}^{\text{THF}} = 20,4 \cdot 10^{-6} \text{ s}$  (Hurst 1982);  $M(\text{H}_2\text{O}) = 18,02 \text{ g/mol}$ ;  $\tau_{\Delta}^{\text{H}_2\text{O}_2} = 3,1 \cdot 10^{-6} \text{ s}$  (Egorov 1989)

An dieser Stelle sei noch angemerkt, daß die Geschwindigkeitskonstante der Löschung  $k_P$  vom Brechungsindex  $n^*$  des jeweiligen Lösungsmittels abhängig ist (Scurlock 1995). Für ein Gemisch aus THF und Wasser kann mit  $k_P = k_P^{\text{THF}} \cdot (n_{\text{H}_2\text{O}}^2 / n_{\text{THF}}^2)$  eine Geschwindigkeitskonstante  $k_P$  von  $0,45 \text{ s}^{-1}$  errechnet werden. Dieser Wert wurde bei der Berechnung der Reaktionen in THF herangezogen.

---

\*  $n_{\text{H}_2\text{O}} = 1,33$  (Organikum 1990),  $n_{\text{THF}} = 1,41$  (Scurlock 1995)

### 3.6 Durchführung gasvolumetrischer Messungen



**Abb. 3.6.1:** Gasvolumetrische Apparatur

Zur Untersuchung der während einer Reaktion freigesetzten Gasmenge wurden bereits eine Vielzahl von Apparaturen entwickelt. Für die gasvolumetrischen Messungen der Umsetzung von Wasserstoffperoxid und Acetonitril sowie auch der anderen Reaktionen wurde eine Apparatur gewählt, die aus einem mit Sperrflüssigkeit versetzten U-Rohr besteht. An dem einen Schenkel ist ein Dreiwegehahn angebracht, an dessen einem Ausgang der Kolben mit der Probelösung hängt. Es wird eine Lösung der zu untersuchenden Komponente mit einer bestimmten Konzentration in dem gewünschten Lösungsmittel ohne Wasserstoffperoxid hergestellt und von vorne herein in den Kolben gegeben. Die beiden Hähne werden geschlossen, so daß kein Gas mehr in die Umgebung entweichen kann. Zum Zeitpunkt  $t = 0$  s wird mittels einer Spritze durch ein Septum Wasserstoffperoxid zugegeben. Vereinzelt kann es auch erforderlich sein, eine andere Substanz zum Zeitpunkt  $t = 0$  s zuzuspritzen. Das sich entwickelnde Gas verdrängt nun die Sperrflüssigkeit, aus dem einen Schenkel mehr und mehr, bis dieser leer ist. Die Sperrflüssigkeit, in diesem Falle gesättigte, wäßrige Natriumchloridlösung, darf dabei weder mit dem sich entwickelnden Gas reagieren noch dieses in größeren Mengen lösen. Am tiefsten Punkt des U-Rohres ist über eine Schlauchverbindung ein Niveaugefäß angebracht, das die Sperrflüssigkeit auffängt. Das sich bildende Gas steigt derweil in den zweiten Schenkel, der am oberen Ende einen Zweiwegehahn aufweist und mit einer Skala versehen ist, um das Volumen des frei gewordenen Gases ablesen zu können. Für die Bestimmung des Gases ist es wichtig, auch die Gasmenge aus dem ersten Schenkel zu erfassen.

Zu diesem Zwecke wird das Niveaugefäß so lange gesenkt, bis das Gas aus dem ersten Schenkel in den zweiten gelangt ist, beziehungsweise bis das Flüssigkeitsniveau im ersten Schenkel wieder bis zu seiner anfänglichen Höhe gestiegen ist.

Zur Auswertung der Messung wird das ideale Gasgesetz als Berechnungsgrundlage angenommen:

$$n = \frac{p_0 \cdot V}{R \cdot T} \quad \text{Gleichung 3.6.1}$$

Hierbei ist  $n$  die Stoffmenge des Gases in mol,  $R$  die ideale Gaskonstante (8,31441 J/(K·mol)),  $T$  die Temperatur der Sperrflüssigkeit in Kelvin,  $p_0$  der Luftdruck und  $V$  das Gasvolumen des gebildeten Gases in  $\text{m}^3$ .

Da das in der Apparatur gesammelte Gas mit Wasserdampf gesättigt ist, muß für den im Gasvolumen herrschenden Druck  $p_0$  sowohl der Partialdruck des Gases  $p_{\text{Gas}}$  sowie der Sättigungsdampfdruck der Sperrflüssigkeit  $p_{\text{Sperr}}$  gemäß Gleichung 3.6.2 berücksichtigt werden.

$$p_0 = p_{\text{Gas}} + p_{\text{Sperr}} \quad \text{Gleichung 3.6.2}$$

Bei dem Druck  $p_0$  in Gleichung 3.6.2 handelt es sich auch um den äußeren Luftdruck  $p_0$ . Gleichung 3.6.1 wird somit zu:

$$n = \frac{(p_0 - p_{\text{Sperr}}) \cdot V}{R \cdot T} \quad \text{Gleichung 3.6.3}$$

Die Temperaturabhängigkeit des Dampfdruckes über einer gesättigten Natriumchloridlösung ist im Anhang im Kapitel 7.4 enthalten.

Vergleicht man nun die Stoffmenge des gebildeten Gases mit der laut Reaktionsmechanismus maximal möglichen Stoffmenge an Gas, so erkennt man bei bekannter Reaktionsgleichung, wieviel Prozent der eingesetzten Substanz sich wirklich umgesetzt hat. Das Ergebnis kann aber auch einen Hinweis auf einen falschen Reaktionsmechanismus geben.

Das Verhältnis in Gleichung 3.6.4 zwischen Stoffmenge freigesetzten Gas  $n^{\text{G}}$  zu Stoffmenge eingesetzter Substanz  $n^{\text{S}}$  wird als Äquivalent  $\text{äq}$  bezeichnet.

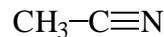
$$\text{äq} = \frac{n^{\text{G}}}{n^{\text{S}}} \quad \text{Gleichung 3.6.4}$$



## 4 Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Reaktion von Nitrilen mit Wasserstoffperoxid

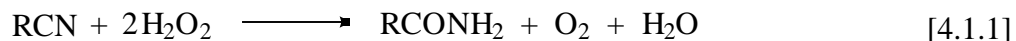
#### 4.1.1 Die Radziszewski-Reaktion zwischen Acetonitril und Wasserstoffperoxid in Abwesenheit von Ketonen



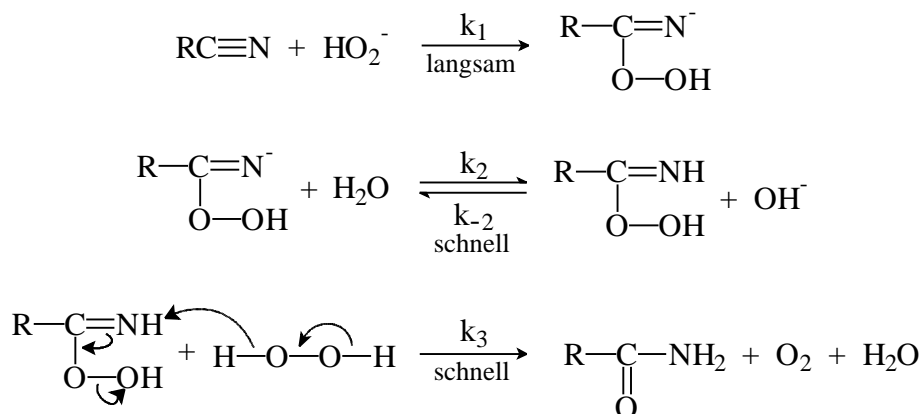
Acetonitril

Wie bereits im Kapitel 2.4 erwähnt, untersuchte erstmals Wiberg den Mechanismus der Radziszewski-Reaktion (Wiberg 1953, Wiberg 1955). Als Nitrile verwendete er ein Benzonnitril sowie zwei Benzonnitrilderivate. Die Umsetzung der Nitrile mit Wasserstoffperoxid wurde in 25 %igen bis 50 %igen Aceton-Wasser-Lösungen in einem schwach alkalischen pH-Bereich von 7 bis 9 durchgeführt.

Nach Wiberg ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion [4.1.1] erster Ordnung bezüglich der Nitrilkonzentration, sowie der Wasserstoffperoxidkonzentration und auch der Hydroxydionenkonzentration.



Unter Zugrundelegung dieser Ergebnisse hat Wiberg für die Radziszewski-Reaktion den nachfolgenden, in der Literatur allgemein akzeptierten, Reaktionsmechanismus postuliert:



**Reaktionsschema 4.1.1:** Reaktionsschema nach Wiberg für die Reaktion von Nitrilen mit Wasserstoffperoxid in schwach alkalischer Lösung (Wiberg 1953, Wiberg 1955)

Hiernach sollte für den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt das folgende Zeitgesetz gelten.

$$-\frac{d[\text{RCN}]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = k_1 [\text{RCN}] \cdot [\text{HOO}^-]. \quad \text{Gleichung 4.1.1}$$

Weiterhin kann für die Gesamtkonzentration an Wasserstoffperoxid  $[\text{H}_2\text{O}_2]_g$  geschrieben werden:

$$[\text{H}_2\text{O}_2]_g = [\text{H}_2\text{O}_2] + [\text{HOO}^-] \quad \text{Gleichung 4.1.2}$$

Unter Berücksichtigung der Säurekonstante von Wasserstoffperoxid  $K_S^{\text{H}_2\text{O}_2}$

$$K_S^{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HOO}^-]}{[\text{H}_2\text{O}_2]} \quad \text{Gleichung 4.1.3}$$

und der Gleichung 4.1.2 ergibt sich der folgende Zusammenhang:

$$-\frac{d[\text{RCN}]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = k_1 \frac{K_S^{\text{H}_2\text{O}_2}}{([\text{H}^+] + K_S^{\text{H}_2\text{O}_2})} \cdot [\text{RCN}] \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]_g \quad \text{Gleichung 4.1.4}$$

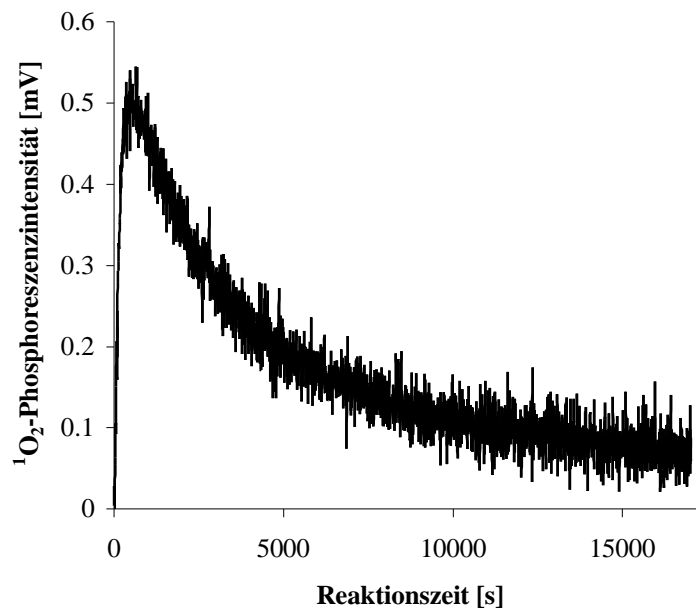
Die  $[\text{OH}^-]$ -Abhängigkeit der Reaktion ist durch den pH-abhängigen Faktor  $F(\text{H}_2\text{O}_2)$  gegeben.

$$F(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{K_S^{\text{H}_2\text{O}_2}}{([\text{H}^+] + K_S^{\text{H}_2\text{O}_2})} \quad \text{Gleichung 4.1.5}$$

Die später von Lange durchgeführten Testversuche mit dem System Acetonitril/Wasserstoffperoxid mittels der direkten Nachweismethode für Singulett-Sauerstoff schießen im Einklang mit dem Wiberg'schen Mechanismus zu stehen (Lange 1997). Bei Langes Untersuchungen der Umsetzung von Acetonitril mit Wasserstoffperoxid bei einem pH-Wert von 10 und unter Verwendung äquimolarer Eduktkonzentrationen konnte er erstmals den Nachweis erbringen, daß unter diesen Bedingungen die Reaktion zwischen Wasserstoffperoxid und Acetonitril zur Bildung von Singulett-Sauerstoff im  $^1\Delta_g$ -Zustand führt. Weiterhin stellte er fest, daß die Bildung von Singulett-Sauerstoff nach einer Reaktion zweiter Ordnung erfolgt.

Eigene Messungen unter den von Lange gewählten Bedingungen konnten seine Beobachtungen bestätigen. Die Abbildung 4.1.1 zeigt den beobachteten Phosphoreszenz-Zeit-Verlauf.

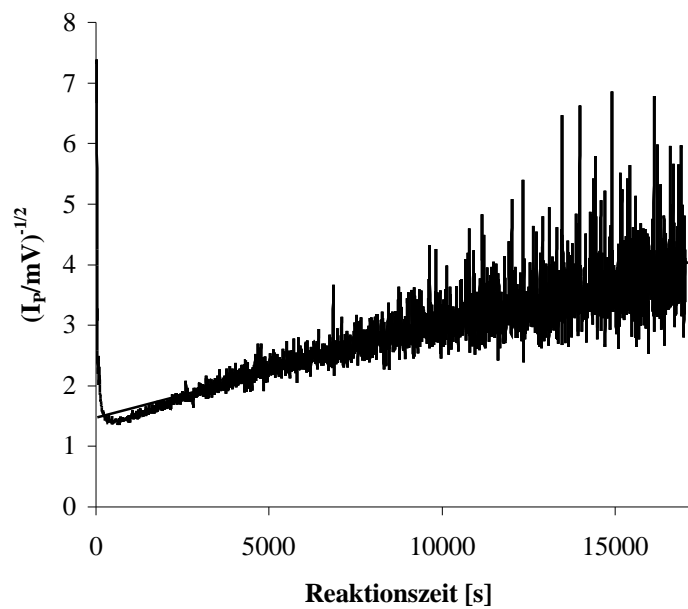
Bei der Auftragung von  $(I_p/mV)^{-1/2}$  über der Reaktionszeit  $t$  ergibt sich eine Gerade, wie man in der Abbildung 4.1.2 sehen kann. Dieses wird für eine Reaktion zweiter Ordnung auch erwartet.



**Abb. 4.1.1:**  $^1\text{O}_2$ -Phosphoreszenzintensität  $I_P$  als Funktion von der Zeit  $t$  für die Reaktion zwischen Acetonitril und Wasserstoffperoxid

$[\text{CH}_3\text{CN}] = 0,94 \text{ mol/l}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,94 \text{ mol/l}$ ; wäßrige Pufferlösung  $\text{pH} = 9,9$  (siehe Anhang);

$T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$



**Abb. 4.1.2:** Auftragung von  $(I_P/\text{mV})^{-1/2}$  über die Zeit  $t$  für die Kurve aus Abbildung 4.1.1

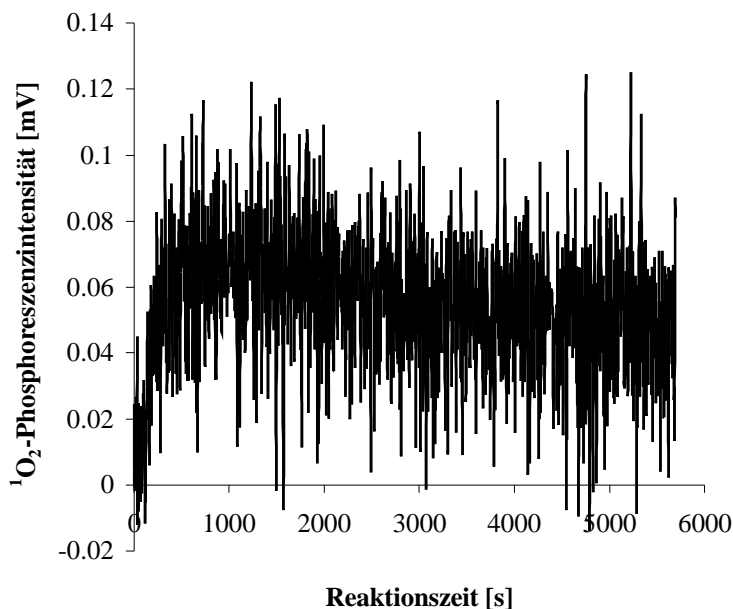
$[\text{CH}_3\text{CN}] = 0,94 \text{ mol/l}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,94 \text{ mol/l}$ ; wäßrige Pufferlösung  $\text{pH} = 9,9$  (siehe Anhang);

$T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$

Nach dem Wiberg'schen Mechanismus sollten am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Singulett-Sauerstoffentwicklung beide Ausgangskomponenten beteiligt sein. Danach müßte bei einem Überschuß von Wasserstoffperoxid beziehungsweise von Nitril die Bildung von Singulett-Sauerstoff nach einer Reaktion pseudo-erster Ordnung ablaufen. Zur Überprüfung dieser Schlußfolgerung wurden in dieser Arbeit Messungen mit dem System Acetonitril/Wasserstoffperoxid bei einem pH-Wert  $> 9,0$  unter folgenden Bedingungen durchgeführt:

- a)  $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{g}}(0) \gg [\text{CH}_3\text{CN}]_{\text{g}}(0)$ ,
- b)  $[\text{CH}_3\text{CN}]_{\text{g}}(0) \gg [\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{g}}(0)$ .

Die verwendeten Pufferlösungen enthielten jeweils Dequest als Komplexbildner ( $[\text{Dequest}] = 10^{-4} \text{ mol/l}$ ). Bei den von Wiberg oder McIsaac gewählten pH-Werten (7 - 9) kann, wie aus Abbildung 4.1.3 hervorgeht, nur eine geringe Menge an Singulett-Sauerstoff detektiert werden (Wiberg 1953, Wiberg 1955, McIsaac 1971).

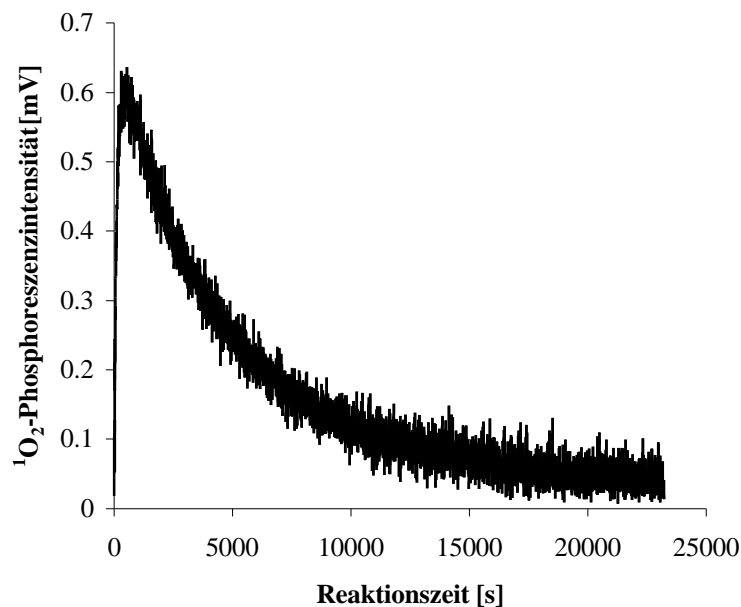


**Abb. 4.1.3:**  $^1\text{O}_2$ -Phosphoreszenzintensität  $I_p$  als Funktion von der Zeit  $t$  für die Reaktion zwischen Acetonitril und Wasserstoffperoxid

$[\text{CH}_3\text{CN}] = 0,5 \text{ mol/l}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5,0 \text{ mol/l}$ ; wäßrige Pufferlösung pH = 8,0 (siehe Anhang);  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$

Bei pH-Werten unterhalb von 9 liegt die Bildungsgeschwindigkeit von Singulett-Sauerstoff unter den gewählten Bedingungen ( $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{g}}(0) = 5,0 \text{ mol/l}$  und  $[\text{CH}_3\text{CN}]_{\text{g}}(0) = 0,5 \text{ mol/l}$ ) offensichtlich an der Grenze der Nachweisbarkeit. Wie in Kapitel 3.4.3 ausgeführt wurde, sollte in wäßriger Lösung die  $^1\text{O}_2$ -Bildungsgeschwindigkeit größer als  $1,8 \cdot 10^{-6} (\text{mol/l}) \cdot \text{s}^{-1}$  sein.

In Abbildung 4.1.4 ist die Meßkurve bei 30 °C für  $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{g}}(0) \gg [\text{CH}_3\text{CN}]$  bei einem pH-Wert von 10,5 wiedergegeben.



**Abb. 4.1.4:**  $^1\text{O}_2$ -Phosphoreszenzintensität  $I_p$  als Funktion von der Zeit  $t$  für die Reaktion zwischen Acetonitril und Wasserstoffperoxid  
 $[\text{CH}_3\text{CN}] = 0,5 \text{ mol/l}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5,0 \text{ mol/l}$ ; wäßrige Pufferlösung  $\text{pH} = 10,5$  (siehe Anhang);  
 $T = 30 \text{ °C}$

Wenn der von Wiberg postulierte Mechanismus auch für die Reaktion von Acetonitril mit Wasserstoffperoxid in wäßriger Lösung in Abwesenheit von Aceton zutreffen sollte, dann wäre zu erwarten, daß die  $^1\text{O}_2$ -Bildungsgeschwindigkeit nach einer Reaktion pseudo-erster Ordnung ablaufen sollte.

Für die Abnahmegeschwindigkeit der Edukte und die Bildungsgeschwindigkeit von Singulett-Sauerstoff gilt:

$$-\frac{d[\text{RCN}]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = \frac{d[{}^1\text{O}_2]}{dt} = k_1 \cdot F(\text{H}_2\text{O}_2) \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{g}}(0) \cdot [\text{RCN}] \quad \text{Gleichung 4.1.6}$$

und somit:

$$\frac{d[{}^1\text{O}_2]}{dt} = -\frac{d[\text{RCN}]}{dt} = k_{\text{exp}}'(\text{RCN}) \cdot [\text{RCN}] \quad \text{Gleichung 4.1.7}$$

mit der experimentellen Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung  $k_{\text{exp}}'(\text{RCN})$ :

$$k_{\text{exp}}'(\text{RCN}) = k_1 \cdot F(\text{H}_2\text{O}_2) \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{g}}(0). \quad \text{Gleichung 4.1.8}$$

Für die Nitrilkonzentration zum Zeitpunkt  $t$   $[\text{RCN}](t)$  gilt weiterhin:

$$[\text{RCN}](t) = [\text{RCN}](0) \cdot e^{-k_{\text{exp}}'(\text{RCN}) \cdot t} \quad \text{Gleichung 4.1.9}$$

Damit wird aus Gleichung 4.1.7:

$$\frac{d[{}^1\text{O}_2]}{dt} = k_{\text{exp}}'[\text{RCN}](t) \cdot e^{-k_{\text{exp}}'(\text{RCN}) \cdot t} \quad \text{Gleichung 4.1.10}$$

und für die zeitabhängige Messung der Singulett-sauerstoffphosphoreszenz  $I_P$  ergibt sich mit Gleichung 2.1.10 Seite 14:

$$I_P = c \cdot k_{\text{exp}}'(\text{RCN}) \cdot [\text{RCN}](0) \cdot e^{-k_{\text{exp}}'(\text{RCN}) \cdot t} \quad \text{Gleichung 4.1.11}$$

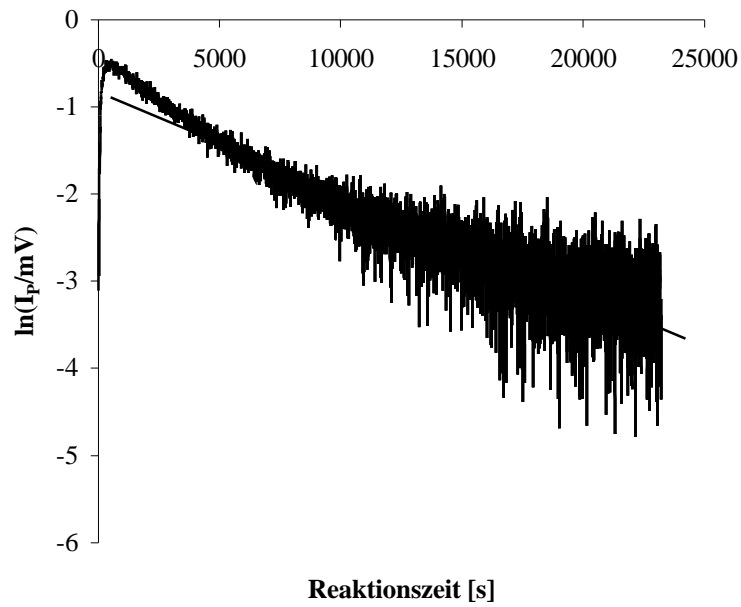
mit der Konstanten  $c$ , die sich aus der Apparatekonstanten  $a$ , der Geschwindigkeitskonstanten der Phosphoreszenz  $k_P$  und der Singulett-sauerstofflebensdauer  $\tau_\Delta$  zusammensetzt.<sup>#</sup>

$$c = a \cdot k_P \cdot \tau_\Delta \quad \text{Gleichung 2.1.9}$$

Nach Gleichung 4.1.11 sollte die Auftragung von  $\ln(I_P/\text{mV})$  über der Reaktionszeit  $t$  eine Gerade ergeben. Dieses ist jedoch nicht der Fall, wie aus Abbildung 4.1.5 hervorgeht.

---

<sup>#</sup>  $a = 1,0 \cdot 10^8 \text{ V} \cdot (\text{mol/l})^{-1} \cdot \text{s}$ ,  $k_P = 0,21 \text{ s}^{-1}$  (Schmidt 1999),  $\tau_\Delta = 3,1 \cdot 10^{-6} \text{ s}$  (Egorov 1989)

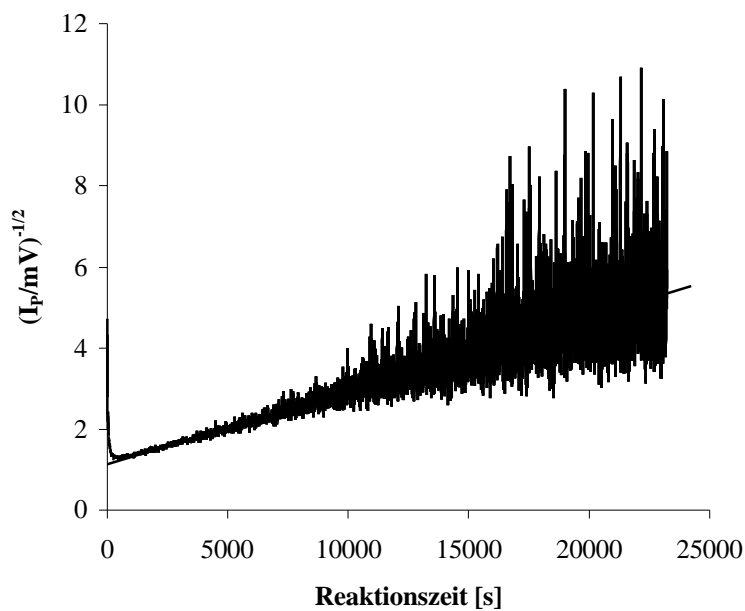


**Abb. 4.1.5:** Auftragung von  $\ln(I_p/mV)$  über die Zeit  $t$  für die Kurve aus Abbildung 4.1.4

$[CH_3CN] = 0,5 \text{ mol/l}$ ;  $[H_2O_2] = 5,0 \text{ mol/l}$ ; wäßrige Pufferlösung  $pH = 10,5$  (siehe Anhang);

$T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$

Die Auftragung von  $(I_p/mV)^{-1/2}$  über der Reaktionszeit  $t$  (Abbildung 4.1.6) hingegen ergibt eine Gerade, weshalb auf eine Reaktion zweiter Ordnung geschlossen werden kann. Hieraus folgt eindeutig, daß die Reaktion, die zur Bildung von Singulett-Sauerstoff führt, auch bei einem Überschuß an Wasserstoffperoxid nach einer Reaktion zweiter Ordnung erfolgt und weiterhin, daß Wasserstoffperoxid nicht am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt beteiligt ist. Dieser Befund ist nicht mit dem Wiberg'schen Mechanismus vereinbar.



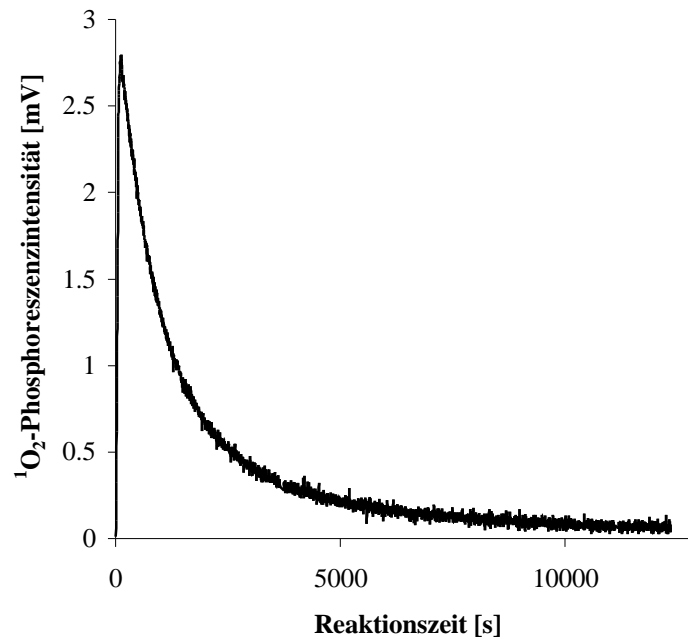
**Abb. 4.1.6:** Auftragung von  $(I_P/mV)^{-1/2}$  über die Zeit  $t$  für die Kurve aus Abbildung 4.1.4

$[CH_3CN] = 0,5 \text{ mol/l}$ ;  $[H_2O_2] = 5,0 \text{ mol/l}$ ; wäßrige Pufferlösung  $pH = 10,5$  (siehe Anhang);

$T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$

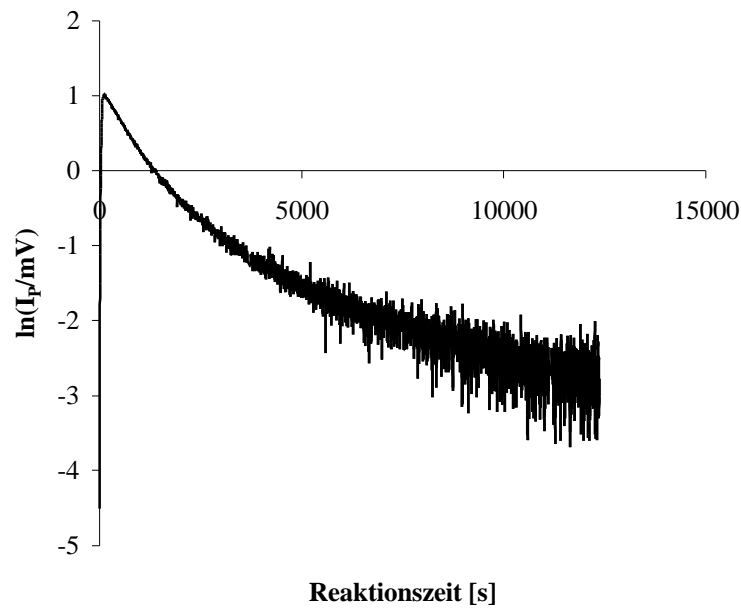
Es wurden auch Untersuchungen mit einem großen Überschuß an Acetonitril durchgeführt. Abbildung 4.1.7 zeigt den Verlauf der  $^1O_2$ -Phosphoreszenzintensität  $I_P$  in Abhängigkeit von der Reaktionszeit.





**Abb. 4.1.7:**  $^1\text{O}_2$ -Phosphoreszenzintensität  $I_p$  als Funktion von der Zeit  $t$  für die Reaktion zwischen Acetonitril und Wasserstoffperoxid  
[ $\text{CH}_3\text{CN}$ ] = 5,0 mol/l; [ $\text{H}_2\text{O}_2$ ] = 0,5 mol/l; wäßrige Pufferlösung pH = 12,0 (siehe Anhang);  
 $T = 30\text{ }^\circ\text{C}$

Auch bei Verwendung eines Überschusses an Acetonitril wurde keine Reaktion pseudo-erster Ordnung beobachtet, wie durch die Auftragung von  $\ln(I_p/\text{mV})$  über der Reaktionszeit  $t$  deutlich wird.

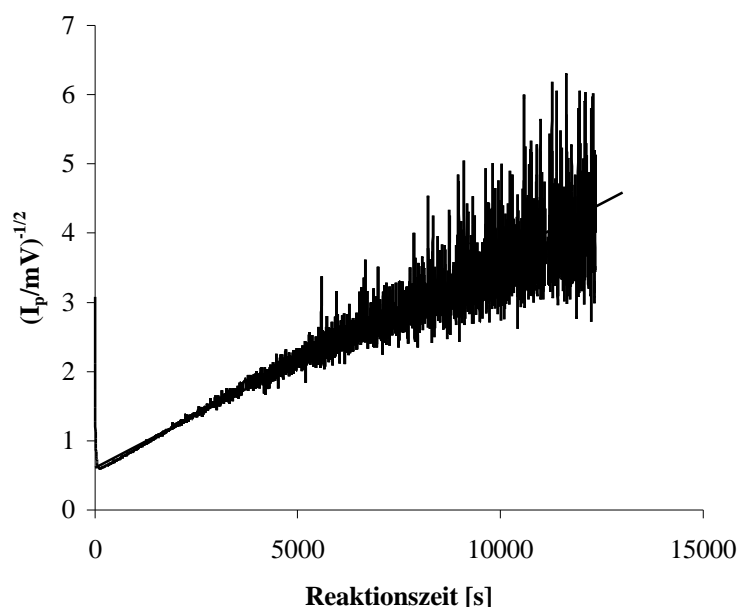


**Abb. 4.1.8:** Auftragung von  $\ln(I_p/mV)$  über die Zeit  $t$  für die Kurve aus Abbildung 4.1.7

$[\text{CH}_3\text{CN}] = 5,0 \text{ mol/l}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,5 \text{ mol/l}$ ; wäßrige Pufferlösung  $\text{pH} = 12,0$  (siehe Anhang);

$T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$

Vielmehr wird bei der Auftragung von  $(I_p/mV)^{-1/2}$  über der Reaktionszeit  $t$  eine Gerade erhalten (Abbildung 4.1.9).



**Abb. 4.1.9:** Auftragung von  $(I_p/mV)^{-1/2}$  über die Zeit  $t$  für die Kurve aus Abbildung 4.1.7

$[CH_3CN] = 5,0 \text{ mol/l}$ ;  $[H_2O_2] = 0,5 \text{ mol/l}$ ; wäßrige Pufferlösung  $pH = 12,0$  (siehe Anhang);

$T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$

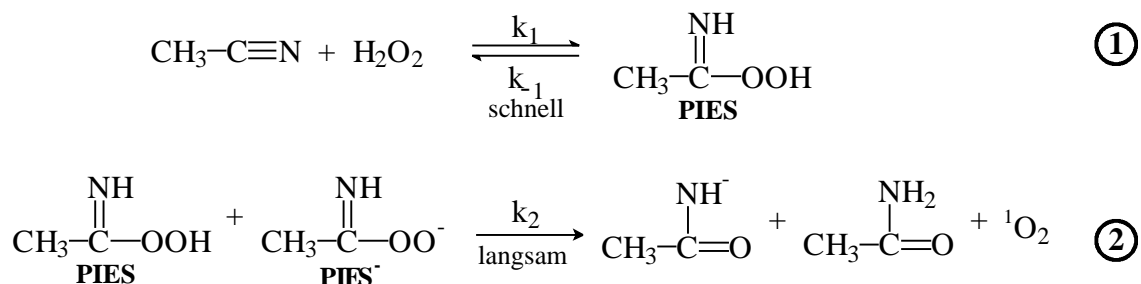
Es wird also auch in diesem Fall eine Reaktion zweiter Ordnung gefunden.

Offensichtlich ist auch Acetonitril nicht am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Singulett-Sauerstoffbildung beteiligt. Demnach ist gleichfalls dieser Befund nicht mit dem Wiberg'schen Mechanismus vereinbar.

Als Wiberg die Radziszewski-Reaktion untersuchte, war noch nicht bekannt, daß Ketone wie zum Beispiel Aceton den Zerfall von Peroxosäuren katalysieren (siehe Kapitel 2.2.7 und Lange 1997) und daß Peroxosäuren im schwach alkalischen Bereich, das heißt in der Nähe ihres  $pK_S$ -Wertes nicht mit Wasserstoffperoxid reagieren (Akiba 1964).

Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit (siehe Kapitel 2.5) liegt der Schluß nahe, daß sich die Peroxoiminoessigsäure (PIES) ähnlich verhält wie die Peroxoessigsäure (PES). Die Peroxoiminoessigsäure sollte demnach auch durch einen bimolekularen Schritt zwischen einem undissoziierten Peroxoiminoessigsäuremolekül (PIES) und einem Peroxoiminosäureanion ( $PIES^-$ ) unter Freisetzung von Singulett-Sauerstoff zerfallen und Wasserstoffperoxid sollte weder mit dem undissoziierten Peroxoiminoessigsäuremolekül (PIES) noch mit einem Peroxoiminosäureanion ( $PIES^-$ ) reagieren. Erfahrungsgemäß kann die Reaktion zwischen einem Peroxosäureanion und dem Wasserstoffperoxid nicht mit der Reaktion zwischen dem Peroxosäureanion und der undissoziierten Peroxosäure konkurrieren.

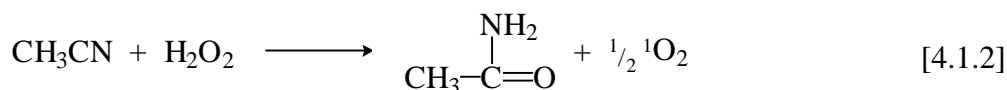
Die Freisetzung von Singulett-Sauerstoff könnte nach folgendem Mechanismus erfolgen.



**Reaktionsschema 4.1.2:** Reaktion von Acetonitril mit Wasserstoff über die Bildung der Peroxoiminoessigsäure (PIES) zum Acetamid

In diesem Mechanismus 4.1.2 wird im ersten Reaktionsschritt aus einem Molekül Wasserstoffperoxid und einem Molekül Acetonitril die Peroxoiminoessigsäure (PIES) gebildet. Diese steht im Gleichgewicht mit dem deprotonierten Peroxoiminosäureanion (PIES<sup>-</sup>). Im zweiten Reaktionsschritt reagiert ein Peroxoiminoessigsäuremolekül (PIES) mit einem Peroxoiminoessigsäureanion (PIES<sup>-</sup>) langsam zu Acetamid, einem Acetamidanion und einem Molekül Singulett-Sauerstoff.

In dem obigen Reaktionsmechanismus 4.1.2 ist an der Bildung von Singulett-Sauerstoff nur ein Wasserstoffperoxidmolekül beteiligt. Demzufolge müßte die stöchiometrische Bruttogleichung lauten:



Zur Überprüfung dieser Gleichung wurden gasvolumetrische Messungen bei 60 °C mit einem zehnfachen Überschuß an Wasserstoffperoxid durchgeführt. Die erhöhte Temperatur der Reaktionslösung wurde gewählt, da hier die Reaktion zwischen Acetonitril und Wasserstoffperoxid erheblich schneller abläuft als bei 30 °C und dadurch im Gegensatz zu 30 °C bei den gasvolumetrischen Messungen reproduzierbare Werte erhalten wurden. Die Ergebnisse dieser Messung sind in Tabelle 4.1.1 wiedergegeben. Die angegebenen Äquivalente wurden mit Hilfe von Gleichung 3.6.3 beziehungsweise Gleichung 3.6.4 berechnet.

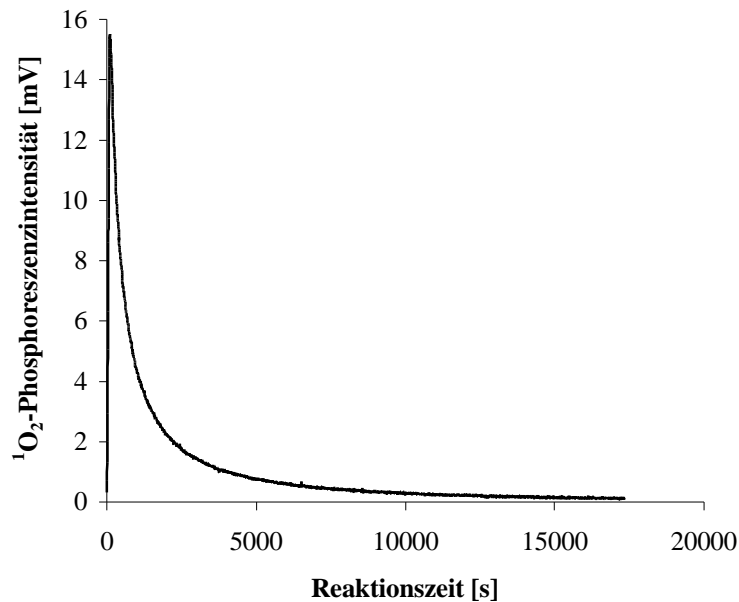
Gasvolumen [m <sup>3</sup> ]	Druck (p <sub>0</sub> ) [Pa]	Gastemperatur [K]	Gasmenge [mol]	Äquivalente
5,28·10 <sup>-5</sup>	1,029·10 <sup>5</sup>	296	2,21·10 <sup>-3</sup>	0,58
4,61·10 <sup>-5</sup>	1,018·10 <sup>5</sup>	296	1,91·10 <sup>-3</sup>	0,51
4,25·10 <sup>-5</sup>	1,023·10 <sup>5</sup>	297	1,76·10 <sup>-3</sup>	0,47

**Tabelle 4.1.1:** Gasvolumetrische Messungen

[CH<sub>3</sub>CN] = 0,94 mol/l, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 9,4 mol/l, Gesamtvolumen der Reaktionslösung V<sub>g</sub> = 4 ml; Lösungsmittel: wäßrige Pufferlösung pH = 9,9; Temperatur der Reaktionslösung T = 60 °C

Im Mittel wurde also pro 1 mol Acetonitril  $0,52 \text{ mol} \pm 0,06 \text{ mol}$  Singulett-Sauerstoff freigesetzt. Nach diesen Ergebnissen ist die Reaktionsgleichung [4.1.2] zutreffend, die mit dem hier postulierten Reaktionsmechanismus 4.1.2 im Einklang steht.

Die für die Bestimmung der Singulett-Sauerstoffmenge aufgenommene Phosphoreszenz-Zeit-Kurve ist in Abbildung 4.1.10 wiedergegeben.



**Abb. 4.1.10:**  $^1\text{O}_2$ -Phosphoreszenzintensität  $I_p$  als Funktion von der Zeit  $t$  für die Reaktion zwischen Acetonitril und Wasserstoffperoxid  
 $[\text{CH}_3\text{CN}]_g(0) = 0,5 \text{ mol/l}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2]_g(0) = 5,0 \text{ mol/l}$ ; wäßrige Pufferlösung  $\text{pH} = 10,0$  (siehe Anhang);  
 $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$

Die Gesamtkonzentration an freigesetztem Singulett-Sauerstoff [ $^1\text{O}_2$ ] wurde mit Hilfe von Gleichung 2.1.11 berechnet.

$$\begin{aligned}
 [^1\text{O}_2] &= \frac{1}{a \cdot k_p \cdot \tau_\Delta} \cdot \int I_p(t) = \frac{18,914 \text{ V} \cdot \text{s}}{1,0 \cdot 10^8 \text{ V} \cdot \text{s} \cdot (\text{mol/l})^{-1} \cdot 0,21 \text{ s}^{-1} \cdot 3,1 \cdot 10^{-6} \text{ s}} \\
 &= 0,29 \frac{\text{mol}}{\text{l}}
 \end{aligned}
 \quad \text{Gleichung 2.1.11}$$

Hierbei wurde für die Lebensdauer von Singulett-Sauerstoff in Wasser der kürzeste bisher ermittelte Wert von  $\tau_\Delta = 3,1 \cdot 10^{-6} \text{ s}$  (Egorov 1989) eingesetzt. Bei Verwendung des in der Regel verwendeten Wertes von  $\tau_\Delta = 4,2 \cdot 10^{-6} \text{ s}$  ergibt sich für die Singulett-Sauerstoffkonzentration [ $^1\text{O}_2$ ] ein Wert von  $0,21 \text{ mol/l}$ . Davon abgesehen, läßt sich bei Berücksichtigung der Unsicherheiten in den Meßgrößen feststellen, daß die freigesetzte Menge an Singulett-Sauerstoff mit der nach Reaktionsgleichung [4.1.2] erwarteten Menge übereinstimmt. Mit

$[\text{CH}_3\text{CN}]_g(0) = 0,5 \text{ mol/l}$  ergibt sich für die Ausbeute an Singulett-Sauerstoff  $\eta$  ein Wert von  $\eta = 0,58 \pm 0,10$ .

Die Ergebnisse der gasvolumetrischen Messungen und der quantitativen  $^1\text{O}_2$ -Phosphoreszenzmessungen für die Reaktion zwischen Acetonitril und Wasserstoffperoxid stützen demnach den in dieser Arbeit postulierten Mechanismus.

Radziszewski entwickelte in seiner Originalarbeit die in Kapitel 2.4 angegebene Reaktionsgleichung [2.4.1], ohne Angaben über Volumenmessungen der freigesetzten Sauerstoffmenge zu machen (Radziszewski 1885). Auch Wiberg berichtet nicht über quantitative Volumenmessungen (Wiberg 1953, Wiberg 1955). Nur McIsaac et al. haben die Entwicklung von Sauerstoff bei der Reaktion von p-Cyanobenzoesäure gemessen und geben an, daß ihre Experimente die Stöchiometrie der von Radziszewski angegebenen Formel stützen. Bei ihren Untersuchungen verwendeten sie jedoch EDTA (Ethylendiamintetraacetat) als Komplexbildner mit einer Konzentration von  $8 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$  (McIsaac 1971). Da EDTA ein deutlich schlechterer Komplexbildner als Dequest (Diethylentriamin-N,N,N',N',N''-penta-(methylendiphosphonsäure)) ist (Böhme 1991), kann nicht ausgeschlossen werden, daß die mögliche radikalische Zersetzung der intermediär gebildeten Peroxoiminosäure durch Metallionen nicht vollständig unterdrückt wurde.

Stellt sich das Gleichgewicht 1 des Reaktionsschemas 4.1.2 sehr schnell ein und liegt dieses Gleichgewicht praktisch auf der Seite der Peroxoiminosäure, läßt sich für den Mechanismus 4.1.2 bezüglich der Bildungsgeschwindigkeit von Singulett-Sauerstoff das gleiche Zeitgesetz wie für die Peroxosäuren (siehe Kapitel 2.2.3) ableiten. Es gilt allgemein

$$\frac{d[{}^1\text{O}_2]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{PIS}]}{dt} = k_2 \cdot [\text{PIS}] \cdot [\text{PIS}^-] \quad \text{Gleichung 4.1.12}$$

und mit der Gesamtkonzentration an Peroxoiminosäure  $[\text{PIS}]_g$

$$[\text{PIS}]_g = [\text{PIS}] + [\text{PIS}^-] \quad \text{Gleichung 4.1.13}$$

sowie der Säurekonstanten der Peroxoiminosäure  $K_S^{\text{PIS}}$

$$K_S^{\text{PIS}} = \frac{[\text{PIS}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{PIS}]} \quad \text{Gleichung 4.1.14}$$

folgt daraus:

$$\frac{d[{}^1\text{O}_2]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{PIS}]}{dt} = k_2 \cdot F_{\text{pH}} \cdot [\text{PIS}]_g^2 \quad \text{Gleichung 4.1.15}$$

mit dem Faktor  $F_{\text{pH}}$  von

$$F_{\text{pH}} = \frac{K_S^{\text{PIS}} \cdot [\text{H}^+]}{([\text{H}^+] + K_S^{\text{PIS}})^2}. \quad \text{Gleichung 4.1.16}$$

Die experimentell bestimmte Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{exp}}(\text{RCN})$  entspricht hierbei:

$$k_{\text{exp}}(\text{RCN}) = F_{\text{pH}} \cdot k_2. \quad \text{Gleichung 4.1.17}$$

In den vorangegangenen Gleichungen steht  $K_S^{\text{PIS}}$  für die Säurekonstante der Peroxoiminosäure. Diese Konstante ist bisher unbekannt, da sich die Peroxoiminosäuren noch nicht in Substanz isolieren lassen.

Wenn sich das Gleichgewicht 1 des Reaktionsschemas 4.1.2 schnell einstellt und auf der Seite der Peroxoiminoessigsäure (PIES) liegt, dann gelten die folgenden Bedingungen:

- wenn  $[\text{CH}_3\text{CN}](0) = [\text{H}_2\text{O}_2](0)$  dann gilt  $[\text{PIES}]_g(0) = [\text{CH}_3\text{CN}](0) = [\text{H}_2\text{O}_2](0)$ ,
- wenn  $[\text{CH}_3\text{CN}](0) \gg [\text{H}_2\text{O}_2](0)$  dann gilt  $[\text{PIES}]_g(0) = [\text{H}_2\text{O}_2](0)$  und
- wenn  $[\text{CH}_3\text{CN}](0) \ll [\text{H}_2\text{O}_2](0)$  dann gilt  $[\text{PIES}]_g(0) = [\text{CH}_3\text{CN}](0)$ .

Integration von Gleichung 4.1.15 ergibt für  $[\text{PIES}]_g(t)$  die Beziehung

$$[\text{PIES}]_g(t) = \frac{1}{\left( \frac{1}{[\text{PIES}]_g(0)} + 2 \cdot k_{\text{exp}}(\text{CH}_3\text{CN}) \cdot t \right)}. \quad \text{Gleichung 4.1.18}$$

Für die Bildungsgeschwindigkeit von Singulett-Sauerstoff folgt dann

$$\frac{d[{}^1\text{O}_2]}{dt} = k_{\text{exp}}(\text{CH}_3\text{CN}) \cdot \frac{1}{\left( \frac{1}{[\text{PIES}]_g(0)} + 2 \cdot k_{\text{exp}}(\text{CH}_3\text{CN}) \cdot t \right)^2}. \quad \text{Gleichung 4.1.19}$$

und damit für die  ${}^1\text{O}_2$ -Phosphoreszenzemission  $I_{\text{p}}$  unter Berücksichtigung der Gleichung 2.1.10

$$I_{\text{p}} = c \cdot k_{\text{exp}}(\text{CH}_3\text{CN}) \cdot \frac{1}{\left( \frac{1}{[\text{PIES}]_g(0)} + 2 \cdot k_{\text{exp}}(\text{CH}_3\text{CN}) \cdot t \right)^2}. \quad \text{Gleichung 4.1.20}$$

und für

$$\frac{1}{\sqrt{I_P}} = \frac{1}{\sqrt{c \cdot k_{\text{exp}}(\text{CH}_3\text{CN}) \cdot [\text{PIES}]_g(0)}} + \frac{2 \cdot k_{\text{exp}}(\text{CH}_3\text{CN}) \cdot t}{\sqrt{c \cdot k_{\text{exp}}(\text{CH}_3\text{CN})}} \quad \text{Gleichung 4.1.21}$$

Die Geradengleichung ist nach den vorhergehenden Messungen sowohl für gleich große Eduktkonzentrationen sowie auch für den Fall gültig, daß ein Edukt im großen Überschuß eingesetzt wird.

Bezüglich des Gleichgewichtes 1 des Reaktionsschemas 4.1.2 sei noch angemerkt, daß nicht von vornherein ausgeschlossen werden kann, daß dieses Gleichgewicht vorwiegend auf der Seite der Edukte liegt. Zum Beispiel wurde für das Wasserstoffperoxid-Aceton-Addukt bei 35 °C eine Bildungskonstante von  $K_f^{\text{H}_2\text{O}_2}(\text{Aceton}) = 5,3 \cdot 10^{-2} (\text{mol/l})^{-1}$  gefunden (Curci 1992). Sollte die Bildungskonstante der Peroxoiminoessigsäure  $K_s^{\text{PIES}}$  einen ähnlichen Wert wie  $K_f^{\text{H}_2\text{O}_2}(\text{Aceton})$  aufweisen, dann sollte die Bildungsgeschwindigkeit des Singulett-Sauerstoffs unter dieser Voraussetzung eine Abhängigkeit zweiter Ordnung von der Wasserstoffperoxid- und der Acetonitrilkonzentration zeigen. In diesem Fall ist bei zum Beispiel einem großem Überschuß an Wasserstoffperoxid die  $^1\text{O}_2$ -Bildungsgeschwindigkeit pseudo-zweiter Ordnung und das folgende Zeitgesetz sollte gelten:

$$\frac{d[{}^1\text{O}_2]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{CH}_3\text{CN}]}{dt} = k_{\text{exp}}'' \cdot [\text{CH}_3\text{CN}]^2 \quad \text{Gleichung 4.1.22}$$

mit der Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{exp}}''$ :

$$k_{\text{exp}}'' = K_1^2 \cdot k_2 \cdot F_{\text{pH}} \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]^2(0) \quad \text{Gleichung 4.1.23}$$

Wie in Gleichung 4.1.23 beschrieben, sollte die Geschwindigkeitskonstante pseudo-zweiter Ordnung  $k_{\text{exp}}''$  proportional dem Quadrat der Wasserstoffperoxidkonzentration sein. Daraus folgt, daß bei einem konstanten pH-Wert und einer gegebenen Konzentration an Acetonitril  $[\text{CH}_3\text{CN}](0)$  die  $^1\text{O}_2$ -Bildungsgeschwindigkeit und als Konsequenz daraus die Phosphoreszenzintensität  $I_P(0)$  mit steigendem Überschuß an Wasserstoffperoxid entscheidend anwachsen sollten. Dieses wird allerdings nicht beobachtet (siehe dazu Werte in Tabelle 4.1.2). Die im Rahmen dieser Arbeit gefundenen Ergebnisse stimmen nur mit der Annahme überein, daß das Gleichgewicht 1 des Reaktionsschemas 4.1.2 praktisch vollständig auf der Seite der Peroxoiminoessigsäure (PIES) liegt. Daraus kann geschlossen werden, daß die Bildungskonstante der Peroxoiminoessigsäure  $K_s^{\text{PIES}}$  um einige Größenordnungen größer ist als  $K_f^{\text{H}_2\text{O}_2}(\text{Aceton})$ .

Nach dem hier vorgeschlagenen Mechanismus sollte die experimentelle Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{exp}}$ , wie in Gleichung 4.1.17 beschrieben, vom pH-Wert abhängig sein. Sie sollte



mit steigendem pH-Wert zunächst zunehmen, bei dem pH-Wert, der dem  $pK_S^{\text{PIES}}$  der Peroxoiminosäure entspricht, ein Maximum erreichen und mit weiter zunehmendem pH-Wert wieder abnehmen. Von keiner bisher *in situ* hergestellten Peroxoiminosäure ist der  $pK_S$ -Wert bekannt. Durch Messungen der Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{exp}}$  in Abhängigkeit des pH-Wertes sollte die Bestimmung der Säurekonstante der Peroxoiminoessigsäure  $K_S^{\text{PIES}}$  möglich sein.

Die Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{exp}}(\text{CH}_3\text{CN})$  kann aus den Werten der Steigung (ST) und des Ordinatenabschnittes (OA) der Geraden nach Gleichung 4.1.24 berechnet werden:

$$k_{\text{exp}} = \frac{\text{ST}}{\text{OA} \cdot 2 \cdot [\text{PIES}]_g(0)} \quad \text{Gleichung 4.1.24}$$

mit  $[\text{PIES}]_g(0) = [\text{CH}_3\text{CN}](0)$ , wenn gleiche Eduktkonzentrationen oder Wasserstoffperoxid im Überschuß eingesetzt wird.

Für beide Fälle wurden Messungen im Bereich von pH = 9 bis pH = 12 durchgeführt. Die ermittelten  $k_{\text{exp}}(\text{CH}_3\text{CN})$ -Werte sind in der Tabelle 4.1.2 zusammengestellt.

pH	$k_{\text{exp}}(\text{CH}_3\text{CN})^{\text{a)}$ in (mol/l) <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	$k_{\text{exp}}(\text{CH}_3\text{CN})^{\text{b)}$ in (mol/l) <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
	$[\text{CH}_3\text{CN}](0) = [\text{H}_2\text{O}_2](0)$	$[\text{CH}_3\text{CN}](0) \ll [\text{H}_2\text{O}_2](0)$
9,0	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$3,7 \cdot 10^{-5}$
9,3	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$3,6 \cdot 10^{-5}$
10,0	$5,2 \cdot 10^{-5}$	$7,8 \cdot 10^{-5}$
10,5	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$
11,0	$2,9 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$
12,0	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$

**Tabelle 4.1.2:** Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{exp}}(\text{CH}_3\text{CN})$  für die Reaktion zwischen Acetonitril und Wasserstoffperoxid in Abhängigkeit vom pH-Wert bei 30 °C;

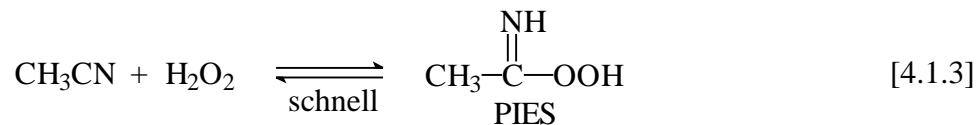
die  $k_{\text{exp}}(\text{CH}_3\text{CN})$  sind Mittelwerte aus mindestens drei Messungen und haben einen Fehler von ca. 25 %

<sup>a)</sup>  $[\text{CH}_3\text{CN}] = [\text{H}_2\text{O}_2] = 0,94 \text{ mol/l}$ ; <sup>b)</sup>  $[\text{CH}_3\text{CN}] = 0,5 \text{ mol/l}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5,0 \text{ mol/l}$

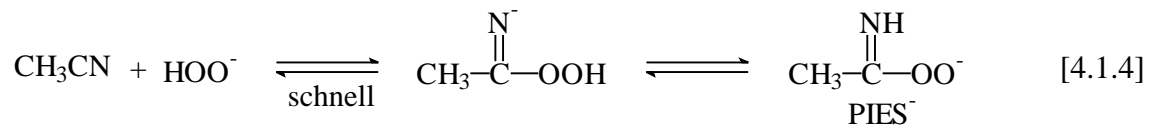
Wie ersichtlich, stimmen die  $k_{\text{exp}}(\text{CH}_3\text{CN})$ -Werte beider Meßreihen innerhalb der Fehlergrenze gut überein. In beiden Fällen nimmt der  $k_{\text{exp}}(\text{CH}_3\text{CN})$ -Wert mit steigendem pH-Wert zu und erreicht bei einem pH-Wert von ca. 11 ein Maximum.

Die Tatsache, daß der Wert von  $k_{\text{exp}}(\text{CH}_3\text{CN})$  zunächst mit dem pH zunimmt, aber nach einem pH-Wert von 11 wieder abnimmt, steht im Einklang mit dem hier postulierten Mechanismus, wonach die Singulett-Sauerstoffbildung durch einen heterolytischen Zerfall der intermediär gebildeten Peroxoiminoessigsäure (PIES) erfolgt. Hiernach unterscheidet sich die Peroxoiminoessigsäure (PIES) nicht von der Peroxoessigsäure (PES).

Der Befund, daß  $k_{\text{exp}}(\text{CH}_3\text{CN})$  nach  $\text{pH} = 11$  wieder abnimmt, zeigt wiederum deutlich, daß das Wasserstoffperoxidanion ( $\text{HOO}^-$ ) keinen Einfluß auf die Radziszewski-Reaktion hat. Offensichtlich ist es unwesentlich, ob Acetonitril mit Wasserstoffperoxid oder mit dem Wasserstoffperoxidanion ( $\text{HOO}^-$ ) reagiert. Mit Wasserstoffperoxid wird die undissoziierte Peroxoiminoessigsäure (PIES) gebildet:



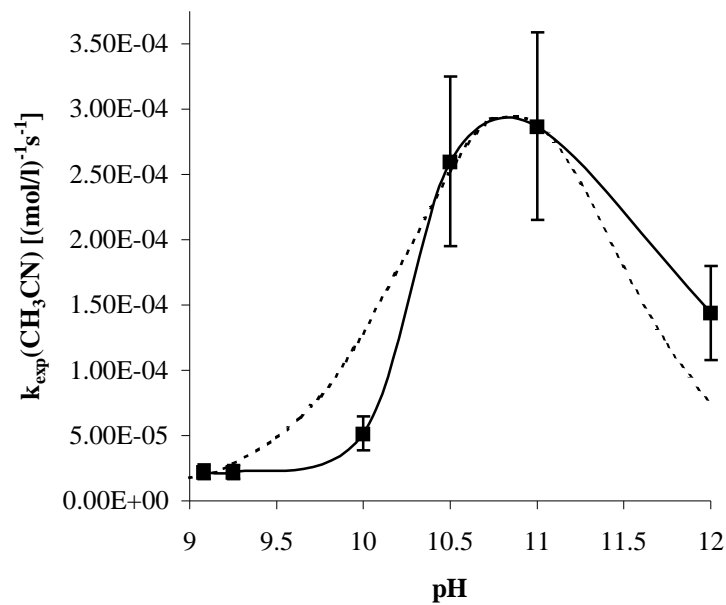
mit dem Wasserstoffperoxidanion ( $\text{HOO}^-$ ) entsteht das Peroxoiminoessigsäureanion ( $\text{PIES}^-$ ):



In den Abbildungen 4.1.11 und 4.1.12 sind die experimentellen Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{exp}}(\text{CH}_3\text{CN})$  über dem pH-Wert aufgetragen. Zusätzlich sind zum Vergleich die nach Gleichung 4.1.17 berechneten  $k_{\text{exp}}(\text{CH}_3\text{CN})$ -Werte wiedergegeben.

$$k_{\text{exp}}(\text{CH}_3\text{CN}) = \frac{K_S^{\text{PIES}} \cdot [\text{H}^+]}{([\text{H}^+] + K_S^{\text{PIES}})^2} \cdot k_2 \quad \text{Gleichung 4.1.17}$$

Für die Säurekonstante der Peroxoiminoessigsäure  $K_S^{\text{PIES}}$  wurde für Abbildung 4.1.11 ein Wert von  $K_S^{\text{PIES}} = 1,4 \cdot 10^{-11}$  und für die Geschwindigkeitskonstante  $k_2$  wurde ein Wert von  $k_2 = 1,2 \cdot 10^{-3} (\text{mol/l})^{-1} \text{s}^{-1}$  bestimmt. Diese Konstante wurde durch die maximale Annäherung der berechneten an die experimentelle Kurve ermittelt.



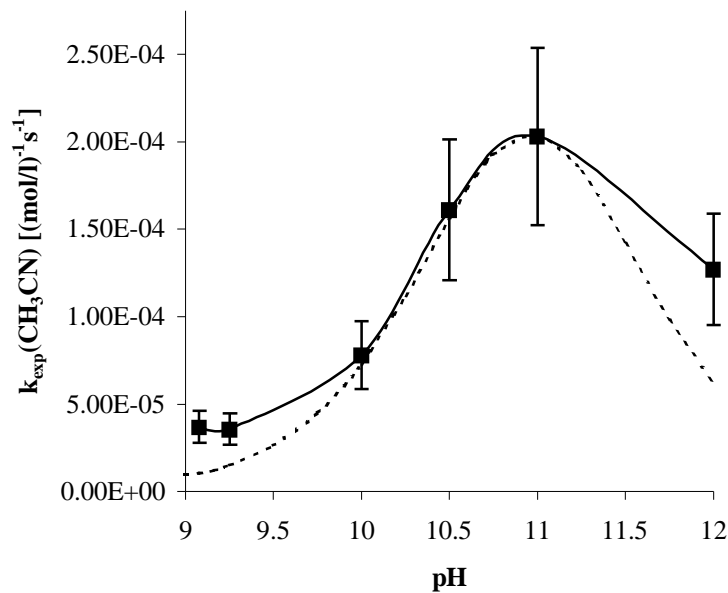
**Abb. 4.1.11:** Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{exp}}(\text{CH}_3\text{CN})$  der Reaktion von Acetonitril mit Wasserstoffperoxid über den pH Wert

— experimentelle Werte ( $[\text{CH}_3\text{CN}] = 0,94 \text{ mol/l}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,94 \text{ mol/l}$ ,  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ )

--- berechnete Kurve nach Gleichung 4.1.17 mit den Werten:  $K_S^{\text{PIES}} = 1,4 \cdot 10^{-11}$ ,

$k_2(\text{CH}_3\text{CN}) = 1,2 \cdot 10^{-3} (\text{mol/l})^{-1}\text{s}^{-1}$

Für die zweite Abbildung (Abbildung 4.1.12) konnte für die Säurekonstante der Peroxoiminoessigsäure ein Wert von  $K_S^{\text{PIES}} = 1,1 \cdot 10^{-11}$  und für die Geschwindigkeitskonstante  $k_2$  ein Wert von  $k_2(\text{CH}_3\text{CN}) = 8,2 \cdot 10^{-4} (\text{mol/l})^{-1}\text{s}^{-1}$  bestimmt werden.



**Abb. 4.1.12:** Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{exp}}(\text{CH}_3\text{CN})$  der Reaktion von Acetonitril mit Wasserstoffperoxid über den pH Wert

— experimentelle Werte ( $[\text{CH}_3\text{CN}] = 0,5 \text{ mol/l}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5,0 \text{ mol/l}$ ,  $T = 30 \text{ °C}$ )

--- berechnete Kurve nach Gleichung 4.1.17 mit den Werten:  $K_{\text{S}}^{\text{PIES}} = 1,1 \cdot 10^{-11}$ ,  
 $k_2(\text{CH}_3\text{CN}) = 8,2 \cdot 10^{-4} (\text{mol/l})^{-1} \text{ s}^{-1}$

Zusätzlich zu den bisherigen Untersuchungen wurden auch einige Messungen mit einem zehnfachen Überschuß an Acetonitril durchgeführt ( $[\text{CH}_3\text{CN}] = 5,0 \text{ mol/l}$ ). Die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{exp}}(\text{CH}_3\text{CN})$  sind in der Tabelle 4.1.3 aufgelistet. Auch hier sieht man wie bei den bereits besprochenen Messungen (siehe Tabelle 4.1.2), daß die  $k_{\text{exp}}(\text{CH}_3\text{CN})$ -Werte mit steigendem pH-Wert zunehmen, bei einem pH-Wert von 11,0 ein Maximum erreichen und danach wieder abfallen. Mit Hilfe der angegebenen Meßwerte konnte bei einem zehnfachen Überschuß an Acetonitril eine Säurekonstante von  $1,0 \cdot 10^{-11}$  abgeschätzt werden.

pH	$k_{\text{exp}}(\text{CH}_3\text{CN})$ in $(\text{mol/l})^{-1}\text{s}^{-1}$
	$[\text{CH}_3\text{CN}](0) \gg [\text{H}_2\text{O}_2](0)$
8,0	$3,9 \cdot 10^{-4}$
9,9	$5,8 \cdot 10^{-4}$
11,0	$9,7 \cdot 10^{-4}$
12,0	$4,1 \cdot 10^{-4}$

**Tabelle 4.1.3:** Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{exp}}(\text{CH}_3\text{CN})$  für die Reaktion zwischen Acetonitril und Wasserstoffperoxid in Abhängigkeit vom pH-Wert bei einem zehnfachen Überschuß an Acetonitril bei  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ ; die  $k_{\text{exp}}(\text{CH}_3\text{CN})$  sind Mittelwerte aus mindestens drei Messungen und haben einen Fehler von ca. 25 %;  $[\text{CH}_3\text{CN}] = 5,0 \text{ mol/l}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,5 \text{ mol/l}$

Vergleicht man die Werte aus Tabelle 4.1.2 mit denen aus Tabelle 4.1.3 so wird offensichtlich, daß die Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{exp}}(\text{CH}_3\text{CN})$  für einen zehnfachen Überschuß an Acetonitril bei konstantem pH-Wert ca. um den Faktor vier größer sind als die entsprechenden Werte der Messungen bei gleich großen Eduktkonzentrationen beziehungsweise bei einem großen Überschuß an Wasserstoffperoxid. Zudem wurde gefunden, daß die Singulett-sauerstoffphosphoreszenzintensität  $I_{\text{P}}(0)$  bei einem gegebenen pH-Wert generell höher ist als bei dem System mit zehnfachen Überschuß an Wasserstoffperoxid ( $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5,0 \text{ mol/l}$ ). Offenbar werden diese Befunde durch Lösungsmittelleffekte verursacht. Eine wäßrige Lösung, die 5,0 mol/l Acetonitril enthält, ist bereits eine 26 %ige Acetonitril-Lösung. In einer solchen Lösung steigen sowohl die Geschwindigkeitskonstante der strahlenden  $^1\text{O}_2$ -Desaktivierung  $k_{\text{P}}$  sowie auch die Singulett-sauerstofflebensdauer  $\tau_{\Delta}$  im Vergleich zu reinem Wasser an. Mit den Werten  $k_{\text{P}}(\text{H}_2\text{O}) = 0,21 \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{\text{P}}(\text{CH}_3\text{CN}) = 0,44 \text{ s}^{-1}$ ,  $\tau_{\Delta}(\text{H}_2\text{O}) = 3,1 \text{ } \mu\text{s}$  und  $\tau_{\Delta}(\text{CH}_3\text{CN}) = 75 \text{ } \mu\text{s}$  gültig für  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  können die Molarität von Wasser und Acetonitril beziehungsweise die Werte  $k_{\text{P}}(26 \text{ } \% \text{ CH}_3\text{CN}) = 0,27 \text{ s}^{-1}$  und  $\tau_{\Delta}(26 \text{ } \% \text{ CH}_3\text{CN}) = 4,2 \cdot 10^{-6} \text{ s}$  abgeschätzt werden. Der Anstieg von  $k_{\text{P}}$  und  $\tau_{\Delta}$  verursacht nach Gleichung 2.1.10 gleichzeitig auch einen Anstieg von  $I_{\text{P}}(0)$ . Weiterhin ist sehr wahrscheinlich in einer wäßrigen 26 %igen Acetonitrillösung die Solvation speziell der Peroxoiminoessigsäureanionen nicht so stark wie in Wasser und folglich kann der nucleophile Angriff des Peroxoiminoessigsäureanions an entweder das Kohlenstoffatom der  $>\text{C}=\text{NH}$ -Gruppe der Peroxoiminoessigsäure oder an den äußeren Peroxosauerstoff der Peroxoiminoessigsäure schneller ablaufen als in reinem Wasser.

Mit den vorliegenden Messungen ist es also erstmals möglich, den  $K_S$ -Wert einer Peroxoiminosäure zu bestimmen. Der hier ermittelte  $pK_S^{\text{PIES}}$ -Wert von  $pK_S^{\text{PIES}} = 11,0$  zeigt an, daß die Peroxoiminoessigsäure (PIES) eine deutlich schwächere Säure ist als die Peroxoessigsäure (PES) mit einem  $pK_S$ -Wert von  $pK_S^{\text{PES}} = 8,2$  (Curci 1992).

Die Zerfallskonstante der Peroxoiminoessigsäure  $k_Z^{\text{PIES}}$  ( $k_Z = k_2$ ) unterscheidet sich mit  $k_Z^{\text{PIES}} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ (mol/l)}^{-1} \text{ s}^{-1}$  nicht wesentlich von derjenigen der Peroxoessigsäure (PES) mit  $k_Z^{\text{PES}} = (2 - 5) \cdot 10^{-3} \text{ (mol/l)}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (Koubek 1963, Evans 1985, Böhme 1991).

Für die Eignung der Peroxoiminoessigsäure als Oxidationsmittel sind diese beiden Werte von  $K_S^{\text{PIES}}$  und  $k_Z^{\text{PIES}}$  jedoch von großem Vorteil.

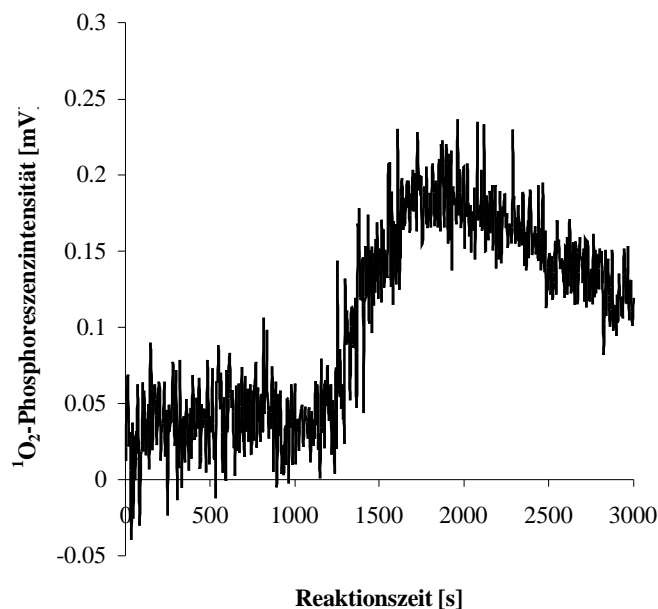
Während im Fall der Peroxoessigsäure (PES) mit einem  $pK_S$ -Wert von 8,2 sowie auch im Fall der aromatischen Peroxosäuren mit  $pK_S$ -Werten von ca. 7 (siehe Kapitel 2.2.2, Seite 17) die Zerfallsreaktionen bei einem pH-Wert von 7 als Konkurrenzreaktion zur Epoxidierung von Olefinen auftreten und die Epoxidierungsreaktionen mindern, spielt die Zerfallsreaktion der Peroxoiminoessigsäure (PIES) bei  $\text{pH} = 7$  praktisch keine Rolle.

Das ist der Grund dafür, daß die Peroxoiminoessigsäure (PIES) bei  $\text{pH} = 7$  ein effizienteres Epoxidierungsmittel ist als die Peroxoessigsäure (PES).

### 4.1.2 Die Radziszewski-Reaktion zwischen Acetonitril und Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Ketonen

Die heterolytische Zerfallsreaktion von Peroxosäuren wird durch Ketone katalysiert. Hierbei entstehen intermediär Dioxirane. Diese besitzen eine höhere Oxidationswirkung als die undissoziierte Peroxosäure und reagieren daher wesentlich schneller mit den Peroxosäureanionen unter Freisetzung von Singulett-Sauerstoff als die undissoziierte Peroxosäure. Im Fall der Peroxosäure verläuft der Keton-katalysierte Zerfall nach einer Reaktion erster Ordnung. Die Frage, ob dies auch für die Peroxoiminoessigsäure gilt, ist Gegenstand der nachfolgend beschriebenen Untersuchungen.

Zunächst wurde zu einer Reaktionslösung mit unterschiedlichen Eduktkonzentrationen bei einem pH-Wert von  $\text{pH} = 8,2$ , bei dem also kein Singulett-Sauerstoff detektiert werden kann (siehe Kapitel 4.1.1), Aceton zugegeben. Dies führte augenblicklich zu einem deutlichen Anstieg des  $^1\text{O}_2$ -Phosphoreszenzsignals. Die Zerfallsreaktion der intermediär gebildeten Peroxoiminoessigsäure (PIES) wird demnach durch Aceton beschleunigt.

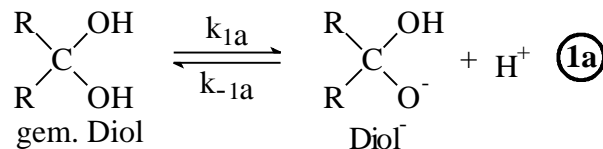
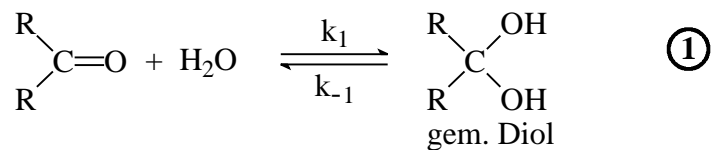


**Abb. 4.1.13:**  $^1\text{O}_2$ -Phosphoreszenzintensität  $I_p$  als Funktion von der Zeit  $t$  für die durch Aceton katalysierte Reaktion zwischen Acetonitril und Wasserstoffperoxid  
 $[\text{CH}_3\text{CN}] = 0,2 \text{ mol/l}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2,0 \text{ mol/l}$ ;  $[\text{Aceton}] = 1,2 \text{ mol/l}$ ; Acetonzugabezeit: 1245 s; wäßrige Pufferlösung  $\text{pH} = 8,2$  (siehe Anhang);  $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$

Bei der Analyse der Keton-katalysierten Zerfallsreaktion von Peroxosäuren ist zu beobachten, daß neben der Katalyse auch die unkatalysierte Zerfallsreaktion zur Bildung von Singulett-Sauerstoff beitragen kann. Die im nachfolgenden beschriebenen Untersuchungen mit

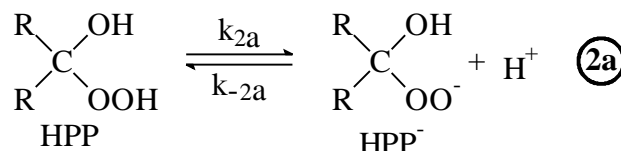
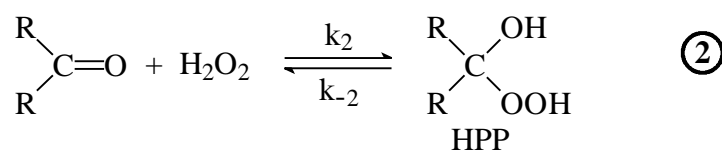
Aceton und Fluoraceton wurden unter so geringen Eduktkonzentrationen oder bei einem pH-Wert von  $\text{pH} = 8,2$  durchgeführt, bei denen der unkatalysierte Zerfall der Peroxoiminoessigsäure vernachlässigt werden kann.

Im Vergleich zur Keton-katalysierten Zerfallsreaktion von Peroxosäuren, bei denen für Ketone mit stark elektronenziehender Gruppe oder stark elektronenziehenden Gruppen „nur“ die Diolbildung und möglicherweise auch deren Dissoziation berücksichtigt werden muß (Reaktionsschema 4.1.3),



**Reaktionsschema 4.1.3:** Bildung eines geminalen Diols beziehungsweise eines Dianions durch die Reaktion von Wasser mit einem Keton

müssen im Fall des Systems Acetonitril/Wasserstoffperoxid/Keton zusätzlich die Bildung von 2-Hydroxy-2-hydroperoxopropan (HPP) und dessen Dissoziation in Rechnung gestellt werden, was eine quantitative Auswertung erschwert.

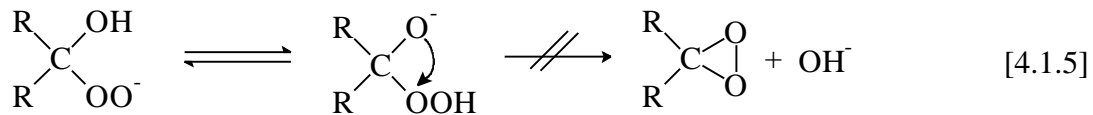


**Reaktionsschema 4.1.4:** Bildung des 2-Hydroxy-2-hydroperoxopropan (HPP) beziehungsweise des 2-Hydroxy-2-hydroperoxopropananions (HPP<sup>-</sup>) durch die Reaktion von Wasserstoffperoxid mit einem Keton

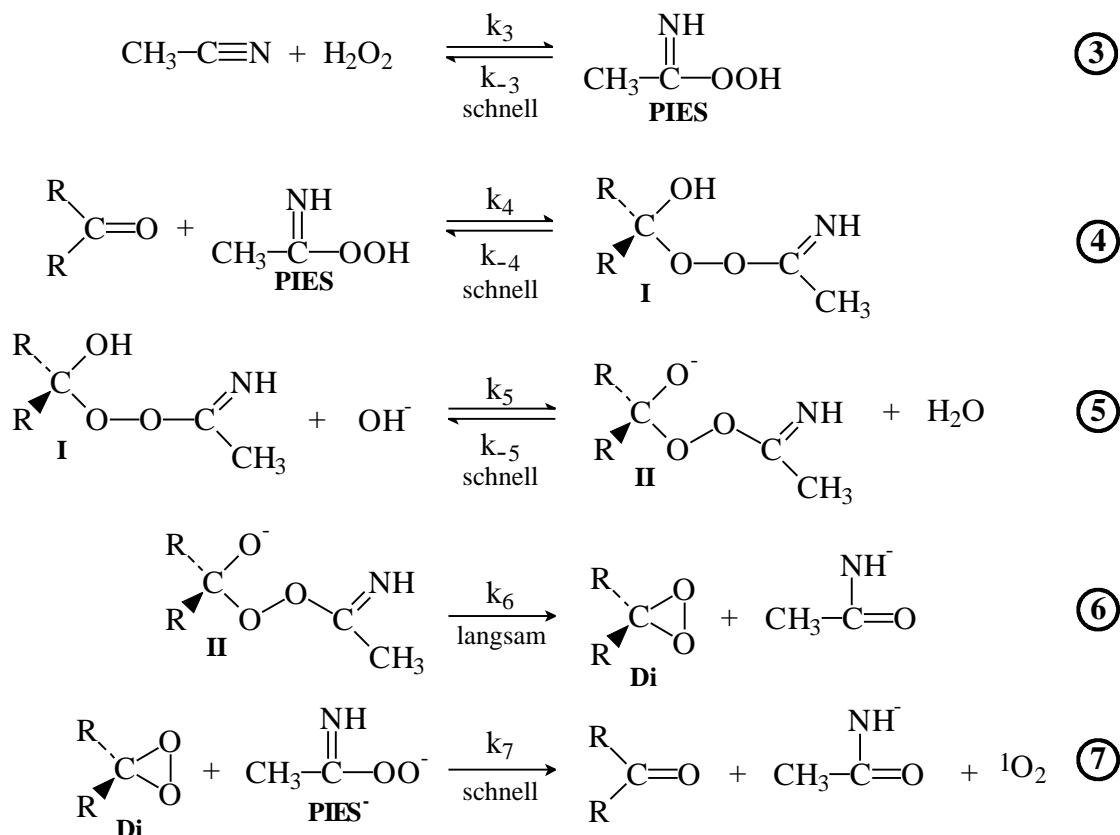
An dieser Stelle soll erwähnt werden, daß die heterolytische Zerfallsreaktion des Wasserstoffperoxids durch Ketone nicht beschleunigt wird. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die Bil-



ung von Dioxiranen aus dem 2-Hydroxy-2-hydroperoxopropananion (HPP<sup>-</sup>) wegen der schlechten Abgangsgruppe OH<sup>-</sup> nicht stattfindet.



Für die Bildung von Singulett-Sauerstoff im System Acetonitril/Wasserstoffperoxid/Keton sind neben den eben beschriebenen Gleichgewichten für Ketone mit elektronenziehenden Gruppen oder Atomen die folgenden Reaktionsschritte zu berücksichtigen:



**Reaktionsschema 4.1.5:** Keton-katalysierter Zerfall der Peroxoiminoessigsäure (PIES)

Unter Berücksichtigung der Reaktionsschemata 4.1.3, 4.1.4 und 4.1.5 mit den Schritten 1 - 7 kann für die Singulett-Sauerstoffbildung das in Gleichung 4.1.25 wiedergegebene Zeitgesetz abgeleitet werden (siehe Anhang, Kapitel 7.2.4).

$$\frac{d[{}^1\text{O}_2]}{dt} = K_3 \cdot K_4 \cdot K_5 \cdot k_6 \cdot F_{\text{pH}}' \cdot [\text{KET}]_{\text{gl}} \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{gl}} \cdot [\text{CH}_3\text{CN}]. \quad \text{Gleichung 4.1.25}$$

Hierin ist  $F_{\text{pH}}'$  ein pH-abhängiger Faktor mit:

$$F_{\text{pH}}' = \frac{K_w}{([\text{H}^+] + K_s^{\text{PIES}})} \quad \text{Gleichung 4.1.26}$$

mit dem Ionenprodukt des Wassers  $K_W$ .

Für die Gleichgewichtskonzentration des Ketons  $[\text{KET}]_{\text{gl}}$  gilt:

$$[\text{KET}]_{\text{gl}} = \frac{[\text{KET}]_{\text{T}}}{\left(1 + K_1 \cdot \left(1 + \frac{K_{1a}}{[\text{H}^+]}\right) + K_2 \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{gl}} \cdot \left(1 + \frac{K_{2a}}{[\text{H}^+]}\right)\right)} \quad \text{Gleichung 4.1.27}$$

und für die Gleichgewichtskonzentration an Wasserstoffperoxid  $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{gl}}$

$$[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{gl}} = \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{T}} \cdot [\text{H}^+]}{\left([\text{H}^+] + K_S^{\text{H}_2\text{O}_2}\right) \cdot \left(1 + K_2 \cdot [\text{KET}]_{\text{gl}} \cdot \left(1 + \frac{K_{2a}}{[\text{H}^+]}\right)\right)} \quad \text{Gleichung 4.1.28}$$

Wie aus den Gleichungen 4.1.27 und 4.1.28 hervorgeht, hängt für Ketone mit elektronenziehenden Atomen oder Atomgruppen (reaktive Ketone) die Gleichgewichtskonzentration der Ketone  $[\text{KET}]_{\text{gl}}$  von der Gleichgewichtskonzentration des Wasserstoffperoxids  $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{gl}}$  ab und umgekehrt. Ohne die Kenntnis der Gleichgewichtskonstanten der Gleichgewichte 1 bis 4 (siehe Reaktionsschemata 4.1.3, 4.1.4 und 4.1.5) ist eine sinnvolle Auswertung der durch reaktive Ketone katalysierten Radziszewski-Reaktion nicht möglich.

Wie von Lange erstmals gezeigt werden konnte, kann bei Verwendung von Aceton sowie von Fluoraceton die Diolbildung vernachlässigt werden. Für die entsprechenden Gleichgewichtskonstanten wurden folgende Werte ermittelt:

- $K_1(\text{Aceton}) = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ (mol/l)}^{-1}$  bei  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$  (Curci 1992),
- $K_1(\text{Fluoraceton}) = 1,7 \cdot 10^{-1} \text{ (mol/l)}^{-1}$  bei  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  (Buschmann 1980).

Für Aceton kann auch das Gleichgewicht 2 (siehe Reaktionsschema 4.1.4) vernachlässigt werden, denn für  $K_2(\text{Aceton})$  beziehungsweise die Bildungskonstante des Aceton-Wasserstoffperoxid-Addukts  $K_f(\text{Aceton})$  wurde ein Wert von  $5,3 \cdot 10^{-2} \text{ (mol/l)}^{-1}$  bestimmt. Berücksichtigt man, daß der  $K_2$ -Wert im Fall des Acetons um einen Faktor von 1000 größer ist als der entsprechende  $K_1$ -Wert und unterstellt man eine etwa gleich große Zunahmen des  $K_2$ -Wertes von Fluoraceton zum  $K_1$ -Wert, dann ist davon auszugehen, daß bereits beim Fluoraceton die Gleichungen 4.1.25 und 4.1.26 bei der durch Fluoraceton katalysierten Radziszewski-Reaktion eine Rolle spielen.

Für Aceton als Katalysator kann angenommen werden, daß sich Gleichung 4.1.25 vereinfacht zu:

$$\frac{d[{}^1\text{O}_2]}{dt} = K_3 \cdot K_4 \cdot K_5 \cdot k_6 \cdot F_{\text{pH}} \cdot [\text{KET}] \cdot [\text{H}_2\text{O}_2] \cdot [\text{CH}_3\text{CN}] \quad \text{Gleichung 4.1.29}$$

mit

$$k_{\text{exp}} = K_3 \cdot K_4 \cdot K_5 \cdot k_6 \cdot F_{\text{pH}} \cdot [\text{KET}]. \quad \text{Gleichung 4.1.30}$$

Dieses Zeitgesetz ist mit den Meßergebnissen von Wiberg vereinbar. Wiberg hatte gefunden, daß in Gegenwart von Aceton die Radziszewski-Reaktion von Benzonitril und Wasserstoffperoxid bezüglich beider Edukte nach einer Reaktion erster Ordnung verläuft. Nach Wiberg sollte die Abnahme von Wasserstoffperoxid auch bezüglich der Hydroxidionenkonzentration erster Ordnung sein. Wie Lange erstmals für die durch Ketone katalysierten Zerfallsreaktion von der Caro'schen Säure gezeigt hatte, ist anstelle der Hydroxidionenkonzentration der pH-abhängige Faktor  $F_{\text{pH}}$  zu setzen (Lange 1996).

Bei einem Überschuß von Wasserstoffperoxid sollte nach Gleichung 4.1.29 die Bildungsgeschwindigkeit von Singulett-Sauerstoff nach einer Reaktion pseudo-erster Ordnung ablaufen und für die Phosphoreszenzintensität  $I_{\text{P}}(t)$  sollte die Gleichung 4.1.31 gelten:

$$I_{\text{P}}(t) = I_{\text{P}}(0) \cdot e^{-2 \cdot k_{\text{exp}}' \cdot t} \quad \text{Gleichung 4.1.31}$$

mit

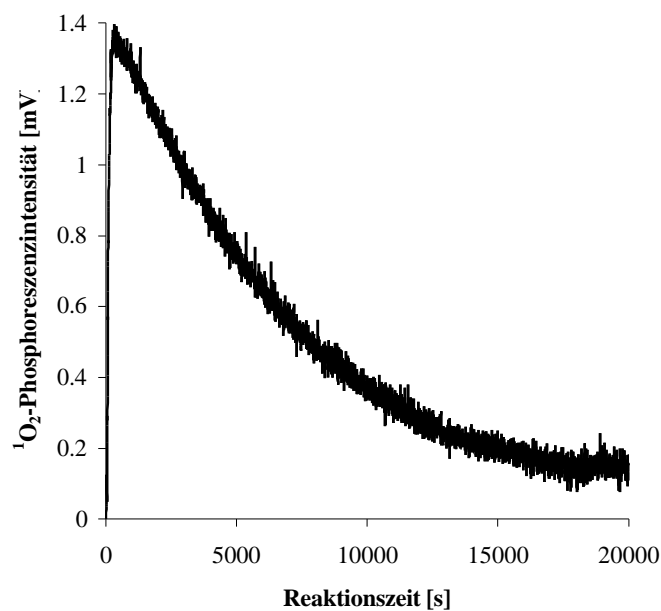
$$I_{\text{P}}(0) = c \cdot k_{\text{exp}}' \cdot [\text{CH}_3\text{CN}](0). \quad \text{Gleichung 4.1.32}$$

Aus Gleichung 4.1.32 ergibt sich für die Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{exp}}'$ :

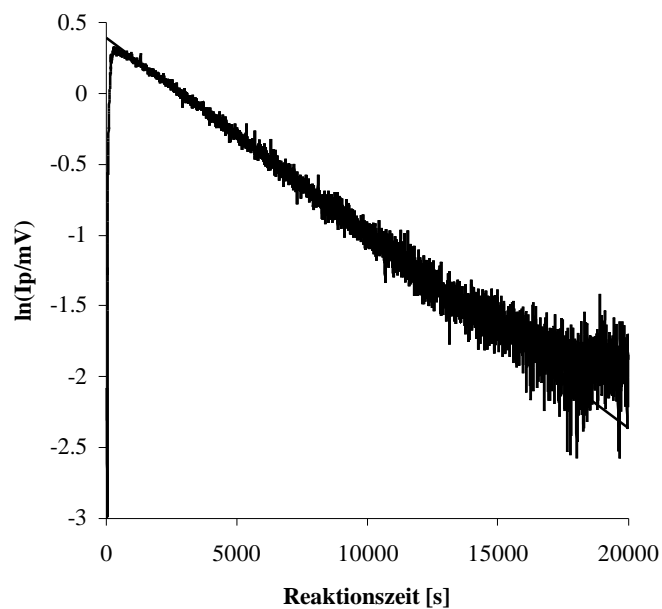
$$k_{\text{exp}}' = K_3 \cdot K_4 \cdot K_5 \cdot k_6 \cdot F_{\text{pH}}' \cdot [\text{KET}](0) \cdot [\text{H}_2\text{O}_2](0) \quad \text{Gleichung 4.1.33}$$

Bei Verwendung von Aceton sollte also die Radziszewski-Reaktion zwischen Acetonitril und Wasserstoffperoxid mit  $[\text{H}_2\text{O}_2] \gg [\text{CH}_3\text{CN}]$  nach einer Reaktion pseudo-erster Ordnung ablaufen. Dies wird experimentell auch tatsächlich beobachtet.

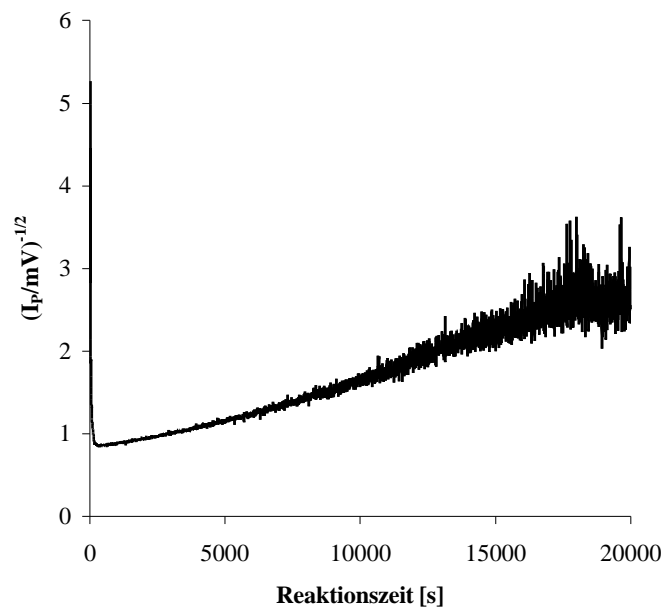
Für die Messung der durch Aceton katalysierten Zerfallsreaktion der Peroxoiminoessigsäure (PIES) wurde ein Überschuß an Wasserstoffperoxid und in Analogie zu Wiberg eine 50 %ige Aceton-Wasser-Lösung verwendet. Die Messung erfolgte dabei bei 60 °C und einem pH-Wert von  $\text{pH} = 8,2$ , das heißt einem pH-Wert, bei dem die unkatalysierte Zerfallsreaktion zu vernachlässigen ist.



**Abb. 4.1.14:**  $^1\text{O}_2$ -Phosphoreszenzintensität  $I_p$  als Funktion von der Zeit  $t$  für die durch Aceton katalysierte Reaktion zwischen Acetonitril und Wasserstoffperoxid  
[ $\text{CH}_3\text{CN}$ ] = 0,1 mol/l; [ $\text{H}_2\text{O}_2$ ] = 1,0 mol/l; [Aceton] = 6,7 mol/l; pH = 8,2 (siehe Anhang);  
 $T = 60\text{ }^\circ\text{C}$



**Abb. 4.1.15:** Auftragung von  $\ln(I_p/\text{mV})$  über die Zeit  $t$  für die Kurve aus Abbildung 4.1.14  
[ $\text{CH}_3\text{CN}$ ] = 0,1 mol/l; [ $\text{H}_2\text{O}_2$ ] = 1,0 mol/l; [Aceton] = 6,7 mol/l; pH = 8,2 (siehe Anhang);  
 $T = 60\text{ }^\circ\text{C}$



**Abb. 4.1.16:** Auftragung von  $(I_p/mV)^{-1/2}$  über der Zeit  $t$  für die Kurve aus Abbildung 4.1.14

$[CH_3CN] = 0,1 \text{ mol/l}$ ;  $[H_2O_2] = 1,0 \text{ mol/l}$ ;  $[Aceton] = 6,7 \text{ mol/l}$ ;  $pH = 8,2$  (siehe Anhang);

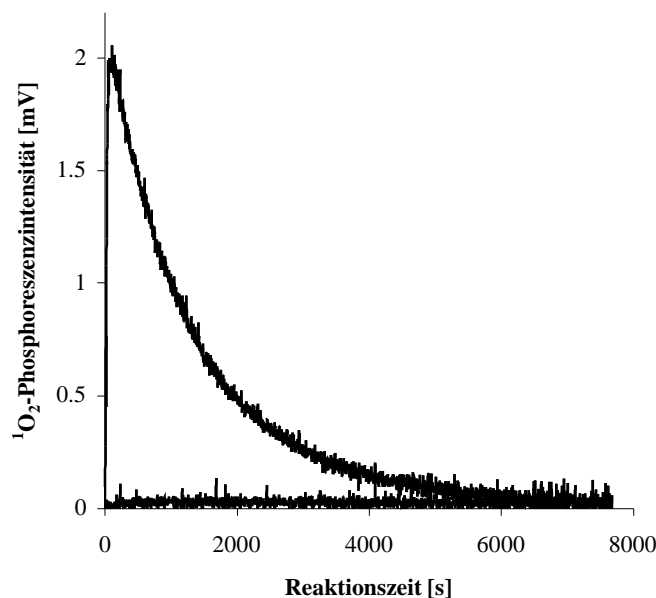
$T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$

Abbildung 4.1.14 zeigt den Verlauf der  $^1O_2$ -Phosphoreszenzemission  $I_p$  in Abhängigkeit von der Zeit  $t$ . Die beiden Abbildungen 4.1.15 und 4.1.16 geben die Auftragung von  $\ln(I_p/mV)$  beziehungsweise  $(I_p/mV)^{-1/2}$  über der Reaktionszeit  $t$  wieder. Die bei der Auftragung von  $\ln(I_p/mV)$  über der Reaktionszeit  $t$  erhaltene Gerade bis etwa  $t = 14000 \text{ s}$  (Abbildung 4.1.15) spricht eindeutig dafür, daß in Übereinstimmung mit Gleichung 4.1.29 die Singulett-sauerstoffbildung bezüglich der Acetonitrilkonzentration nach erster Ordnung erfolgt. Aus der Steigung der Geraden ergibt sich für  $2 \cdot k_{exp}$  ein Wert von  $1,4 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . Daraus folgt, daß die Auftragung von  $\ln(I_p/mV)$  über der Reaktionszeit  $t$  über drei Halbwertszeiten nach pseudoerster Ordnung verläuft. Für  $k_{exp} = K_3 \cdot K_4 \cdot K_5 \cdot k_6 \cdot F_{pH} \cdot [Aceton](0)$  berechnet sich ein Wert von  $k_{exp}(Aceton) = 7,0 \cdot 10^{-5} \text{ (mol/l)}^{-1} \text{ s}^{-1}$  mit  $F_{pH} = 1,7 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$  bei einem pH-Wert von 8,2 und mit  $[Aceton](0) = 6,7 \text{ mol/l}$  erhält man für die Geschwindigkeitskonstante dritter Ordnung der Dimethyldioxiranbildung  $k_{Di}$  einen Wert von  $k_{Di} = K_3 \cdot K_4 \cdot K_5 \cdot k_6 = 6,1 \text{ (mol/l)}^{-2} \text{ s}^{-1}$ .

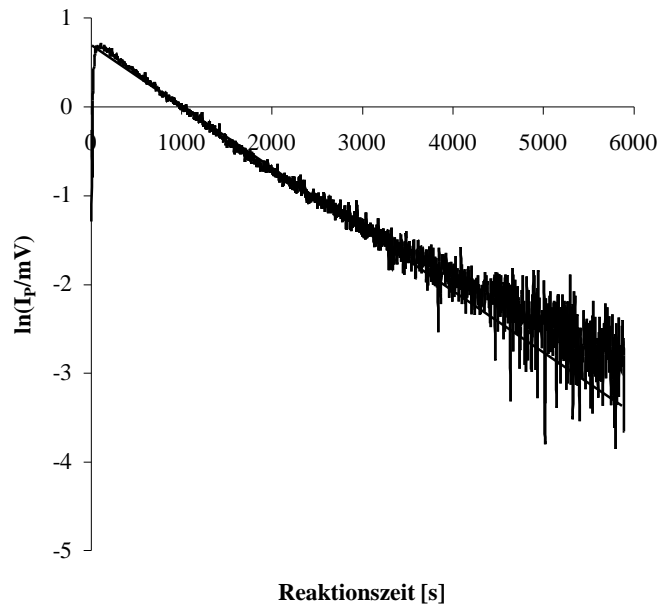
Wie bereits beschrieben, ist zu erwarten, daß für Fluoraceton nicht mehr die Gleichung 4.1.29 für die Bildungsgeschwindigkeit von Singulett-sauerstoff zutreffend ist. Insbesondere bei einem Überschuß von Wasserstoffperoxid kann davon ausgegangen werden, daß ein Großteil des eingesetzten Fluoracetons als Katalysator ausfällt. Für die Untersuchungen des Einflusses von Fluoraceton werden deshalb gleich große Eduktkonzentrationen eingesetzt und in der Hoffnung, daß bei einem großen Überschuß an Acetonitril die Fluoraceton-Wasserstoffper-

oxid-Adduktbildung weitestgehend zurückgedrängt wird, auch ein zehnfacher Überschuß an Acetonitril verwendet.

Bei einem Überschuß von Acetonitril kann bereits bei 30 °C und einer vergleichsweise geringen Fluoraceton-Konzentration die Bildung von Singulett-Sauerstoff eindeutig detektiert werden. Welchen Effekt die Zugabe von 0,1 mol/l an Fluoraceton zu einer Lösung von Acetonitril  $[\text{CH}_3\text{CN}] = 1,0 \text{ mol/l}$ , Wasserstoffperoxid  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,1 \text{ mol/l}$  bei einem pH-Wert von  $\text{pH} = 10$  bewirkt, geht aus Abbildung 4.1.17 hervor. Aus dieser Messung läßt sich aber keine eindeutige Aussage darüber machen, ob die Singulett-Sauerstoffbildung bezüglich Wasserstoffperoxid nach einer Reaktion erster Ordnung abläuft. Sowohl bei der Auftragung von  $\ln(I_{\text{P}}/\text{mV})$  über der Reaktionszeit  $t$  (Abbildung 4.1.18) wie auch für die Auftragung von  $(I_{\text{P}}/\text{mV})^{-1/2}$  über der Reaktionszeit  $t$  (Abbildung 4.1.19) werden bis zu  $t = 3000 \text{ s}$  Geraden erhalten. Das beobachtete Verhalten könnte darauf zurückzuführen sein, daß trotz hoher Acetonitrilkonzentration das Gleichgewicht in Reaktionsschema 4.1.4 eine Rolle spielt und demzufolge die Katalysatorkonzentration von Fluoraceton nicht konstant ist.

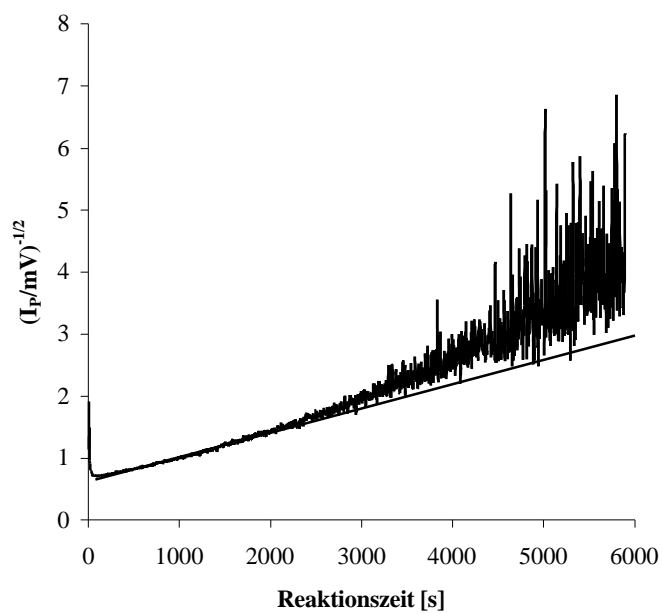


**Abb. 4.1.17:**  $^1\text{O}_2$ -Phosphoreszenzintensität  $I_{\text{P}}$  als Funktion von der Zeit  $t$  für die unkatalysierte (untere Kurve) und die durch Fluoraceton katalysierte Reaktion (obere Kurve) zwischen Acetonitril und Wasserstoffperoxid  
 untere Kurve:  $[\text{CH}_3\text{CN}] = 1,0 \text{ mol/l}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,1 \text{ mol/l}$ ; wäßrige Pufferlösung  $\text{pH} = 10,0$  (siehe Anhang);  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$   
 obere Kurve:  $[\text{CH}_3\text{CN}] = 1,0 \text{ mol/l}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,1 \text{ mol/l}$ ;  $[\text{Fluoraceton}]_0 = 0,1 \text{ mol/l}$ ; wäßrige Pufferlösung  $\text{pH} = 10,0$  (siehe Anhang);  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$



**Abb. 4.1.18:** Auftragung von  $\ln(I_p/mV)$  über die Zeit  $t$  für die obere Kurve aus Abbildung 4.1.17

$[\text{CH}_3\text{CN}] = 1,0 \text{ mol/l}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,1 \text{ mol/l}$ ;  $[\text{Fluoraceton}] = 0,1 \text{ mol/l}$ ; wäßrige Pufferlösung  
 $\text{pH} = 10,0$  (siehe Anhang);  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$

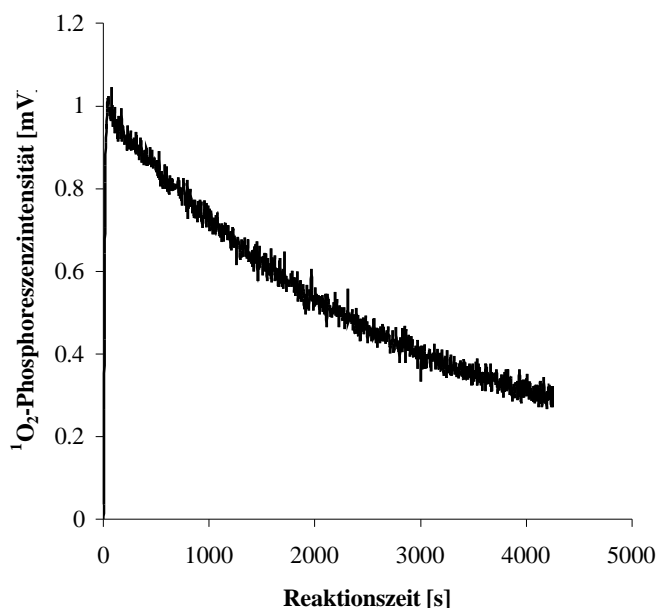


**Abb. 4.1.19:** Auftragung von  $(I_p/mV)^{-1/2}$  über der Zeit  $t$  für die obere Kurve aus Abbildung 4.1.17

$[\text{CH}_3\text{CN}] = 1,0 \text{ mol/l}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,1 \text{ mol/l}$ ;  $[\text{Fluoraceton}] = 0,1 \text{ mol/l}$ ; wäßrige Pufferlösung  
 $\text{pH} = 10,0$  (siehe Anhang);  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$

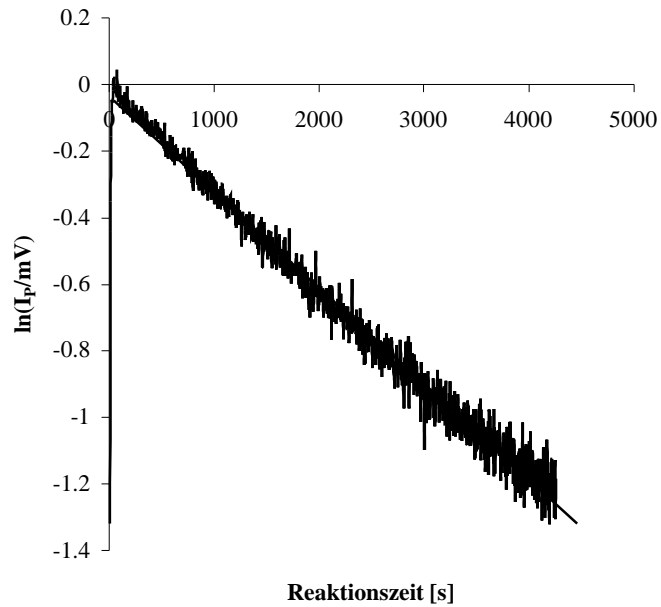
Auch bei Messungen mit gleich großen Eduktkonzentrationen können keine eindeutigen Aussagen über den Mechanismus gemacht werden. Für den in Abbildung 4.1.20 gezeigten Verlauf der Phosphoreszenzintensität  $I_P$  über der Reaktionszeit  $t$  werden bei Auftragung von  $\ln(I_P/mV)$  (Abbildung 4.1.21) beziehungsweise  $(I_P/mV)^{-1/2}$  (Abbildung 4.1.22) über der Reaktionszeit  $t$  während der gesamten Meßzeit Geraden gefunden.

Die erhaltene Gerade bei Auftragung von  $\ln(I_P/mV)$  über der Reaktionszeit  $t$  ist überhaupt nicht vereinbar mit den bereits diskutierten Gleichungen über die Bildungsgeschwindigkeit von Singulett-Sauerstoff. Daß für die Auftragung von  $(I_P/mV)^{-1/2}$  über die Reaktionszeit  $t$  eine Gerade gefunden wird, würde man dann erwarten, wenn das Gleichgewicht aus Reaktionsschema 4.1.4 entgegen den gemachten Annahmen auch für Fluoraceton zu vernachlässigen ist. Das widerspricht allerdings den Beobachtungen, die mit einem zehnfachen Überschuß an Acetonitril gemacht werden. Für Fluoraceton können also keine sicheren Aussagen über die katalytische Wirkung gemacht werden.



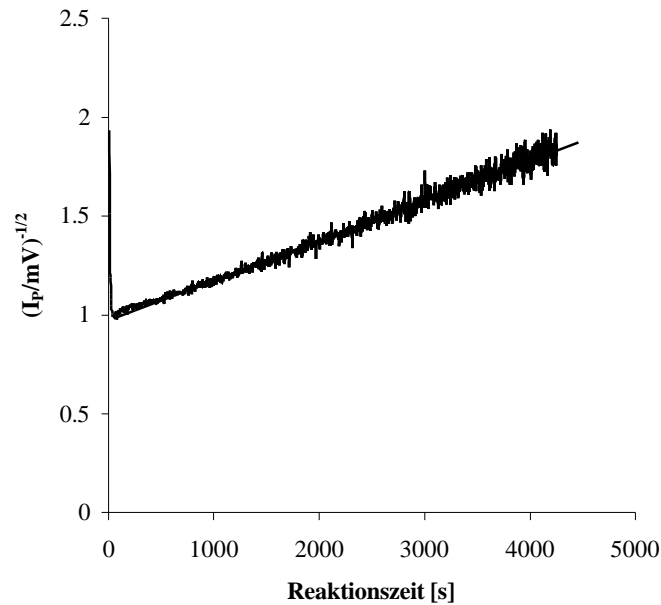
**Abb. 4.1.20:**  $^1O_2$ -Phosphoreszenzintensität  $I_P$  als Funktion von der Zeit  $t$  für die durch Fluoraceton katalysierte Reaktion zwischen Acetonitril und Wasserstoffperoxid  
[CH<sub>3</sub>CN]<sub>0</sub> = 0,3 mol/l; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub> = 0,3 mol/l; [Fluoraceton]<sub>0</sub> = 0,3 mol/l; wäßrige Pufferlösung  
pH = 10,0 (siehe Anhang); T = 30 °C





**Abb. 4.1.21:** Auftragung von  $\ln(I_p/mV)$  über die Zeit  $t$  für die Kurve aus Abbildung 4.1.20

$[\text{CH}_3\text{CN}]_0 = 0,3 \text{ mol/l}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,3 \text{ mol/l}$ ;  $[\text{Fluoraceton}]_0 = 0,3 \text{ mol/l}$ ; wässrige Pufferlösung  
 $\text{pH} = 10,0$  (siehe Anhang);  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$



**Abb. 4.1.22:** Auftragung von  $(I_p/mV)^{-1/2}$  über der Zeit  $t$  für die Kurve aus Abbildung 4.1.20

$[\text{CH}_3\text{CN}]_0 = 0,3 \text{ mol/l}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,3 \text{ mol/l}$ ;  $[\text{Fluoraceton}]_0 = 0,3 \text{ mol/l}$ ; wässrige Pufferlösung  
 $\text{pH} = 10,0$  (siehe Anhang);  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$

Davon abgesehen ist festzuhalten, daß in Übereinstimmung mit dem Zeitgesetz 4.1.25 die Keton-katalysierte Singulett-sauerstoffbildung im System Acetonitril/Wasserstoffperoxid be-

züglich Acetonitril nach einer Reaktion erster Ordnung abläuft, was bei der unkatalysierten Singulett-Sauerstoffbildung nicht der Fall ist. Der Unterschied ist darauf zurückzuführen, daß im Fall der Katalyse die intermediär gebildete Peroxoiminoessigsäure (PIES) sehr schnell mit dem Aceton weiterreagiert, während im Fall der unkatalysierten Reaktion die Peroxoiminoessigsäure (PIES) sehr langsam mit dem Peroxoiminoessigsäureanion (PIES<sup>-</sup>) abreagiert.

### 4.1.3 Reaktion von (Trimethyl-cyanomethyl)-ammonium-chlorid mit Wasserstoffperoxid

#### **Vorbemerkungen:**

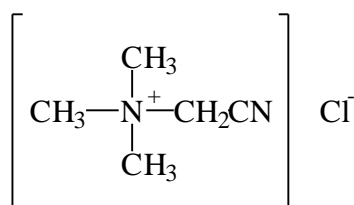
Wie im vorangegangenen Kapitel 4.1.1 beschrieben, konnte für die Peroxoiminoessigsäure erstmals der  $pK_S$ -Wert durch Messungen der Phosphoreszenzintensität  $I_P$  in Abhängigkeit vom pH-Wert ermittelt werden. Dies sollte auch für andere Peroxoiminosäuren möglich sein.

Der  $pK_S$ -Wert der Peroxoiminoessigsäure liegt mit  $pK_S^{PIES} = 11,0$  in der Größenordnung der  $pK_S$ -Werte von Perhydroxyverbindungen wie  $pK_S^{H_2O_2} = 11,75$ ,  $pK_S^{CH_3OOH} = 11,08$  und  $pK_S^{C_2H_5OOH} = 11,05$  (Curci 1992) und ist damit deutlich kleiner als die Werte, die für Peroxosäuren gefunden werden.

Daß Peroxoiminosäuren größere  $pK_S$ -Werte als die Peroxocarbonsäuren aufweisen, dafür sprechen Versuche zum Ausbleichen von Teeflecken mit Nitril-Wasserstoffperoxid-Systemen. Im Fall der Peroxoessigsäure wurde erstmals beobachtet, daß deren Bleichleistung beim Bleichen von Teeflecken in Abhängigkeit des pH-Wertes beim  $pK_S$ -Wert der Peroxoessigsäure ein Maximum aufweist (Reinhardt 1998 private Mitteilungen).

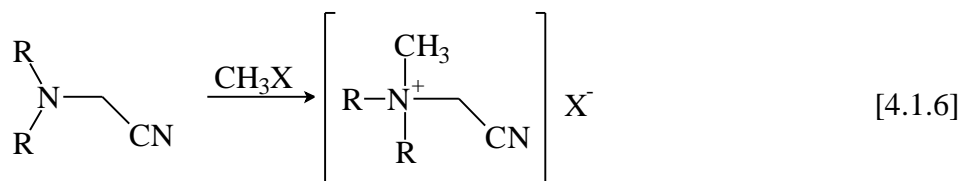
Vor einigen Jahren fanden Reinhardt und Löffler bei Verwendung von Cyanopyrrolidin/Wasserstoffperoxid und von Morpholiniumquat/Wasserstoffperoxid als Bleichmittel, daß deren Bleichleistung an Tee in Abhängigkeit vom pH-Wert ebenfalls bei einem bestimmten pH-Wert maximal ist. So wurde bei Verwendung von Cyanopyrrolidin ein Optimum der Bleichleistung bei  $pH = 11$  beobachtet und bei dem Morpholiniumquat bei  $pH = 9,5$ .

Von Herrn Reinhardt wurden zwei Nitrilquats ((Trimethyl-cyanomethyl)-ammonium-chlorid und Di-(N-Methyl-morpholinium-acetonitril)-sulfat) zur Klärung der Frage, ob die Bildung von Singulett-sauerstoff ein Maximum in der Nähe von  $pH = 9,5$  aufweist, zur Verfügung gestellt.



(Trimethyl-cyanomethyl)-ammonium-chlorid (Nitrilquat  $1^+$ -chlorid)

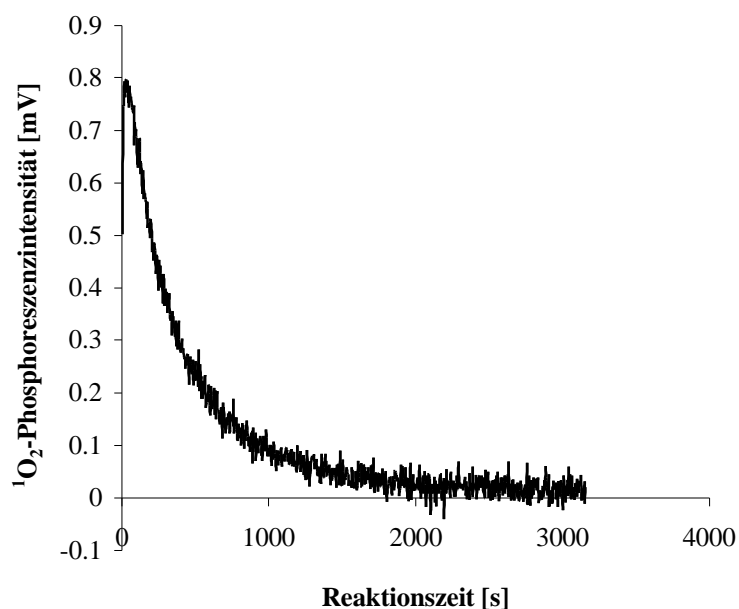
Das (Trimethyl-cyanomethyl)-ammonium-chlorid ist ein Acetonitrilderivat, welches sich durch ein quartäres Stickstoffatom auszeichnet. Zur Herstellung dieser auch als „Nitrilquat“ bezeichneten Verbindung kommt es im Rahmen einer als Quaternisierung bezeichneten Salzbildung nach der folgenden Reaktionsgleichung [4.1.6].



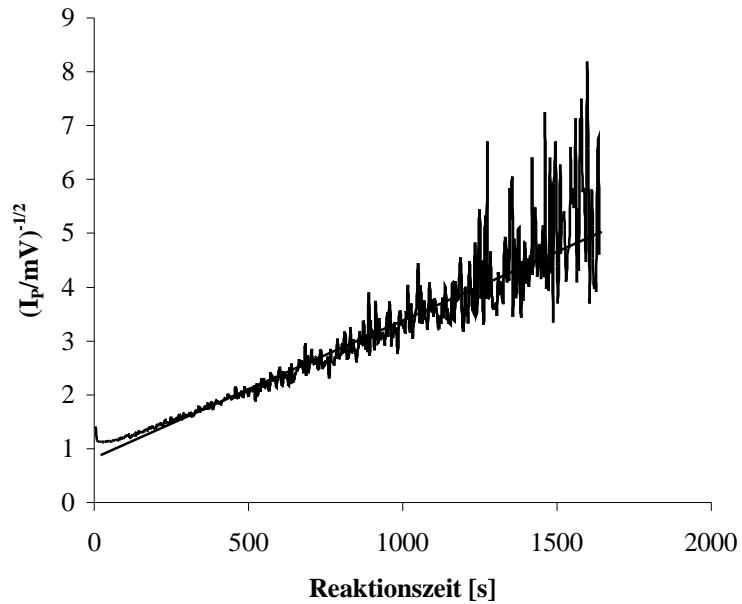
Aus dem Aminonitril bildet sich das Nitrilquat. In basischer Lösung ist die Reaktion [4.1.6] reversibel und die Salze verhalten sich dann wie die entsprechenden Stammverbindungen, die Nitrile (Reinhardt 1997). Kuhn und Mecke geben an, daß die Rückreaktion generell in wäßriger Lösung stattfindet (Kuhn 1960).

Durch den induktiven Effekt der elektronenziehenden Ammoniumgruppe sollte diese Verbindungsklasse schneller reagieren als Acetonitril. Betrachtet man den zeitlichen Verlauf der Phosphoreszenzintensität (Abbildungen 4.1.23 bis 4.1.28 in Kapitel 4.1.3) und damit auch die Geschwindigkeit, in der der Singulett-Sauerstoff gebildet wird, erkennt man sehr gut, daß hier selbst bei geringerer Konzentration die Entwicklung von  $^1\text{O}_2$  mit der Zeit deutlich schneller erfolgt als beim Acetonitril (siehe Kapitel 4.1.1).

Wird auch hier das für Acetonitril entwickelte Reaktionsschema 4.1.2 von Seite 70 zugrunde gelegt und die erhaltenen Phosphoreszenz-Zeit-Kurven wie im Kapitel 4.1.1 ausgewertet, so kann das gleiche Reaktionsverhalten beobachtet werden wie beim Acetonitril. Auch hierbei ergibt sich bei einem Überschuß an Wasserstoffperoxid eine Reaktion zweiter Ordnung, wie man anhand der Auftragung der Meßwerte aus Abbildung 4.1.23 in Form von  $(I_p/mV)^{-1/2}$  über der Reaktionszeit  $t$  (Abbildung 4.1.24) sieht.



**Abb. 4.1.23:**  $^1\text{O}_2$ -Phosphoreszenzintensität  $I_p$  als Funktion der von Zeit  $t$  für die Reaktion zwischen (Trimethylcyanomethyl)-ammonium-chlorid und Wasserstoffperoxid  
 [Nitrilquat  $1^+$ ] = 0,1 mol/l;  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  = 1,0 mol/l; wäßrige Pufferlösung pH = 9,9 (siehe Anhang);  
 T = 30 °C

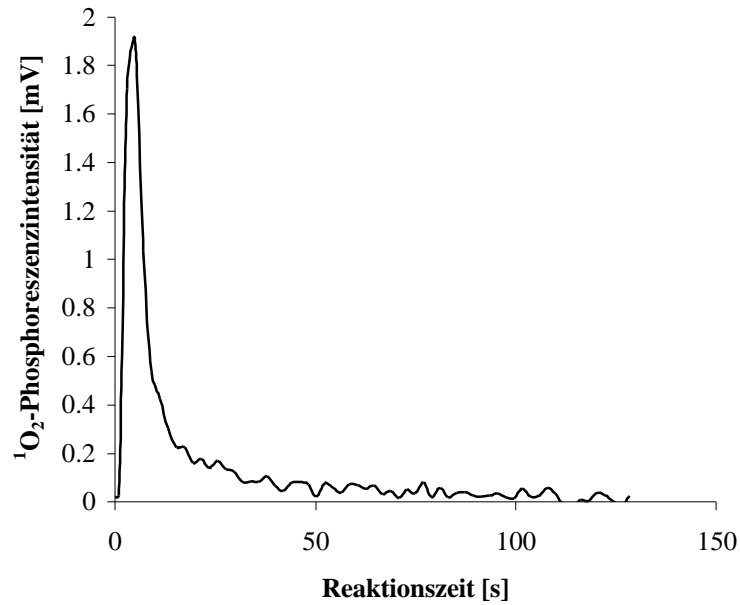


**Abb. 4.1.24:** Auftragung von  $(I_p/mV)^{-1/2}$  über die Zeit  $t$  für die Kurve aus Abbildung 4.1.23

$[\text{Nitrilquat } 1^+] = 0,1 \text{ mol/l}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1,0 \text{ mol/l}$ ; wäßrige Pufferlösung  $\text{pH} = 9,9$  (siehe Anhang);

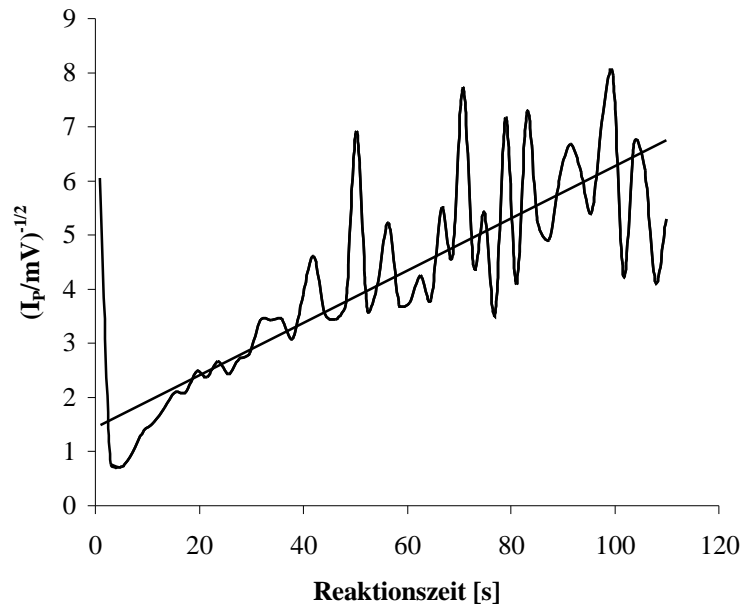
$T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$

Bei einem Überschuß an (Trimethyl-cyanomethyl)-ammonium-chlorid kann nur eine geringe Menge Singulett-Sauerstoff beobachtet werden (siehe Abbildung 4.1.25). Worauf diese Tatsache zurückzuführen ist, bleibt offen. Die Annahme, daß das Nitrilquat  $1^+$  als effektiver Löscher fungiert, ist eine mögliche Erklärung.



**Abb. 4.1.25:**  $^1\text{O}_2$ -Phosphoreszenzintensität  $I_p$  als Funktion von der Zeit  $t$  für die Reaktion zwischen (Trimethylcyanomethyl)-ammonium-chlorid und Wasserstoffperoxid  
[Nitrilquat  $1^+$ ] = 1,0 mol/l;  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  = 0,1 mol/l; wässrige Pufferlösung pH = 9,9 (siehe Anhang);  
 $T = 30\text{ }^\circ\text{C}$

Aber auch hierbei ergibt sich annähernd eine Reaktion zweiter Ordnung (siehe Abbildung 4.1.26).

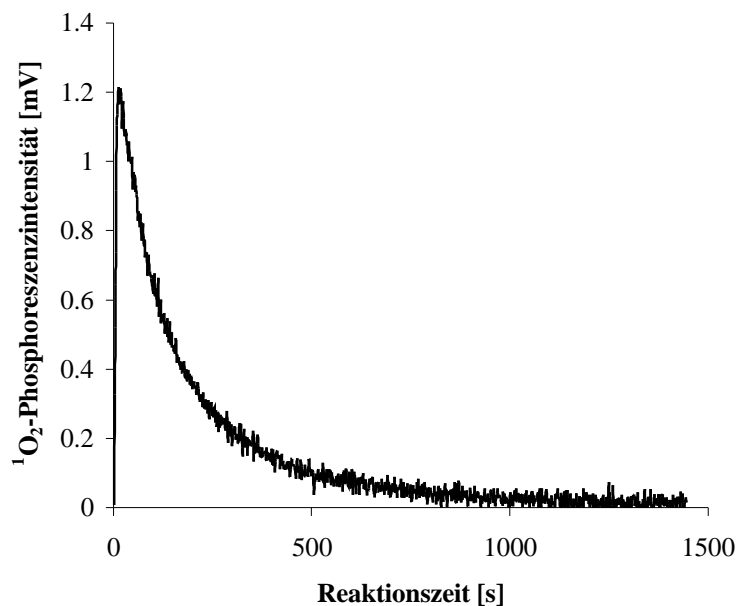


**Abb. 4.1.26:** Auftragung von  $(I_p/mV)^{-1/2}$  über die Zeit  $t$  für die Kurve aus Abbildung 4.1.25

[Nitrilquat  $1^+$ ] = 1,0 mol/l;  $[H_2O_2]$  = 0,1 mol/l; wässrige Pufferlösung pH = 9,9 (siehe Anhang);

$T = 30\text{ }^\circ\text{C}$

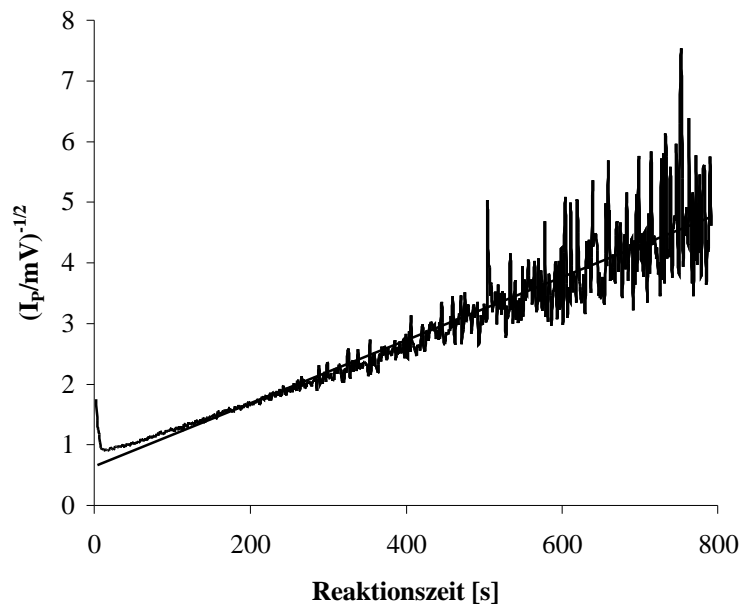
Werden Nitril und Wasserstoffperoxid in gleicher Konzentration eingesetzt (Abbildung 4.1.27), ergibt sich auch hier eine Reaktion zweiter Ordnung (Abbildung 4.1.28).



**Abb. 4.1.27:**  $^1O_2$ -Phosphoreszenzintensität  $I_p$  als Funktion von der Zeit  $t$  für die Reaktion zwischen (Trimethylcyanomethyl)-ammonium-chlorid und Wasserstoffperoxid

[Nitrilquat  $1^+$ ] = 0,2 mol/l;  $[H_2O_2]$  = 0,2 mol/l; wässrige Pufferlösung pH = 9,9 (siehe Anhang);

$T = 30\text{ }^\circ\text{C}$



**Abb. 4.1.28:** Auftragung von  $(I_p/mV)^{-1/2}$  über die Zeit  $t$  für die Kurve aus Abbildung 4.1.27

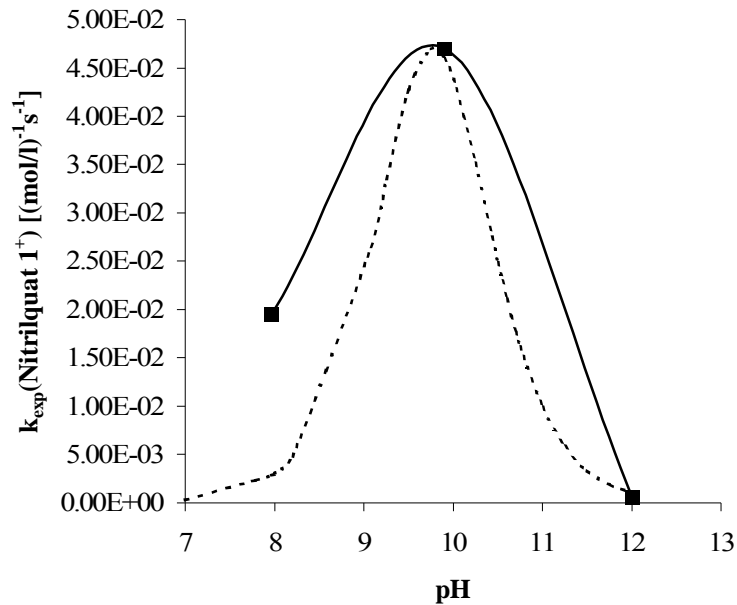
$[\text{Nitrilquat } 1^+] = 0,2 \text{ mol/l}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,2 \text{ mol/l}$ ; wäßrige Pufferlösung  $\text{pH} = 9,9$  (siehe Anhang);  
 $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$

Auch die pH Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten kann wie bei der Perhydrolyse des Acetonitrils beobachtet werden, wie in Abbildung 4.1.29 zu sehen ist. Jedoch konnten hier nicht viele Messungen durchgeführt werden, da die Substanz von der Firma Clariant GmbH nur in geringer Menge zur Verfügung stand. Deshalb ist die Abweichung der gemessenen Kurve von der theoretischen mit Hilfe von Gleichung 4.1.17 berechneten Kurve gerade an den Schenkeln relativ groß.

$$k_{\text{exp}}(\text{Nitrilquat } 1^+) = \frac{K_S^{\text{PIS}} [\text{H}^+]}{([\text{H}^+] + K_S^{\text{PIS}})^2} \cdot k_2 \quad \text{Gleichung 4.1.17}$$



Die Differenz kommt aber hauptsächlich dadurch zustande, daß die aus den Messungen bestimmten Geschwindigkeitskonstanten (Tabelle 4.1.4) aufgrund der zu geringen Anzahl graphisch nicht anders dargestellt werden können.



**Abb. 4.1.29:** Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{exp}}(\text{Nitrilquat } 1^+)$  der Reaktion von (Trimethylcyanomethyl)-ammonium-chlorid mit Wasserstoffperoxid über den pH Wert  
 — experimentelle Werte ( $[\text{Nitrilquat } 1^+] = 0,2 \text{ mol/l}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2,0 \text{ mol/l}$ ;  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ )  
 ---- berechnete Kurve nach Gleichung 4.1.17 ( $K_S^{\text{PIS}}(\text{Nitrilquat } 1^+) = 1,7 \cdot 10^{-10}$ ;  
 $k_2(\text{Nitrilquat } 1^+) = 1,9 \cdot 10^{-1} \text{ (mol/l)}^{-1} \text{s}^{-1}$ )

Für die Säurekonstante  $K_S^{\text{PIS}}(\text{Nitrilquat } 1^+)$  konnte ein Wert von

$$K_S^{\text{PIS}}(\text{Nitrilquat } 1^+) = 1,7 \cdot 10^{-10} \quad (\text{p}K_S^{\text{PIS}}(\text{Nitrilquat } 1^+) = 9,8)$$

und für die Geschwindigkeitskonstante  $k_2$  konnte ein Wert von

$$k_2(\text{Nitrilquat } 1^+) = 1,9 \cdot 10^{-1} \text{ (mol/l)}^{-1} \text{s}^{-1}$$

abgeschätzt werden.

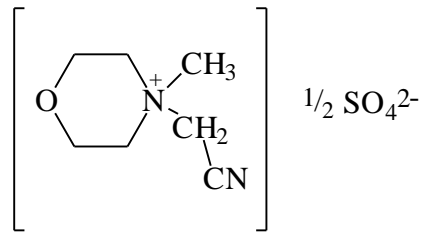
pH	$k_{\text{exp}}(\text{Nitrilquat } 1^+)$ in $[(\text{mol/l})^{-1}\text{s}^{-1}]$
7,97	$2,0 \cdot 10^{-2}$
9,9	$4,7 \cdot 10^{-2}$
12,0	$6,2 \cdot 10^{-4}$

**Tabelle 4.1.4:** Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{exp}}(\text{Nitrilquat } 1^+)$  für die Reaktion zwischen (Trimethyl-cyanomethyl)-ammonium-chlorid und Wasserstoffperoxid in Abhängigkeit des pH Wertes;  
[Nitrilquat  $1^+$ ] = 0,2 mol/l;  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  = 2,0 mol/l; T = 30 °C

Wie erwartet, ist das N-(Peroxoiminoessigsäure)-trimethylammoniumkation (PIESTMA<sup>+</sup>) ( $\text{pK}_s^{\text{PIS}}(\text{Nitrilquat } 1^+) = 9,8$ ) durch die elektronenziehende Ammoniumgruppe eine stärkere Säure als die Peroxoiminoessigsäure ( $\text{pK}_s^{\text{PIES}} = 11,0$ ). Der ermittelte  $\text{pK}_s^{\text{PIS}}(\text{Nitrilquat } 1^+)$ -Wert stimmt mit dem pH-Wert, bei dem das Morpholiniumquat sein Optimum an Bleichwirkung aufweist, gut überein. Da der  $\text{pK}_s$ -Wert des N-(Peroxoiminoessigsäure)-trimethylammoniumkations (PIESMA<sup>+</sup>) allerdings noch deutlich oberhalb eines pH-Wertes von 7 liegt, ist auch diese Verbindung für Epoxidierungsreaktionen gut geeignet, da die Zerfallsreaktion der Peroxosäure bei pH = 7 nicht als Konkurrenzreaktion abläuft.

Auch die Konstante  $k_2(\text{Nitrilquat } 1^+)$ , welche der Geschwindigkeitskonstanten des Zerfalls der Peroxoiminosäure  $k_Z(\text{Nitrilquat } 1^+)$  entspricht, ist bei den Messungen des (Trimethyl-cyanomethyl)-ammonium-chlorids (Nitrilquat  $1^+$ ) deutlich größer (ca. Faktor 100) als bei den Untersuchungen von Acetonitril. Das intermediär gebildete N-(Peroxoiminoessigsäure)-trimethylammoniumkation (PIESMA<sup>+</sup>) zerfällt demnach unter den gewählten Bedingungen schneller.

#### **4.1.4 Reaktion von Di-(N-Methyl-morpholinium-acetonitril)-sulfat mit Wasserstoffperoxid**



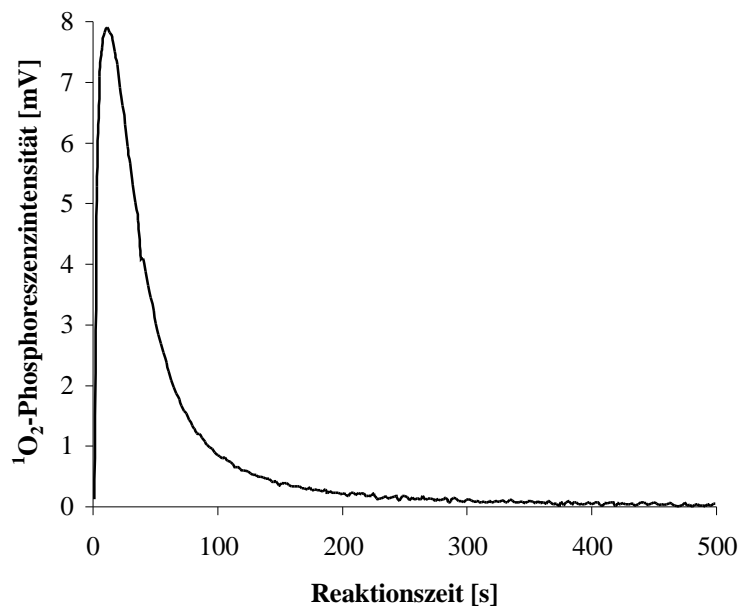
Di-(N-Methyl-morpholinium-acetonitril)-sulfat (Di-(Nitrilquat 2<sup>+</sup>)-sulfat)

Dieses Nitrilquat, allerdings mit einem Tosylat als Anion, wurde von Reinhardt für Bleichversuche in Abhängigkeit des pH-Wertes eingesetzt (Reinhardt 1997).

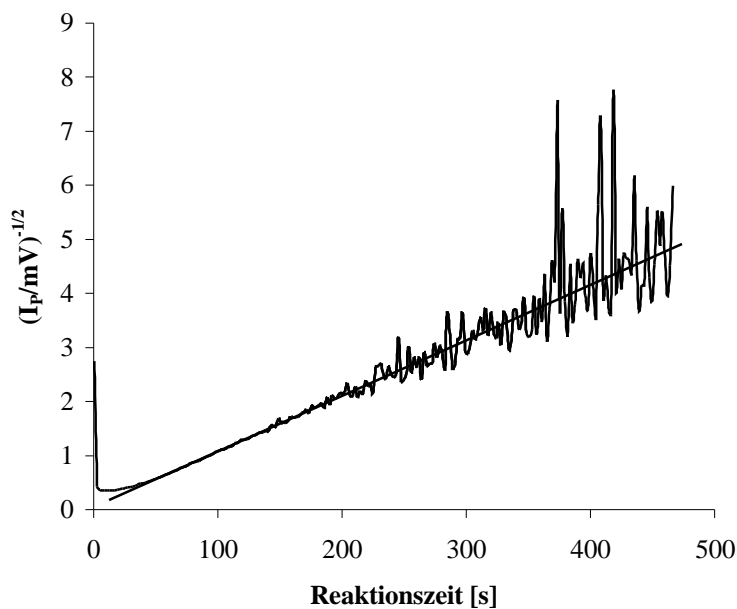
Das hier untersuchte Di-(N-Methyl-morpholinium-acetonitril)-sulfat wurde bereits von der Firma Henkel als Bleichaktivator für den Einsatz in wäßrigen Reinigungslösungen für Geschirr patentiert (Nitsch 1998).

Die Ergebnisse aus Kapitel 4.1.1 und das dort entwickelte Reaktionsschema 4.1.2 (Seite 70) können auch bei Verwendung von Di-(N-Methyl-morpholinium-acetonitril)-sulfat als Nitril bestätigt werden. Die Auswertung der Phosphoreszenz-Zeit-Kurven erfolgte mit Hilfe der Gleichung 4.1.15. Die ermittelten  $k_{\text{exp}}\text{-(Nitrilquat } 2^+)\text{-Werte}$  folgen weiter unten. Betrachten wir zunächst den zeitlichen Verlauf der Singulett-sauerstoffphosphoreszenzintensität bei den unterschiedlichen Verhältnissen von (Nitrilquat 2<sup>+</sup>) zu Wasserstoffperoxid.

Bei einem Überschuß an Wasserstoffperoxid erhält man, wie erwartet, eine Reaktion zweiter Ordnung, da die Auftragung von  $(I_p/mV)^{-1/2}$  über der Reaktionszeit  $t$  eine Gerade ergibt (Abbildung 4.1.31).

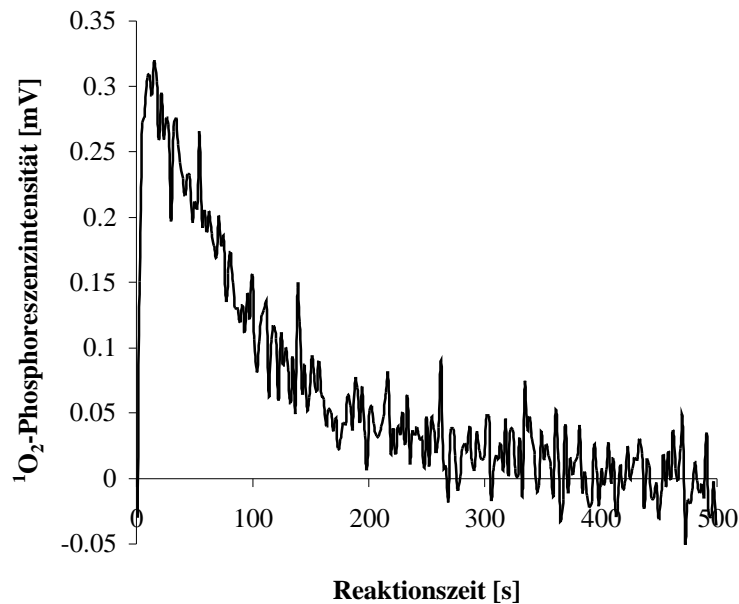


**Abb. 4.1.30:**  $^1\text{O}_2$ -Phosphoreszenzintensität  $I_p$  als Funktion von der Zeit  $t$  für die Reaktion zwischen Di-(N-Methyl-morpholinium-acetonitril)-sulfat und Wasserstoffperoxid  
 [Nitrilquat  $2^+$ ] = 0,2 mol/l;  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  = 2,0 mol/l; wässrige Pufferlösung pH = 9,9 (siehe Anhang);  
 $T = 30\text{ }^\circ\text{C}$



**Abb. 4.1.31:** Auftragung von  $(I_p/mV)^{-1/2}$  über die Zeit  $t$  für die Kurve aus Abbildung 4.1.30  
 [Nitrilquat  $2^+$ ] = 0,2 mol/l;  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  = 2,0 mol/l; wässrige Pufferlösung pH = 9,9 (siehe Anhang);  
 $T = 30\text{ }^\circ\text{C}$

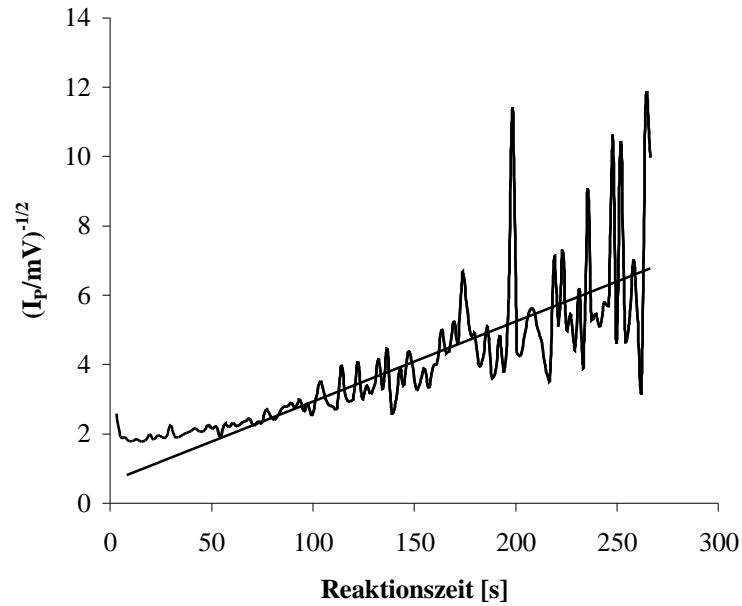
Für die Ermittlung der Reaktionsordnung bezüglich der Wasserstoffperoxidkonzentration wurden auch Versuche bei einem Überschuß an Di-(N-Methyl-morpholinium-acetonitril)-sulfat durchgeführt. Es kam aber erst bei höheren Temperaturen zur Entwicklung von Singulett-Sauerstoff. Die gebildete  $^1\text{O}_2$ -Konzentration war zudem äußerst gering (siehe Abbildung 4.1.32).



**Abb. 4.1.32:**  $^1\text{O}_2$ -Phosphoreszenzintensität  $I_p$  als Funktion von der Zeit  $t$  für die Reaktion zwischen Di-(N-Methyl-morpholinium-acetonitril)-sulfat und Wasserstoffperoxid

[Nitrilquat  $2^+$ ] = 1,0 mol/l;  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  = 0,1 mol/l; wäßrige Pufferlösung pH = 10,0 (siehe Anhang);

$T = 60\text{ }^\circ\text{C}$



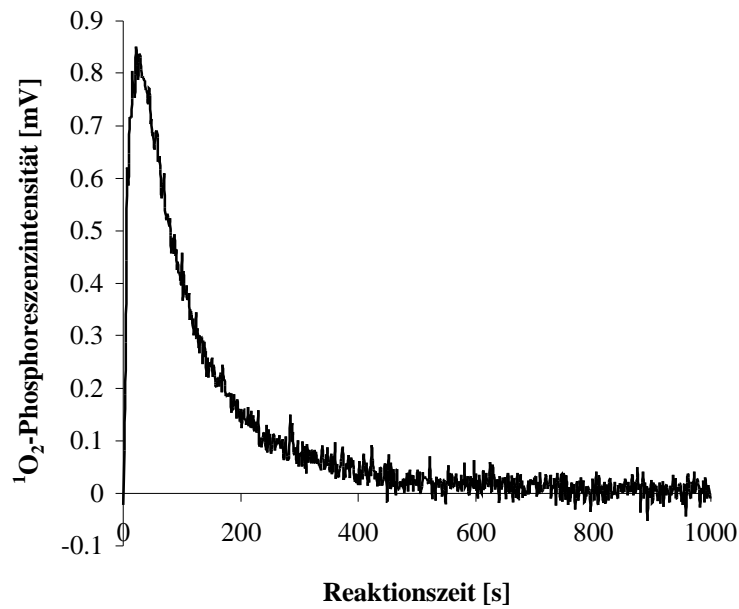
**Abb. 4.1.33:** Auftragung von  $(I_p/mV)^{-1/2}$  über die Zeit  $t$  für die Kurve aus Abbildung 4.1.32

$[\text{Nitrilquat } 2^+] = 1,0 \text{ mol/l}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,1 \text{ mol/l}$ ; wässrige Pufferlösung  $\text{pH} = 10,0$  (siehe Anhang);

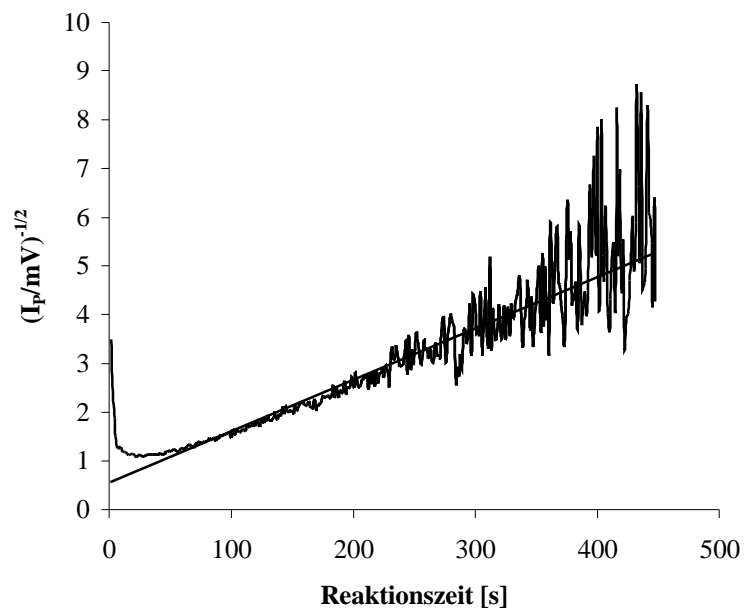
$T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$

Man beobachtet also bei einem Überschuß des (Nitrilquats  $2^+$ ) das gleiche Verhalten wie beim (Nitrilquat  $1^+$ ).

Werden das Nitrilquat  $2^+$  und Wasserstoffperoxid in gleicher Konzentration eingesetzt, erhält man auch hier eine Reaktion zweiter Ordnung (Abbildung 4.1.34 und 4.1.35).



**Abb. 4.1.34:**  $^1\text{O}_2$ -Phosphoreszenzintensität  $I_p$  als Funktion von der Zeit  $t$  für die Reaktion zwischen Di-(N-Methyl-morpholinium-acetonitril)-sulfat und Wasserstoffperoxid  
[Nitrilquat  $2^+$ ] = 0,2 mol/l;  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  = 0,2 mol/l; wäßrige Pufferlösung pH = 9,9 (siehe Anhang);  
 $T = 30\text{ }^\circ\text{C}$



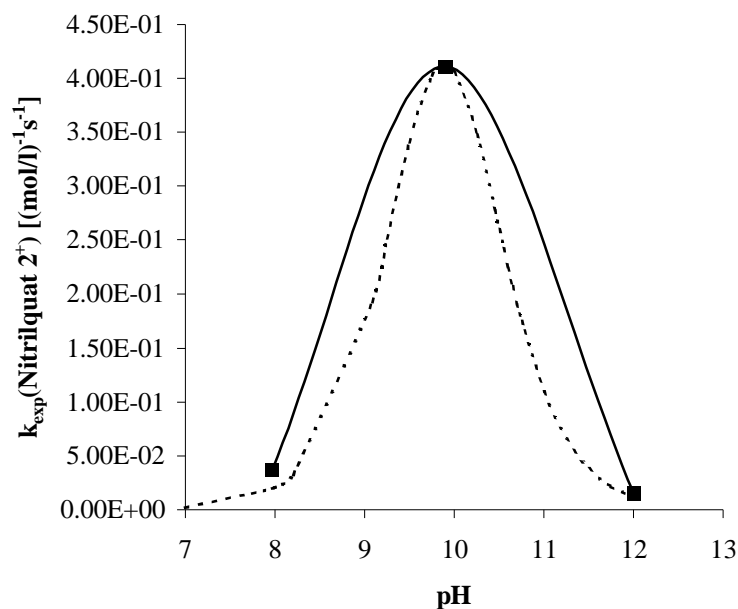
**Abb. 4.1.35:** Auftragung von  $(I_p/\text{mV})^{-1/2}$  über die Zeit  $t$  für die Kurve aus Abbildung 4.1.34

[Nitrilquat  $2^+$ ] = 0,2 mol/l;  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  = 0,21 mol/l; wäßrige Pufferlösung pH = 9,9 (siehe Anhang);  
 $T = 30\text{ }^\circ\text{C}$

pH	$k_{\text{exp}}(\text{Nitrilquat } 2^+)$ in [(mol/l) <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]
7,97	$7,5 \cdot 10^{-2}$
9,9	$4,1 \cdot 10^{-1}$
12,0	$1,5 \cdot 10^{-2}$

**Tabelle 4.1.5:** Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{exp}}(\text{Nitrilquat } 2^+)$  für die Reaktion Di-(N-Methyl-morpholinium-acetonitril)-sulfat und Wasserstoffperoxid in Abhängigkeit des pH Wertes  
[Nitrilquat  $2^+$ ] = 0,2 mol/l; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 2,0 mol/l; T = 30 °C

In Übereinstimmung mit den Erwartungen wurde auch bei diesem Nitril die pH Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten (Tabelle 4.1.5) beobachtet, wie in Abbildung 4.1.36 zu sehen ist.



**Abb. 4.1.36:** Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{exp}}(\text{Nitrilquat } 2^+)$  der Reaktion von Di-(N-Methyl-morpholinium-acetonitril)-sulfat mit Wasserstoffperoxid über den pH Wert  
— experimentelle Werte ([Nitrilquat  $2^+$ ] = 0,2 mol/l; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 2,0 mol/l; T = 30 °C)  
---- berechnete Kurve nach Gleichung 4.1.17 ( $K_S^{\text{PIS}}(\text{Nitrilquat } 2^+) = 1,3 \cdot 10^{-10}$ ;  
 $k_2(\text{Nitrilquat } 2^+) = 1,7 \text{ (mol/l)}^{-1}\text{s}^{-1}$ )

Durch die pH-Abhängigkeit können für die Säurekonstante der Peroxoiminosäure  $K_S^{\text{PIS}}(\text{Nitrilquat } 2^+)$  und für die Geschwindigkeitskonstante  $k_2$  die folgenden Werte abgeschätzt werden:



$$K_S^{\text{PIS}}(\text{Nitrilquat } 2^+) = 1,3 \cdot 10^{-10} \quad (\text{p}K_S^{\text{PIS}}(\text{Nitrilquat } 2^+) = 9,9)$$

$$k_2(\text{Nitrilquat } 2^+) = 1,7 \text{ (mol/l)}^{-1} \text{s}^{-1}$$

Der ermittelte  $\text{p}K_S^{\text{PIS}}(\text{Nitrilquat } 2^+)$ -Wert stimmt hervorragend mit dem  $\text{p}K_S^{\text{PIS}}(\text{Nitrilquat } 1^+)$ -Wert überein und kann als Bestätigung dafür angesehen werden, daß die Bleichversuche an Teeflecken in Abhängigkeit vom pH-Wert benutzt werden können, den  $\text{p}K_S$ -Wert einer Peroxoiminoessigsäure zu bestimmen.

Überraschend ist der Befund, daß der  $k_2$ -Wert des (Nitrilquats  $2^+$ ) fast um den Faktor 10 größer ist als der des (Nitrilquats  $1^+$ ). Dies könnte damit zusammenhängen, daß im (Nitrilquat  $2^+$ ) durch das vorhandene Sauerstoffatom im Morpholiniumgerüst die elektronenziehende Wirkung der Ammoniumgruppe noch erhöht wird.

Davon abgesehen, stellen beide Peroxoiminoessigsäuren – im (Nitrilquat  $1^+$ ) das N-(Peroxoiminoessigsäure)-trimethylammoniumkation ( $\text{PIESTMA}^+$ ) und im (Nitrilquat  $2^+$ ) das N-(Methylperoxoiminoessigsäure)-morpholiniumkation ( $\text{MPIESM}^+$ ) – sehr reaktive Peroxosäuren dar. Als reaktivste Peroxosäure gilt bis heute die Monoperoxoschwefelsäure (Caro'sche Säure). Der größte Wert, der für die Zerfallskonstante der Caro'schen Säure ermittelt wurde, beträgt  $2,1 \cdot 10^{-1} \text{ (mol/l)}^{-1} \text{s}^{-1}$  (Ball 1956). Dieser Wert ist vergleichbar mit dem Wert der für das N-(Peroxoiminoessigsäure)-trimethylammoniumkation ( $\text{PIESTMA}^+$ ) ermittelt wurde. Aufgrund des Wertes  $k_2(\text{Nitrilquat } 2^+) = k_Z(\text{Nitrilquat } 2^+) = 1,7 \text{ (mol/l)}^{-1} \text{s}^{-1}$ , der für das N-(Methylperoxoiminoessigsäure)-morpholiniumkation ( $\text{MPIESM}^+$ ) gefunden wurde, ist diese Säure als die reaktivste Peroxosäure anzusehen. Da der  $\text{p}K_S$ -Wert dieser Säure noch größer ist als der der Caro'schen Säure, sollte diese Säure, das heißt das System (Nitrilquat  $2^+$ )/Wasserstoffperoxid für Epoxidierungsreaktionen noch besser geeignet sein als die Caro'sche Säure.

#### **4.1.5 Reaktion von Cyanamid mit Wasserstoffperoxid**

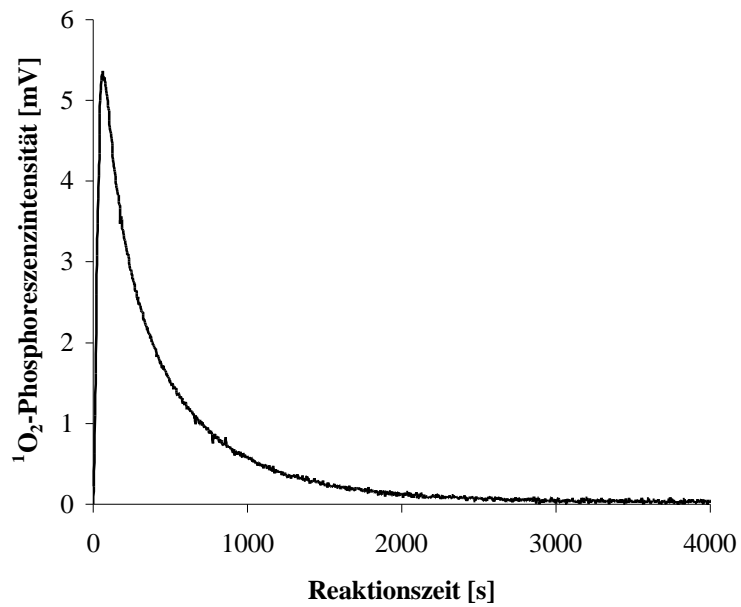


Cyanamid

Als weiteres Nitrilderivat wurde das Cyanamid untersucht. Das Cyanamid könnte sowohl den Amiden wie auch den Nitrilen zugeordnet werden. Es verhält sich allerdings Wasserstoffperoxid gegenüber wie ein Nitril mit einem elektronenziehenden Rest. Dem Cyanamid fehlt die für die anderen Amide typische C=O-Gruppe. Zudem ähnelt diese Verbindung den bereits in Kapitel 4.1.3 und 4.1.4 besprochenen Acetonitrilderivaten, den sogenannten Nitrilquats. Hierbei fehlt im Vergleich dazu allerdings eine CH<sub>2</sub>-Gruppe und der Stickstoff sitzt somit direkt an der Cyano-Gruppe.

In der Literatur ist die Reaktion zwischen Cyanamid und einem Wasserstoffperoxidderivat bereits veröffentlicht. Reinhardt und Löffler untersuchten die unterschiedlichsten Nitrilverbindungen auf ihre Bleichaktivität und die Möglichkeit, sie in Waschmitteln einzusetzen. Dabei beobachteten sie bei den Derivaten des Cyanamids und dessen Salzen ausgezeichnete Bleicheffekte (Reinhardt 1997).

Vergleicht man nun die Meßergebnisse der Perhydrolyse von Cyanamid mit den bereits in den vorangegangenen Kapiteln 4.1.1, 4.1.3 und 4.1.4 besprochenen Ergebnissen der Nitrile, erkennt man, daß diese Reaktion analog denen der anderen Nitrile nach einer Reaktion zweiter Ordnung abläuft und daß die experimentell ermittelte Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{exp}}(\text{NH}_2\text{CN})$  vom pH Wert abhängig ist. Exemplarisch für die weiteren Messungen des Cyanamids soll hier der folgende Kurvenverlauf bei einem Überschuß an Wasserstoffperoxid stehen.

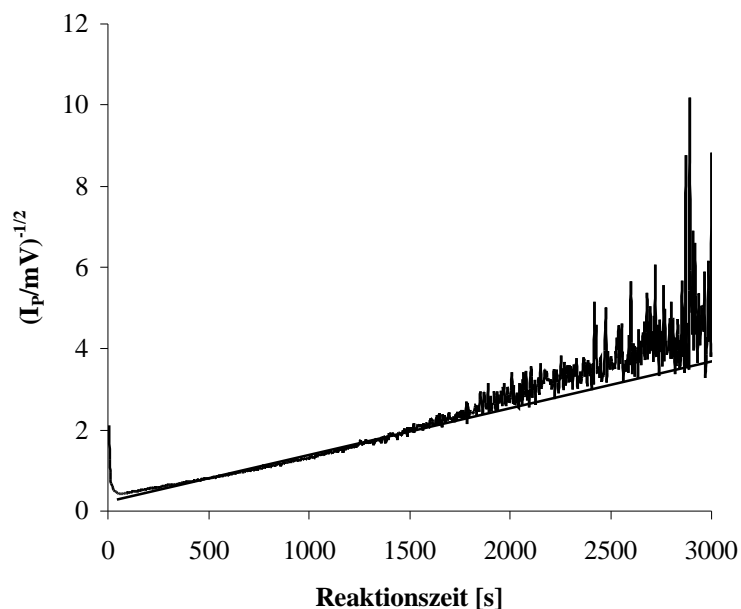


**Abb. 4.1.37:**  $^1\text{O}_2$ -Phosphoreszenzintensität  $I_P$  als Funktion der Zeit  $t$  für die Reaktion zwischen Cyanamid und Wasserstoffperoxid.

$[\text{NH}_2\text{CN}] = 0,1 \text{ mol/l}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2,0 \text{ mol/l}$ ; wäßrige Pufferlösung  $\text{pH} = 9,9$  (siehe Anhang);

$T = 30^\circ\text{C}$

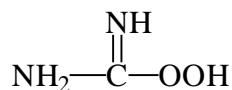
Bei der Auftragung  $(I_P/\text{mV})^{-1/2}$  erhält man bis zu  $t = 1700 \text{ s}$  eine Gerade (siehe Abbildung 4.1.38) und somit die Bestätigung, daß diese Perhydrolyse in dieser Zeit sich wie bei den vorher untersuchten Nitrilen nach einer Reaktion zweiter Ordnung verhält.



**Abb. 4.1.38:** Auftragung von  $(I_p/mV)^{-1/2}$  über die Zeit  $t$  für die Kurve aus Abbildung 4.1.37

$[NH_2CN] = 0,1 \text{ mol/l}$ ;  $[H_2O_2] = 2,0 \text{ mol/l}$ ; wäßrige Pufferlösung  $pH = 9,9$  (siehe Anhang);  
 $T = 30^\circ C$

Die Reaktion verläuft vermutlich über eine Aminperoxoiminoameisensäure zu Harnstoff  $((NH_2)_2CO)$ . Dieser setzt sich nicht weiter mit Wasserstoffperoxid unter Bildung von Singulett-Sauerstoff um.



Aminperoxoiminoameisensäure

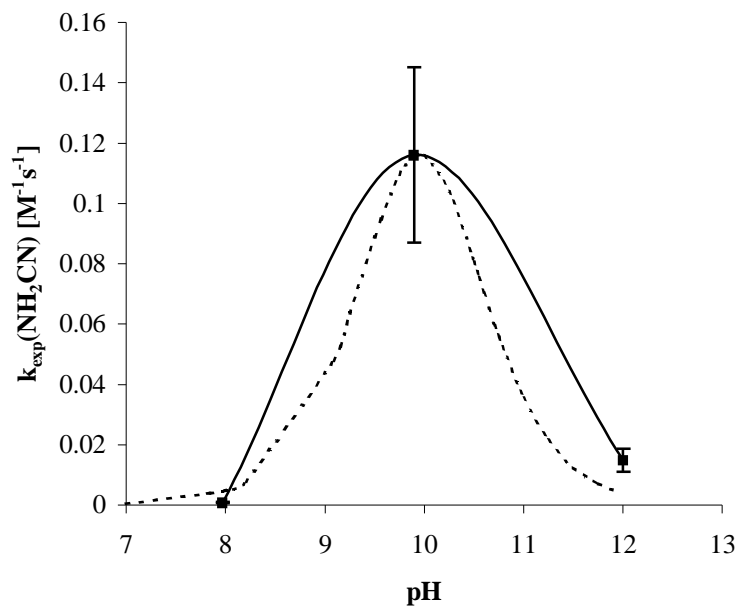
Aus der gemessenen Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{exp}}(NH_2CN)$  (siehe Tabelle 4.1.6) lassen sich bei der Auftragung (Abbildung 4.1.39) über den  $pH$  Wert der Wert für die Säurekonstante der sich intermediär bildenden Aminperoxoiminoameisensäure  $K_S^{\text{PIS}}(NH_2CN)$  und die Geschwindigkeitskonstante  $k_2(NH_2CN)$  (siehe Reaktionsschema 4.1.2) abschätzen.

pH	$k_{\text{exp}}(\text{NH}_2\text{CN})$ [(mol/l) <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]
7,97	$8,9 \cdot 10^{-4}$
9,9	$1,2 \cdot 10^{-1}$
12,0	$1,5 \cdot 10^{-2}$

**Tabelle 4.1.6:** Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{exp}}(\text{NH}_2\text{CN})$  für die Reaktion Cyanamid und Wasserstoffperoxid in Abhängigkeit des pH-Wertes;

die  $k_{\text{exp}}(\text{NH}_2\text{CN})$  sind Mittelwerte aus mindestens drei Messungen und haben einen Fehler von ca. 25 %

$[\text{NH}_2\text{CN}] = 0,1 \text{ mol/l}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1,0 \text{ mol/l}$ ;  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$



**Abb. 4.1.39:** Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{exp}}(\text{NH}_2\text{CN})$  der Reaktion Acetamid und Wasserstoffperoxid über den pH Wert

— experimentelle Werte ( $[\text{NH}_2\text{CN}] = 0,1 \text{ mol/l}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1,0 \text{ mol/l}$ ;  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ )

..... berechnete Kurve ( $K_S^{\text{PIS}} = 1,1 \cdot 10^{-10}$ ;  $k_2(\text{NH}_2\text{CN}) = 4,6 \cdot 10^{-1} \text{ (mol/l)}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )

Der Wert für  $K_S^{\text{PIS}}(\text{NH}_2\text{CN})$  beträgt

$$K_S^{\text{PIS}}(\text{NH}_2\text{CN}) = 1,1 \cdot 10^{-10} \quad (\text{p}K_S^{\text{PIS}}(\text{NH}_2\text{CN}) = 10,0)$$

und für die Geschwindigkeitskonstante der thermischen Zersetzung der Aminperoxoiminoameisensäure  $k_2(\text{NH}_2\text{CN})$  gilt

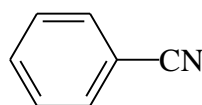
$$k_2(\text{NH}_2\text{CN}) = 4,6 \cdot 10^{-1} (\text{mol/l})^{-1} \text{s}^{-1}.$$

Vergleicht man die  $pK_S$ -Werte ( $pK_S^{\text{PIS}}(\text{NH}_2\text{CN}) = 10,0$ ) der Aminoperoxoiminoameisensäure mit den Werten der Peroxoiminoessigsäure ( $pK_S^{\text{PIES}} = 11,0$ ), des N-(Peroxoiminoessigsäure)-trimethylammoniumkations (PIESTMA<sup>+</sup>) ( $pK_S^{\text{PIS}}(\text{Nitrilquat } 1^+) = 9,8$ ) und des N-(Methylperoxoiminoessigsäure)-morpholiniumkations (MPIESM<sup>+</sup>) ( $pK_S^{\text{PIS}}(\text{Nitrilquat } 2^+) = 9,9$ ) miteinander, so wird deutlich, daß die Aminoperoxoiminoameisensäure eine stärkere Säure als die Peroxoiminoessigsäure ist, aber etwa gleich stark ist wie die Säuren, die aus den Nitrilquats entstehen.

Die Konstante  $k_2$ , die sogenannte Zerfallskonstante  $k_Z$ , ist für die Aminoperoxoiminoameisensäure ( $k_Z(\text{NH}_2\text{CN}) = 4,6 \cdot 10^{-1} (\text{mol/l})^{-1} \text{s}^{-1}$ ) deutlich größer als für die Peroxoiminoessigsäure ( $k_Z(\text{CH}_3\text{CN}) = 1,0 \cdot 10^{-3} (\text{mol/l})^{-1} \text{s}^{-1}$ ). Sie ist aber vergleichbar mit derjenigen des N-(Peroxoiminoessigsäure)-trimethylammoniumkations (PIESTMA<sup>+</sup>) ( $k_Z(\text{Nitrilquat } 1^+) = 1,9 \cdot 10^{-1} (\text{mol/l})^{-1} \text{s}^{-1}$ ) aber kleiner als für das N-(Methylperoxoiminoessigsäure)-morpholiniumkation (MPIESM<sup>+</sup>) ( $k_Z(\text{Nitrilquat } 2^+) = 1,7 (\text{mol/l})^{-1} \text{s}^{-1}$ ).

Die Zerfallskonstanten  $k_Z(\text{NH}_2\text{CN}) = 4,6 \cdot 10^{-1} (\text{mol/l})^{-1} \text{s}^{-1}$  und  $k_Z(\text{Nitrilquat } 1^+) = 1,9 \cdot 10^{-1} (\text{mol/l})^{-1} \text{s}^{-1}$  weisen zwar gleiche Größenordnung auf, die Konstante  $k_Z(\text{NH}_2\text{CN})$  ist allerdings etwas größer als  $k_Z(\text{Nitrilquat } 1^+)$ . Dies könnte damit zusammenhängen, daß eine H<sub>2</sub>N-Gruppe in unmittelbarer Nähe zu C(NH)OOH offenbar eine stärkere elektronenziehende Wirkung ausübt als eine Ammoniumgruppe, die durch eine CH<sub>2</sub>-Gruppe von der C(NH)OOH-Gruppe getrennt ist.

#### **4.1.6 Reaktion von Benzonitril mit Wasserstoffperoxid**

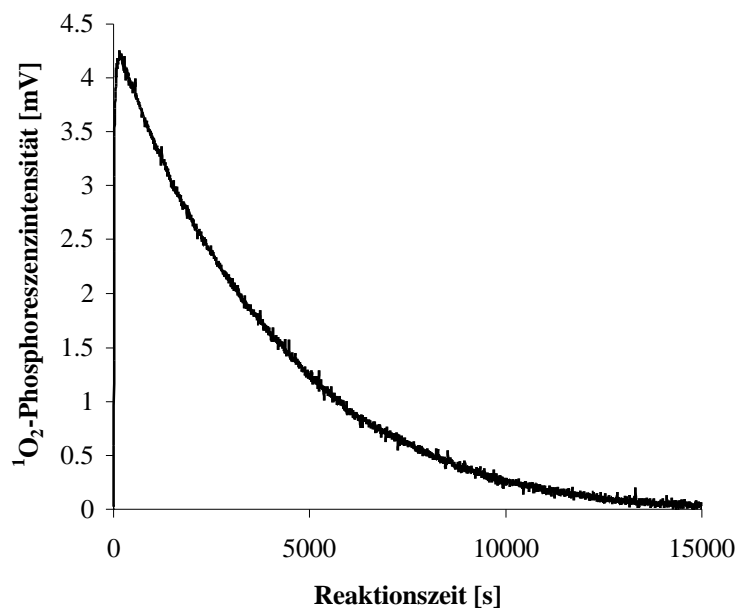


Benzonitril

Da Wiberg sich bei seinen Versuchen über die Umsetzung von Wasserstoffperoxid mit Nitrilen hauptsächlich auf Benzonitril bezog (Wiberg 1953, Wiberg 1955), wurde auch für diese Verbindung das Reaktionsverhalten gegenüber Wasserstoffperoxid mittels der direkten Nachweismethode für Singulett-Sauerstoff untersucht. Wie aus den Gleichungen 4.1.15 und 4.1.16 hervorgeht, zeigt das Geschwindigkeitsgesetz für die Reaktion zwischen Nitril und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> eine komplexe Abhängigkeit von der Hydroxidionenkonzentration und somit vom pH Wert. Es ist also wichtig, bei einem bestimmten und konstanten pH Wert zu messen. Benzo-

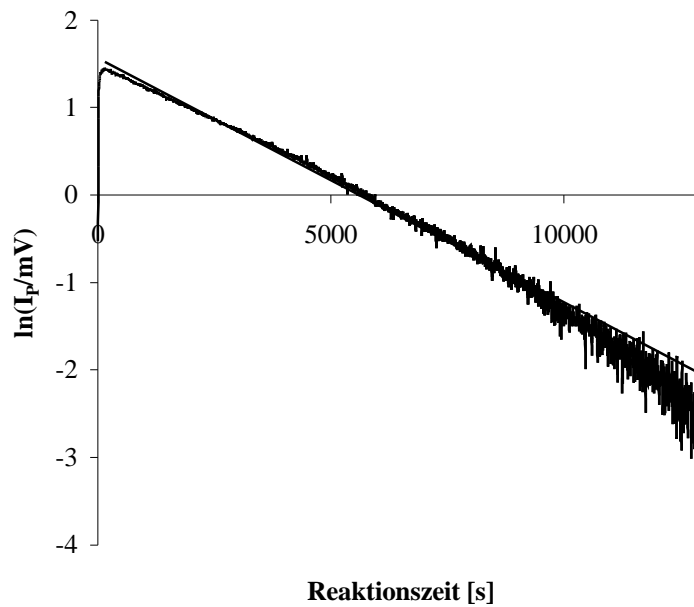
nitril ist aber so schlecht wasserlöslich, daß es nicht möglich ist, in wäßrigen Pufferlösung Messungen mit einer für die Singulett-Sauerstoffphosphoreszenz ausreichenden Konzentration an Benzonitril durchzuführen. Es ist jedoch anzunehmen, daß Benzonitril sich mit Wasserstoffperoxid zur Peroxoiminobenzoessäure umsetzt und diese das gleiche Reaktionsverhalten wie die Peroxoiminoessigsäure (PIES) zeigt.

Wiberg wählte für seine Messungen bei 60 °C eine 50 %ige Aceton-Wasser-Lösung mit einem pH-Wert von 8,2 (Wiberg 1953, Wiberg 1955). Für die hier durchgeführten  $^1\text{O}_2$ -Phosphoreszenzmessungen wurden die gleichen Bedingungen wie bei Wiberg gewählt. Bei einem Überschuß an Wasserstoffperoxid erhält man, wie in Abbildung 4.1.41 ersichtlich, nicht mehr eine Reaktion zweiter Ordnung bezüglich des Nitrils sondern annähernd eine Reaktion pseudo-erster Ordnung. Dieses wurde auch bei der durch Aceton katalysierten Reaktion zwischen Acetonitril und Wasserstoffperoxid unter vergleichbaren Bedingungen beobachtet.



**Abb. 4.1.40:**  $^1\text{O}_2$ -Phosphoreszenzintensität  $I_p$  als Funktion von der Zeit  $t$  für die Reaktion zwischen Benzonitril und Wasserstoffperoxid in 50 Vol%igen Aceton/Wasser-Lösung

$[\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}] = 0,1 \text{ mol/l}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1,0 \text{ mol/l}$ ;  $[\text{Aceton}] = 6,7 \text{ mol/l}$ ;  $[\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] = 0,05 \text{ mol/l}$ ;  
 $[\text{HCl}] = 0,005 \text{ mol/l}$ ;  $\text{pH} = 8,16$ ;  $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$



**Abb. 4.1.41:** Auftragung von  $\ln(I_p)$  über der Zeit  $t$  für die Kurve aus Abbildung 4.1.40

$[C_6H_5CN] = 0,1 \text{ mol/l}$ ;  $[H_2O_2] = 1,0 \text{ mol/l}$ ;  $[Aceton] = 6,7 \text{ mol/l}$ ;  $[K_2HPO_4 \cdot 2H_2O] = 0,05 \text{ mol/l}$ ;  
 $[HCl] = 0,005 \text{ mol/l}$ ;  $pH = 8,16$ ;  $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$

Die Steigung der Geraden bis zu ca. 10000 s beträgt  $ST = 2 \cdot k_{\text{exp}}(C_6H_5CN) = 2,8 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , das heißt die Reaktion verläuft etwa über 4,0 Halbwertszeiten nach einer Reaktion pseudo-erster Ordnung ab. Für die Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{exp}}(C_6H_5CN)$

$$k_{\text{exp}}(C_6H_5CN) = K_3 \cdot K_4 \cdot K_5 \cdot k_6 \cdot F_{pH}' \cdot [Aceton](0) \quad \text{Gleichung 4.1.30}$$

berechnet sich ein Wert von  $k_{\text{exp}}(C_6H_5CN) = 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ (mol/l)}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

Nimmt man an, daß die Säurekonstante der Peroxoiminobenzoesäure ebenfalls um 0,6 Einheiten unter der Säurekonstante der Peroxoiminoessigsäure (PIES) liegt, wie es bei der Peroxoessigsäure im Vergleich zur Peroxobenzoesäure der Fall ist (siehe Tabelle 2.2.1), so kann mit der Gleichung 4.1.26

$$F_{pH}' = \frac{K_w}{([H^+] + K_S^{PIES})} \quad \text{Gleichung 4.1.26}$$

bei  $pH \approx 8,2$  ein  $F_{pH}'$ -Wert von  $F_{pH}' = 1,6 \cdot 10^{-6}$  abgeschätzt werden. Mit der Gleichung 4.1.30

$$k_{\text{exp}}(C_6H_5CN) = K_3 \cdot K_4 \cdot K_5 \cdot k_6 \cdot F_{pH}' \cdot [Aceton](0) \quad \text{Gleichung 4.1.30}$$

und mit  $[Aceton](0) = 6,7 \text{ (mol/l)}$  erhält man für die Geschwindigkeitskonstante vierter Ordnung der Dioxiranbildung  $k_{Di}$  einen Wert von

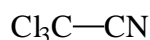


$$k_{\text{Di}} = K_3 \cdot K_4 \cdot K_5 \cdot k_6 = 1,3 \cdot 10^1 (\text{mol/l})^{-3} \text{s}^{-1}. \quad \text{Gleichung 4.1.34}$$

Dieser Wert ist ca. um den Faktor 2 größer als der  $k_{\text{Di}}$ -Wert, der für die Peroxoiminoessigsäure ( $k_{\text{Di}}^{\text{PIES}} = 6,1 (\text{mol/l})^{-3} \text{s}^{-1}$ ) bestimmt wurde. Diesen Faktor findet man in etwa auch, wenn man die Zerfallskonstante der Peroxoessigsäure ( $k_z = 3,0 \cdot 10^{-3} (\text{mol/l})^{-1} \text{s}^{-1}$  (Böhme 1991)) mit der der Peroxobenzoessäure ( $k_z = 9,0 \cdot 10^{-3} (\text{mol/l})^{-1} \text{s}^{-1}$  (Goodman 1962)) vergleicht. Da die Peroxobenzoessäure die reaktivere Säure ist, besteht demnach eine gewisse Parallelität.

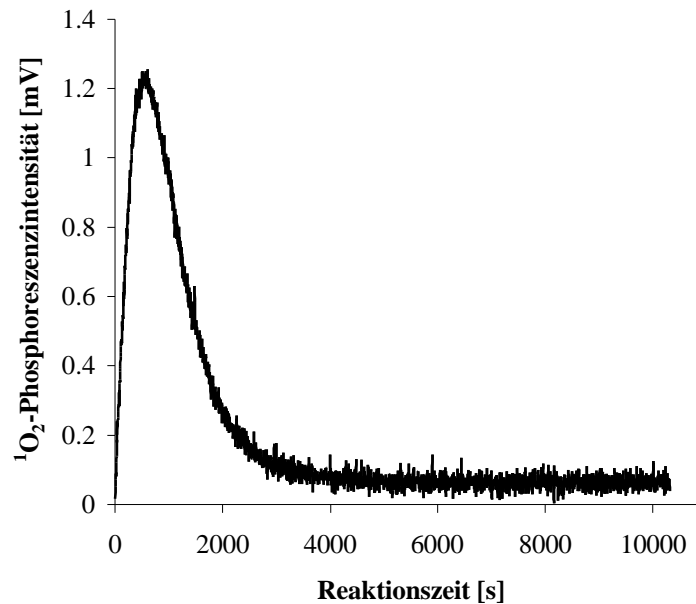
Wiberg hat bei einem pH-Wert von 8,75 unter Verwendung einer 50 Vol%igen Acetonlösung für die Radziszewski-Reaktion zwischen Benzonitril und Wasserstoffperoxid für die Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung einen Wert von  $5,8 \cdot 10^{-4} (\text{mol/l})^{-1} \text{s}^{-1}$  bestimmt (Wiberg 1955). Dieser Wert hat die gleiche Größenordnung wie der in dieser Arbeit ermittelte Wert. Daß der von Wiberg ermittelte Wert etwa um den Faktor 4 größer ist, läßt sich damit erklären, daß die Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{exp}}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})$  mit steigendem pH-Wert ebenfalls zunehmen sollte.

#### 4.1.7 Reaktion von Trichloracetonitril mit Wasserstoffperoxid



Trichloracetonitril

Trichloracetonitril sollte sich schneller als Acetonitril mit Wasserstoffperoxid zur Peroxoiminosäure umsetzen, da die drei elektronenziehenden Chlorsubstituenten den Kohlenstoff der Cyanogruppe stärker positivieren. Jedoch löst sich auch diese Verbindung nicht gut in Wasser, und es mußten Messungen mit einem Gemisch aus 50 Vol-% Puffer und 50 Vol% Methanol durchgeführt werden. Mit einem Überschuß an Wasserstoffperoxid erhält man den folgenden Kurvenverlauf.



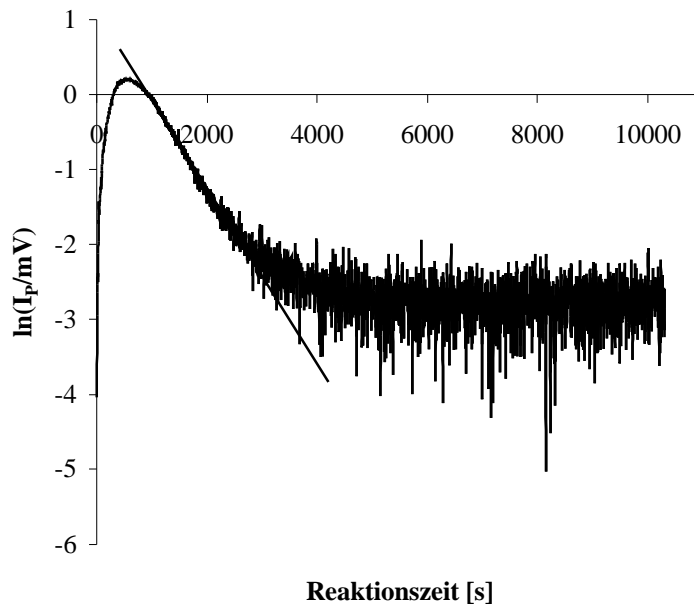
**Abb. 4.1.42:**  $^1\text{O}_2$ -Phosphoreszenzintensität  $I_P$  als Funktion der Zeit  $t$  für die Reaktion zwischen Trichloracetonitril und Wasserstoffperoxid

$[\text{CCl}_3\text{CN}] = 0,2 \text{ mol/l}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2,0 \text{ mol/l}$ ; Gemisch (Methanol/wäßrige Pufferlösung  $\text{pH} = 9,9$  (siehe Anhang) im Volumenverhältnis 1/1);  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$

Bei der Ermittlung der Reaktionsordnung der Reaktion zwischen Trichloracetonitril und Wasserstoffperoxid bei einem zehnfachen Überschuß an  $\text{H}_2\text{O}_2$  wurde festgestellt, daß diese Reaktion mit Wasserstoffperoxid nicht wie bei Acetonitril (Kapitel 4.1.1) und den beiden untersuchten Nitrilquats (Kapitel 4.1.3 und 4.1.4) nach einer Reaktion zweiter Ordnung abläuft, sondern bis ca. 4000 s viel eher nach einer Folge von zwei Reaktionen pseudo-erster Ordnung. Die Auftragung von  $\ln(I_P/\text{mV})$  über der Reaktionszeit  $t$  ist in der Abbildung 4.1.43 zu sehen.

Es ist weiterhin sehr auffällig, daß sich ab ca. 4000 s bei der Auftragung der  $^1\text{O}_2$ -Phosphoreszenzintensität  $I_P$  über der Zeit  $t$  ein zur Abszisse paralleler Kurvenverlauf einstellt.

Die Reaktion von Trichloracetamid wurde nicht weiter untersucht. Der parallele Verlauf von  $I_P(t)$  ab ca. 4000 s weist auf eine komplexe, katalytisch verlaufende  $^1\text{O}_2$ -Bildungsreaktion hin.



**Abb. 4.1.43:** Auftragung von  $\ln(I_p/mV)$  über die Zeit  $t$  für die Kurve aus Abbildung 4.1.42

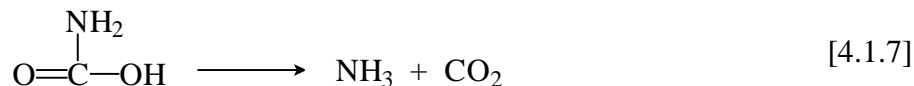
$[CCl_3CN] = 0,2 \text{ mol/l}$ ;  $[H_2O_2] = 2,0 \text{ mol/l}$ ; Gemisch (Methanol/wäßrige Pufferlösung  $pH = 9,9$   
(siehe Anhang) im Volumenverhältnis 1/1);  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$

#### **4.1.8 Reaktion von Natriumcyanat mit Wasserstoffperoxid**

Wie aus den Untersuchungen der Hydrolyse von organischen Nitrilen (Beyer 1998) sowie der Perhydrolyse von organischen Nitrilen (Radziszewski 1885) hervorgeht, entsteht in beiden Fällen aus dem Nitril zunächst ein Säureamid, bei Acetonitril zum Beispiel das Acetamid. Während bei der Hydrolyse von Acetonitril intermediär die Iminoessigsäure gebildet wird, entsteht bei der Perhydrolyse des Acetonitrils die Peroxoiminoessigsäure als Intermediat. Wie im Kapitel 4.1.1 aufgeführt wurde, zerfällt diese Säure heterolytisch unter Bildung von Acetamid und Singulett-Sauerstoff.

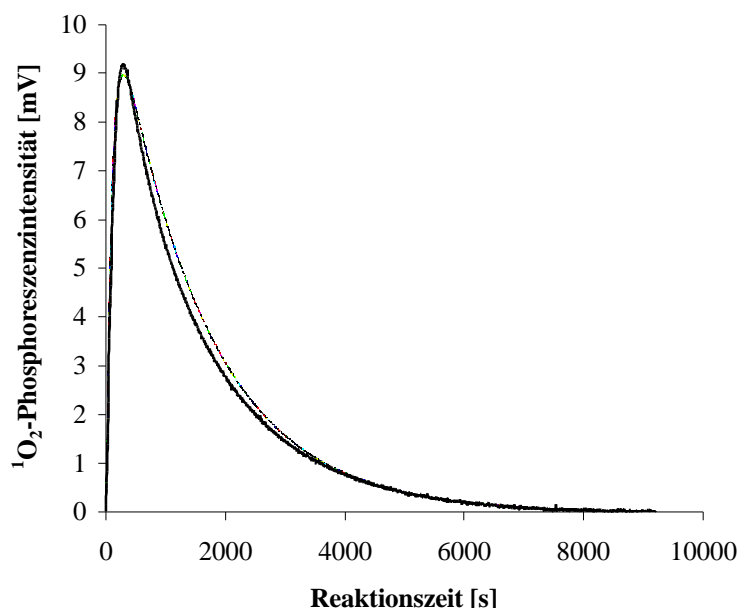
Die Hydrolyse von anorganischen Cyanaten wie zum Beispiel Ammonium-, Kalium-, und Natriumcyanat wurde bereits mehrfach untersucht (Amell 1956, Lister 1955, Jensen 1958, Jensen 1959). Übereinstimmend wurde gefunden, daß dabei Ammoniak und Kohlendioxid freigesetzt werden, wobei davon ausgegangen wird, daß intermediär die Carbaminsäure

(Aminokohlensäure) gebildet wird. Diese ist instabil und zerfällt monomolekular gemäß der Reaktionsgleichung 4.1.7



Die Perhydrolyse von anorganischen Cyanaten wurde bisher nicht näher studiert. In Analogie zu den Beobachtungen im Fall der Hydrolyse und Perhydrolyse von organischen Nitrilen kann angenommen werden, daß bei der Perhydrolyse von Cyanaten intermediär die Peroxocarbaminsäure gebildet wird. Auch diese sollte instabil sein und aus ihr sollte letztlich neben Ammoniak und Kohlendioxid auch Singulett-Sauerstoff freigesetzt werden.

Zur Überprüfung dieser Annahme wurde die Perhydrolyse von Natriumcyanat im alkalischen Bereich mit der  $^1\text{O}_2$ -Phosphoreszenzmethode untersucht.



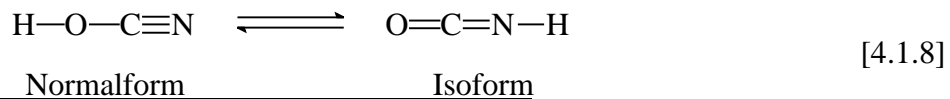
**Abb. 4.1.44:**  $^1\text{O}_2$ -Phosphoreszenzintensität  $I_p$  als Funktion der Zeit  $t$  für die Reaktion zwischen Natriumcyanat und Wasserstoffperoxid

— gemessene Kurve:  $[\text{NaOCN}] = 0,5 \text{ mol/l}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5,0 \text{ mol/l}$ ; wäßrige Pufferlösung  
pH = 10,0 (siehe Anhang);  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$

..... berechnete Kurve: siehe dazu im Text

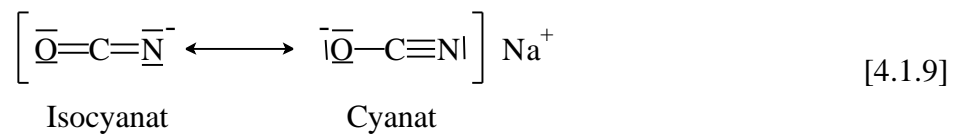
Wie die Abbildung 4.1.44 zeigt, wird bei pH = 10,0 tatsächlich ein Singulett-Sauerstoffsignal beobachtet. Bevor der Verlauf dieses Signals näher diskutiert wird, soll noch auf einige Eigenschaften der Cyansäure und ihrer Salze eingegangen werden.

In der freien Cyansäure liegt bekanntlich ein Gleichgewicht der folgenden beiden Tautomeren Formen vor, das jedoch überwiegend (zu etwa 97 % (Greenwood 1990)) zugunsten der Isocyansäure verschoben ist.



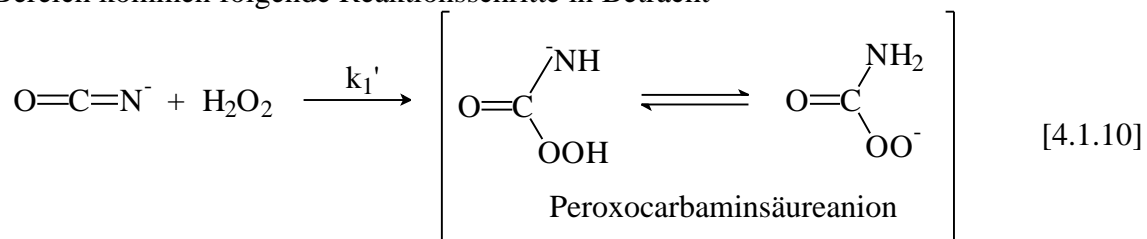
Die größere Stabilität der Isocyansäure wird durch die stärkere Elektronenaffinität des Sauerstoffatoms gegenüber dem Stickstoffatom verständlich.

Die Salze der Cyansäure wie zum Beispiel das Natriumcyanat zeigen im Anion eine Mesomerie



Die Säurekonstante der „Isocyansäure“ wurde von Amell zu  $K_S^{\text{HNCO}} = 1,9 \cdot 10^{-4}$  für 20 °C (Amell 1956) und von Jensen zu  $K_S^{\text{HNCO}} = 2,9 \cdot 10^{-4}$  für  $T = 18$  °C (Jensen 1958) ermittelt. Unter Zugrundelegung dieser Werte liegt in wäßriger Natriumcyanatlösung im sauren Bereich das Anion hauptsächlich als Isocyansäure vor und im alkalischen Bereich vorwiegend als Isocyanation ( $\text{OCN}^-$ ).

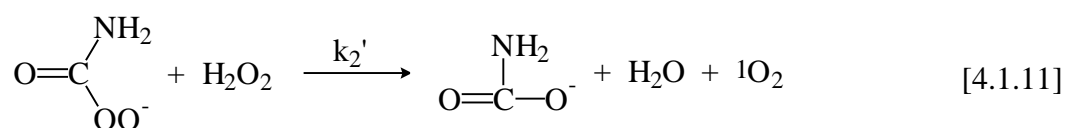
Für die Singulett-Sauerstoffbildung bei der Perhydrolyse von Natriumcyanat im alkalischen Bereich kommen folgende Reaktionsschritte in Betracht



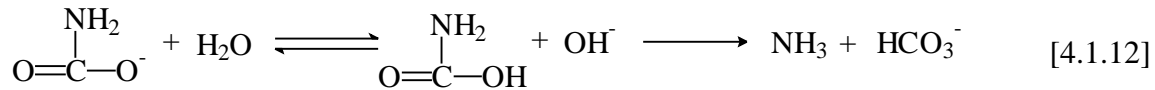
Im ersten Schritt wird das Peroxcarbaminsäureanion gebildet. Unter den Versuchsbedingungen mit einem zehnfachen Überschuß an Wasserstoffperoxid im Vergleich zu Natriumcyanat handelt es sich um eine Reaktion pseudo-erster Ordnung.

Für die Weiterreaktion sind zwei Reaktionen denkbar:

α) Wenn die Peroxcarbaminsäure einen  $\text{p}K_S$ -Wert von etwa  $\text{p}K_S \approx 7$  besitzt, dann würde bei  $\text{pH} = 10,0$  die Säure praktisch nur als Anion vorliegen und in diesem Fall könnte das Anion mit Wasserstoffperoxid weiterreagieren. Hierbei würde es sich ebenfalls um eine Reaktion pseudo-erster Ordnung handeln, da auch hier die Wasserstoffperoxidkonzentration wesentlich größer wäre als die Peroxcarbaminsäureanionkonzentration. Es würde demnach gelten

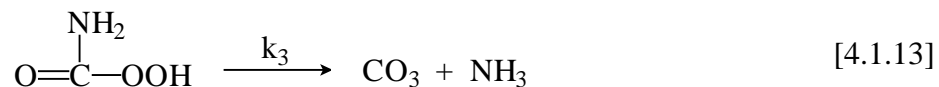


wobei anzunehmen ist, daß das Carbaminsäureanion sehr schnell nach Gleichung [4.1.12] weiterreagiert.

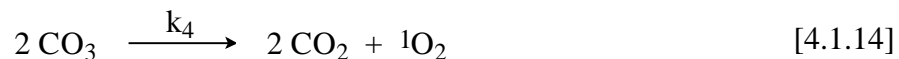


Wie Evans erstmals im Fall der Peroxoessigsäure nachgewiesen hatte (Evans 1985 a), kann in wäßriger Lösung die Reaktion zwischen dem Peroxosäureanion und Wasserstoffperoxid nicht mit der Reaktion zwischen dem Peroxosäureanion und undissoziierter Säure konkurrieren. Erst wenn die Peroxosäure nur in Form des Anions vorliegt, kann eine Reaktion zwischen dem Peroxosäureanion und Wasserstoffperoxid beobachtet werden. Bei dieser Reaktion wird auch Singulett-Sauerstoff freigesetzt. Auf welche Weise Singulett-Sauerstoff gebildet wird, ob zum Beispiel intermediär Wasserstofftrioxid ( $\text{H}_2\text{O}_3$ ) gebildet wird, das dann ausschließlich unter Freisetzung von Singulett-Sauerstoff und Bildung von Wasser zerfällt, ist bis heute ungeklärt.

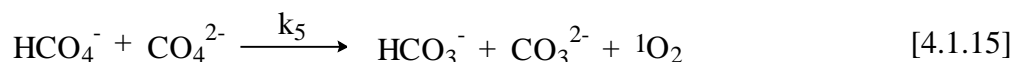
β) Unterstellt man, daß das Peroxocarbaminsäureanion bei  $\text{pH} = 10,0$  praktisch in der undissoziierten Form vorliegt, das heißt geht man davon aus, daß die Peroxocarbaminsäure eine sehr schwache Säure mit einer Säurekonstante von  $K_S \ll 10^{-10}$  ist, dann könnte diese Säure, wenn sie instabil wie die Muttersäure ist, intermolekular nach einer Reaktion erster Ordnung zerfallen. Hierbei sollte neben Ammoniak auch Kohlenstoffperoxid gebildet werden.



Kohlenstoffperoxid ist äußerst instabil (Holleman 1985) und dürfte demnach sehr schnell unter Abspaltung von Kohlendioxid und Singulett-Sauerstoff zerfallen.

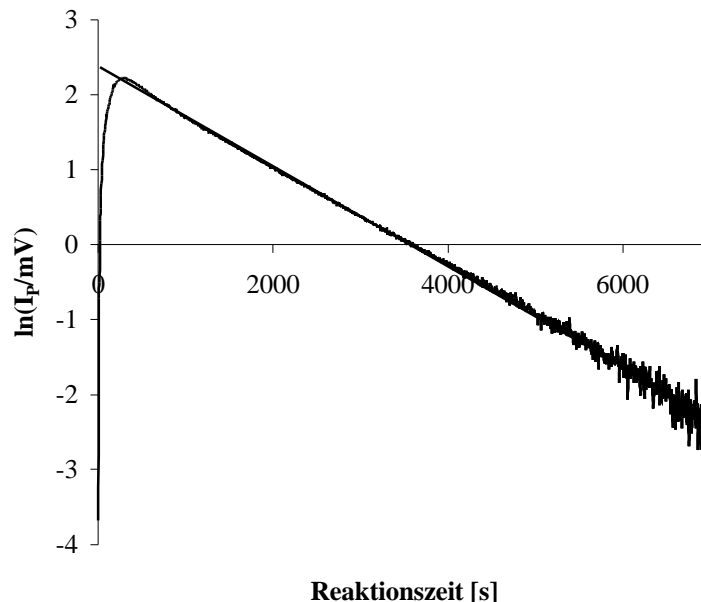


Im Fall α) ist die Reaktion [4.1.11] die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion für die Singulett-Sauerstoffbildung. Im Fall β) sollte dies für die Reaktion [4.1.13] zutreffen. Hierbei kann aber im Prinzip nicht ausgeschlossen werden, daß im alkalischen Bereich Kohlenstoffperoxid zum Teil in Form des Monoanions der Peroxokohlensäure ( $\text{HCO}_4^-$ ) und zum Teil in Form des Dianions der Peroxokohlensäure ( $\text{CO}_4^{2-}$ ) vorliegt und daß die Reaktion zwischen diesen beiden Ionen gemäß Gleichung [4.1.15] zur Freisetzung von Singulett-Sauerstoff führt.



Erfahrungsgemäß erfolgt der heterolytische Zerfall organischer Peroxosäuren vergleichsweise langsam (Evans 1985 a). Würde Singulett-Sauerstoff nach Gleichung [4.1.15] gebildet, dann wäre zu erwarten, daß die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion nach zweiter Ordnung verläuft, so wie es im Fall der Perhydrolyse von Acetonitril beobachtet wird (siehe Kapitel 4.1.1).

Die  $^1\text{O}_2$ -Phosphoreszenz-Zeit-Kurve der Abbildung 4.1.44 ist damit nicht vereinbar. Wie aus Abbildung 4.1.44 hervorgeht, wird nach Zugabe von Wasserstoffperoxid zu der gepufferten Natriumcyanatlösung sofort ein steiler Anstieg der  $^1\text{O}_2$ -Phosphoreszenzintensität  $I_P(t)$  beobachtet. Das Signal steigt an bis  $t_{\text{max}} = 288$  s und danach nimmt  $I_P(t)$  nach einer Reaktion erster beziehungsweise pseudo-erster Ordnung ab, wie die Auftragung  $\ln(I_P/\text{mV})$  über der Reaktionszeit  $t$  in Abbildung 4.1.45 demonstriert.



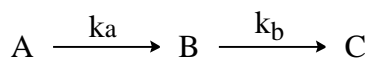
**Abb. 4.1.45:** Auftragung von  $\ln(I_P/\text{mV})$  über der Zeit  $t$  für die Kurve aus Abbildung 4.1.44

$[\text{NaOCN}] = 0,5$  mol/l;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5,0$  mol/l; wässrige Pufferlösung  $\text{pH} = 10,0$  (siehe Anhang);

$T = 30^\circ\text{C}$

Die Bildung von Singulett-Sauerstoff nach Gleichung [4.1.15] kann damit also ausgeschlossen werden.

Die für das System  $\text{OCN}^-/\text{H}_2\text{O}_2$  mit  $[\text{H}_2\text{O}_2] \gg [\text{OCN}^-]$  gefundene Kurve entspricht in ihrem Habitus einer Folge von zwei Reaktionen erster beziehungsweise pseudo-erster Ordnung



mit  $k_a \gg k_b$ .

Aus der Steigung der Geraden in Abbildung 4.1.45 berechnet sich für  $k_b$  ein Wert von  $k_b = (6,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . Hieraus folgt, daß die Weiterreaktionen des Peroxocarbaminsäureanions [4.1.11] beziehungsweise [4.1.13] über 7 Halbwertszeiten, das heißt über die gesamte Reaktionsdauer nach einer Reaktion pseudo-erster beziehungsweise erster Ordnung ablaufen.

Wendet man zur Berechnung von  $k_a$  die in Kapitel 7.2.3 für eine Folgereaktion erster Ordnung hergeleitete Gleichung 7.2.13 für  $t_{\max}$  an

$$t_{\max} = \frac{1}{k_b - k_a} \cdot \ln \frac{k_b}{k_a}, \quad \text{Gleichung 7.2.13}$$

so berechnet sich für  $k_a$  ein Wert von  $k_a = 1,01 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ . Dieser Wert ist um einen Faktor von ca. 14 größer als  $k_b$ .

Nach dem oben diskutierten Mechanismus ist  $k_a$  mit der Geschwindigkeitskonstanten pseudoerster Ordnung  $k_1'$  mit  $k_1' = k_1 \cdot [\text{H}_2\text{O}_2](0)$  identisch.

Für die Bildungsgeschwindigkeit von Singulett-Sauerstoff, das heißt für  $d[{}^1\text{O}_2]/dt$  gilt in Analogie zu der im Kapitel 7.2.3 angegebenen Formel 7.2.11 im vorliegenden Fall für das Peroxocarbaminsäureanion die Gleichung 4.1.35.

$$\frac{d[{}^1\text{O}_2]}{dt} = \eta \cdot k_b \cdot [\text{A}](0) \cdot \frac{k_1'}{k_b - k_1'} \cdot (e^{-k_1' t} - e^{-k_b t}) \quad \text{Gleichung 4.1.35}$$

Für die Singulett-Sauerstoffphosphoreszenzintensität  $I_p(t)$  folgt dann

$$I_p(t) = a \cdot k_p \cdot \tau_\Delta \cdot \eta \cdot k_b \cdot [\text{A}](0) \cdot \frac{k_1'}{k_b - k_1'} \cdot (e^{-k_1' t} - e^{-k_b t}). \quad \text{Gleichung 4.1.36}$$

In dieser Gleichung steht  $\eta$  für die Ausbeute an Singulett-Sauerstoff mit  $\eta = [{}^1\text{O}_2] / [\text{OCN}^-](0)$ .  $a$ ,  $k_p$  und  $\tau_\Delta$  haben die Werte  $a = 1,0 \cdot 10^8 \text{ V} \cdot \text{s} \cdot (\text{mol/l})^{-1}$ ,  $k_p = 0,21 \text{ s}^{-1}$  und  $\tau_\Delta = 3,1 \cdot 10^{-6} \text{ s}$ .

Zur Klärung der Frage, ob die Singulett-Sauerstoffbildung nach dem Mechanismus  $\alpha$ ) oder nach dem Mechanismus  $\beta$ ) abläuft, wurde die Ausbeute der Singulett-Sauerstoffbildung  $\eta = [{}^1\text{O}_2](\infty) / [\text{OCN}^-](0)$  ermittelt.

Trifft der Mechanismus  $\alpha$ ) zu, dann sollte die Singulett-Sauerstoffausbeute einen Wert von  $\eta = 1$  haben, das heißt pro mol Natriumcyanat sollte ein mol Singulett-Sauerstoff gebildet werden.

Ist jedoch der Mechanismus  $\beta$ ) gültig, das heißt sollte die Reaktion nach Gleichung [4.1.13] der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für die Singulett-Sauerstoffbildung sein, dann sollte  $\eta = 0,5$  betragen, das heißt pro mol Natriumcyanat sollten nur 0,5 mol Singulett-Sauerstoff freigesetzt werden.

Zur Ermittlung der Ausbeute  $\eta$  wurden zwei Verfahren angewendet:

- a) Es wurde die Fläche  $F$  unter der experimentellen Kurve der Abbildung 4.1.44 mit

$$F = (15,146 \pm 0,606) \text{ V} \cdot \text{s}$$

ermittelt. Damit berechnet sich für die Singulett-Sauerstoffkonzentration  $[{}^1\text{O}_2]$  und Gleichung 2.1.11 ein Wert von



$$[{}^1\text{O}_2] = \frac{\int I_p(t)}{a \cdot k_p \cdot \tau_\Delta} = \frac{(15,146 \pm 0,606) \text{ V} \cdot \text{s}}{1,0 \cdot 10^8 \text{ V} \cdot \text{s} \cdot (\text{mol/l})^{-1} \cdot 0,21 \text{ s}^{-1} \cdot 3,1 \cdot 10^{-6} \text{ s}} = (0,23 \pm 0,03) \text{ mol/l}.$$

Gleichung 4.1.37

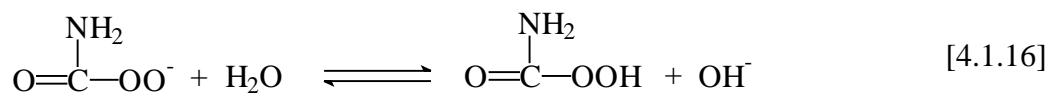
Für die Ausbeute  $\eta$  gilt also

$$\eta = \frac{[{}^1\text{O}_2]}{[\text{NaOCN}](0)} = \left( \frac{0,23 \pm 0,03}{0,5} \right) = 0,46 \pm 0,05.$$

Gleichung 4.1.38

b) Weiterhin wurde  $\eta$  unter Zugrundelegung der Gleichung 4.1.36 abgeschätzt. Die in Abbildung 4.1.44 berechnete, gestrichelte Kurve wurde nach Gleichung 4.1.36 mit  $\eta = 0,5$  berechnet.

Der für  $\eta$  ermittelte Wert von  $\eta \approx 0,5$  ist nur mit dem unter  $\beta$ ) diskutierten Mechanismus vereinbar und zwar mit dem Mechanismus, bei dem aus dem im ersten Reaktionsschritt gebildeten Peroxocarbaminsäureanion sehr schnell gemäß Gleichung [4.1.16]

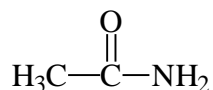


die Peroxocarbaminsäure gebildet wird, die dann anschließend sehr schnell, wie in Gleichung [4.1.13] beschrieben, unter Bildung von Ammoniak und Kohlenstoffperoxid zerfällt. Die Konstante  $k_b$  ist also mit  $k_3$  identisch. Daß bei der Perhydrolyse von Natriumcyanat im basischen Bereich tatsächlich Ammoniak entsteht, wird durch dessen Geruch offenbart.

Die Perhydrolyse von Natriumcyanat ist die zweite in Lösung ablaufende Reaktion, bei der anhand der Singulett-Sauerstoffphosphoreszenzmessung davon auszugehen ist, daß dabei Kohlenstoffperoxid gebildet wird.

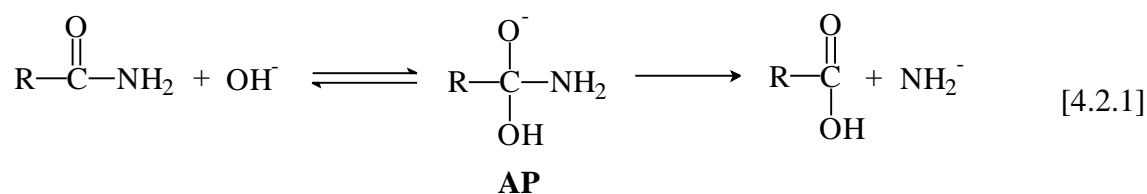
Die intermediäre Bildung von Kohlenstoffperoxid in Lösung wurde erstmals bei der Perhydrolyse von Chlorameisensäure-4-nitrophenylester in THF postuliert (Bender 1999) (siehe hierzu Seite 140).

## 4.2 Perhydrolyse von Acetamid



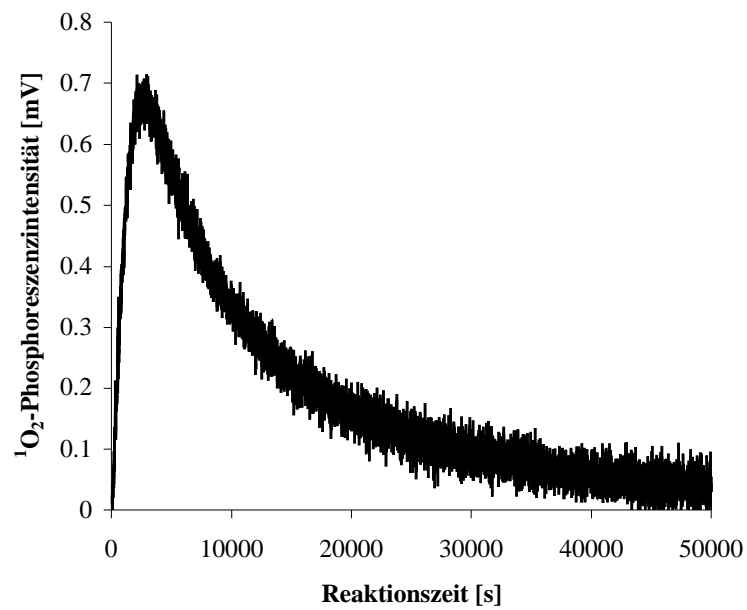
Acetamid

Die Hydrolyse von Säureamiden im stark basischem Bereich, die zu der entsprechenden Carbonsäure führt, ist mit der Esterhydrolyse vergleichbar (Sykes 1988, Streitwieser 1990). Die Tatsache, daß die Esterhydrolyse deutlich schneller verläuft als die Säureamidhydrolyse, wird mit der Annahme erklärt, daß bei der Säureamidhydrolyse aus dem (OH<sup>-</sup>)-Anlagerungsprodukt AP das Amidanion NH<sub>2</sub><sup>-</sup> abgespalten wird.



Da das Amidanion NH<sub>2</sub><sup>-</sup> eine wesentlich schlechtere Abgangsgruppe als eine Hydroxy- oder eine Alkoxygruppe ist und das Zwischenprodukt ZP schnell wieder in seine Reaktanden zerfällt (Bamford 1972), ist die Säureamidhydrolyse langsamer als die Esterhydrolyse. Darüber hinaus müssen meist auch drastischere Bedingungen gewählt werden, damit die Reaktion überhaupt abläuft. Über Untersuchungen zur Klärung der Frage, ob die Perhydrolyse von Acetamid bereits unter moderaten Bedingungen abläuft, wird nachfolgend berichtet.

Die Untersuchungen der Perhydrolyse von Acetamid haben gezeigt, daß diese Reaktion bereits unter moderaten Bedingungen abläuft und daß dabei letztlich durch den heterolytischen Zerfall der intermediär gebildeten Peroxoessigsäure Singulett-Sauerstoff freigesetzt wird. Gut auswertbare <sup>1</sup>O<sub>2</sub>-Phosphoreszenz-Zeit-Kurven wurden für Systeme mit einem zehnfachen Überschuß von Wasserstoffperoxid erhalten. Ein Beispiel zeigt die Abbildung 4.2.1.

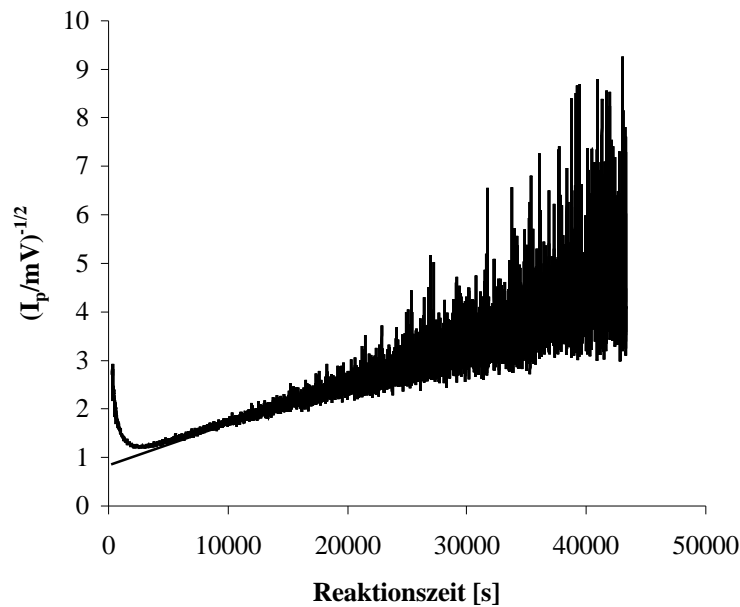


**Abb. 4.2.1:**  $^1\text{O}_2$ -Phosphoreszenzintensität  $I_P$  als Funktion von der Zeit für die Reaktion von Acetamid mit Wasserstoffperoxid

[Acetamid] = 0,5 mol/l;  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  = 5,0 mol/l; wäßrige Pufferlösung pH = 10,0 (siehe Anhang);

T = 30 °C

Wie ersichtlich durchläuft  $I_P(t)$  bei ca. 2500 s ein Maximum. Der Habitus der Kurve ist vereinbar mit der Folge zweier Reaktionen und zwar mit einer Reaktion pseudo-erster Ordnung und einer Folgereaktion zweiter Ordnung, wobei die zuletzt genannte Reaktion die für die Singulett-Sauerstoffbildung geschwindigkeitsbestimmende ist (siehe dazu Abbildung 4.2.2).

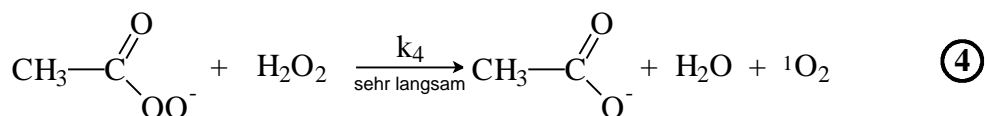
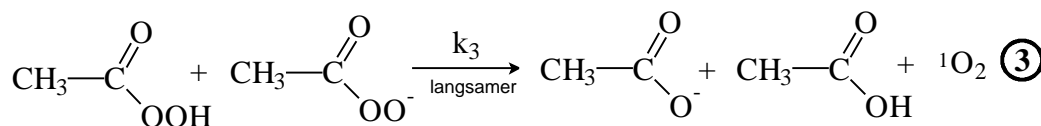
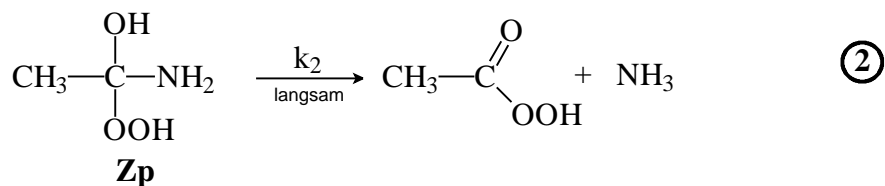
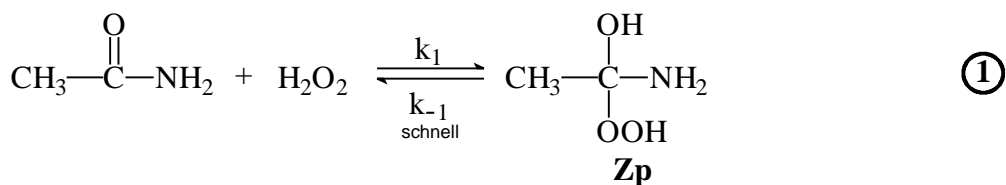


**Abb. 4.2.2:** Auftragung von  $(I_p/mV)^{-1/2}$  über die Zeit  $t$  für die Kurve aus Abbildung 4.2.1

[Acetamid] = 0,5 mol/l;  $[H_2O_2] = 5,0$  mol/l; wässrige Pufferlösung pH = 10,0 (siehe Anhang);

$T = 30$  °C

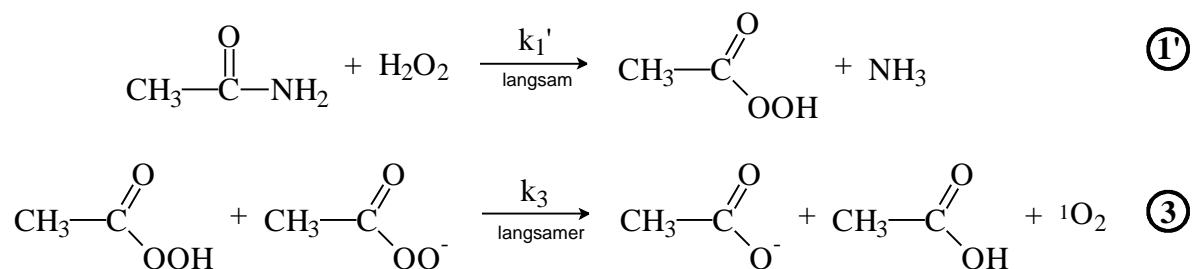
Der nachfolgend aufgeführte Reaktionsmechanismus ist konsistent mit den Meßergebnissen.



**Reaktionsschema 4.2.1:** Reaktion des Acetamids mit Wasserstoffperoxid über die Bildung der Peroxoessigsäure zum Reaktionsprodukt Singulett-Sauerstoff

In diesem Mechanismus wird also postuliert, daß sich Wasserstoffperoxid an das Amid unter Bildung des Zwischenproduktes ZP anlagert, und da die Schritte 1 und 2 des Reaktionsschemas schneller verlaufen als die Reaktionen 3 und 4 wird angenommen, daß aus dem Zwischenprodukt ZP nicht das Amidanion  $\text{NH}_2^-$  sondern Ammoniak,  $\text{NH}_3$ , abgespalten wird. Weiterhin gilt, daß die Reaktion 4 nur dann zur Singulett-sauerstoffbildung beitragen kann, wenn praktisch keine undissoziierte Peroxosäure vorhanden ist, das heißt Reaktion 4 wird erst ab  $\text{pH} \geq 11$  eine Rolle spielen (Evans 1985 a).

Die Bildung von Singulett-sauerstoff bei pH-Werten unterhalb von 10 erfolgt demnach in Gegenwart eines Überschusses an Wasserstoffperoxid vereinfacht dargestellt als die Folge einer Reaktion pseudo-erster Ordnung und einer Reaktion zweiter Ordnung.



**Reaktionsschema 4.2.2:** Vereinfachtes Reaktionsschema der Reaktion zwischen Acetamid und Wasserstoffperoxid als die Folge zweier Reaktionen zweiter Ordnung

Für die Reaktion 3 gilt:

$$\frac{d[{}^1\text{O}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{PES}]}{dt} = k_3 \cdot F_{\text{pH}}(\text{PES}) \cdot [\text{PES}]_g^2 \quad \text{Gleichung 4.2.1}$$

wobei der pH-abhängige Faktor  $F_{\text{pH}}(\text{PES})$  definiert ist als:

$$F_{\text{pH}}(\text{PES}) = \frac{K_s^{\text{PES}} \cdot [\text{H}^+]}{([\text{H}^+] + K_s^{\text{PES}})^2} \quad \text{Gleichung 4.2.2}$$

Mit Hilfe von Gleichung 4.2.1 kann man den  ${}^1\text{O}_2$ -Phosphoreszenz-Zeit-Kurvenverlauf ab  $t = 2500$  s gut beschreiben. Der genaue Wert für  $[\text{PES}]_g(t = 2500 \text{ s})$  ist nicht bekannt. Bei der Auswertung von Gleichung 4.2.1 wird angenommen, daß folgende grobe Näherung gilt:  $[\text{PES}]_g(t = 2500 \text{ s}) \approx [\text{Acetamid}]_g(0)$ . Dann gilt für  $I_P(t)$  unter Verwendung der Gleichung 7.2.7 (siehe Anhang, Seite 218):

$$I_P = a \cdot k_p \cdot \tau_\Delta \cdot k_{\text{exp}} \cdot [\text{Acetamid}]_g^2(0) \cdot \left( \frac{1}{2 \cdot k_{\text{exp}} \cdot t \cdot [\text{Acetamid}]_g(0) + 1} \right)^2 \quad \text{Gleichung 4.2.3}$$

mit der experimentellen Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{exp}}$ :

$$k_{\text{exp}} = k_3 \cdot F_{\text{pH}}(\text{PES}).$$

Gleichung 4.2.4

Aus der Auftragung von  $(I_p/mV)^{-1/2}$  über der Reaktionszeit  $t$  kann aus dem Verhältnis von Steigung  $ST$  zu Ordinatenabschnitt  $OA$  die experimentelle Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{exp}}$  ermittelt werden. Es gilt:

$$k_{\text{exp}} = \frac{ST}{2 \cdot OA \cdot [\text{Acetamid}]_g(0)}.$$

Gleichung 4.2.5

Mit  $ST = 8,5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  und  $OA = 0,8$  ergibt sich für  $k_{\text{exp}}$  ein Wert von:

$$k_{\text{exp}} \approx 1,1 \cdot 10^{-4} (\text{mol/l})^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

Aus der experimentellen Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{exp}}$  kann nun mit Hilfe der Gleichung 4.2.4 die Geschwindigkeitskonstante der thermischen, heterolytischen Zersetzung der Peroxoessigsäure  $k_Z^{\text{PES}} = k_3$  bestimmt werden. Der  $\text{pK}_S$ -Wert der Peroxoessigsäure hat einen Wert von  $\text{pK}_S^{\text{PES}} = 8,2$  bei  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  (Curci 1992). Damit ergibt sich für  $k_Z^{\text{PES}}$  bei  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  ungefähr ein Wert von:

$$k_Z = \frac{1,1 \cdot 10^{-4} (\text{mol/l})^{-1} \text{ s}^{-1}}{1,5 \cdot 10^{-2}} = 7,3 \cdot 10^{-3} (\text{mol/l})^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Insgesamt wurden drei Messungen bei  $\text{pH} = 10$  durchgeführt. Für den Mittelwert wurde ein Wert von

$$\overline{k_Z^{\text{PES}}} = (4,8 \pm 2,5) \cdot 10^{-3} (\text{mol/l})^{-1} \text{ s}^{-1}$$

ermittelt. Zieht man in Betracht, daß für die Ermittlung von  $k_{\text{exp}}$  im Zeitbereich von  $t = 2500 \text{ s}$  bis  $t = 50000 \text{ s}$  eine sicherlich zu große Anfangskonzentration für die Peroxoessigsäure eingesetzt wurde, so folgt für  $k_Z^{\text{PES}} = k_3$  ein höherer Wert als  $7,3 \cdot 10^{-3} (\text{mol/l})^{-1} \text{ s}^{-1}$  beziehungsweise  $4,8 \cdot 10^{-3} (\text{mol/l})^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

Für  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  sind für die Zersetzungskonstante der Peroxoessigsäure  $k_Z^{\text{PES}}$  von verschiedenen Autoren folgende Werte ermittelt worden:

$$k_Z^{\text{PES}} = 5,4 \cdot 10^{-3} (\text{mol/l})^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (\text{Koubek 1963})$$

$$k_Z^{\text{PES}} = 2,0 \cdot 10^{-3} (\text{mol/l})^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (\text{Evans, 1985})$$

$$k_Z^{\text{PES}} = 3,0 \cdot 10^{-3} (\text{mol/l})^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (\text{Böhme 1991}),$$

Der eigene  $k_Z^{\text{PES}}$ -Wert ist mit diesen Werten vereinbar, wenn man die Temperaturabhängigkeit von  $k_Z^{\text{PES}}$  in Rechnung stellt.

Für pH-Werte oberhalb von  $\text{pH} \geq 11$  gilt ein anderes Geschwindigkeitsgesetz. Hier sollte die Bildung des Singulett-Sauerstoffs, wie in der Reaktion 4 des Reaktionsschemas 4.2.1 beschrieben, erfolgen. Demnach gilt das folgende Zeitgesetz:

$$\frac{d[{}^1\text{O}_2]}{dt} = -\frac{d[\text{PES}]}{dt} = k_4 \cdot [\text{PES}^-] \cdot [\text{H}_2\text{O}_2] \quad \text{Gleichung 4.2.6}$$

mit

$$[\text{PES}^-] = \frac{K_S^{\text{PES}} \cdot [\text{PES}]_g}{[\text{H}^+] + K_S^{\text{PES}}} \quad \text{Gleichung 4.2.7}$$

und

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]_g}{K_S^{\text{H}_2\text{O}_2} + [\text{H}^+]} \quad \text{Gleichung 4.2.8}$$

folgt:

$$\frac{d[{}^1\text{O}_2]}{dt} = -\frac{d[\text{PES}]_g}{dt} = k_4 \cdot \frac{K_S^{\text{PES}} \cdot [\text{H}^+]}{([\text{H}^+] + K_S^{\text{PES}}) \cdot ([\text{H}^+] + K_S^{\text{H}_2\text{O}_2})} \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]_g \cdot [\text{PES}]_g. \quad \text{Gleichung 4.2.9}$$

Unter den hier gewählten Bedingungen pseudo-erster Ordnung mit  $[\text{H}_2\text{O}_2]_g \gg [\text{Acetamid}]_g$  und dem pH-abhängigen Faktor  $F_{\text{pH}}(\text{PES}/\text{H}_2\text{O}_2)$

$$F_{\text{pH}}(\text{PES}/\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{K_S^{\text{PES}} \cdot [\text{H}^+]}{([\text{H}^+] + K_S^{\text{PES}}) \cdot ([\text{H}^+] + K_S^{\text{H}_2\text{O}_2})} \quad \text{Gleichung 4.2.10}$$

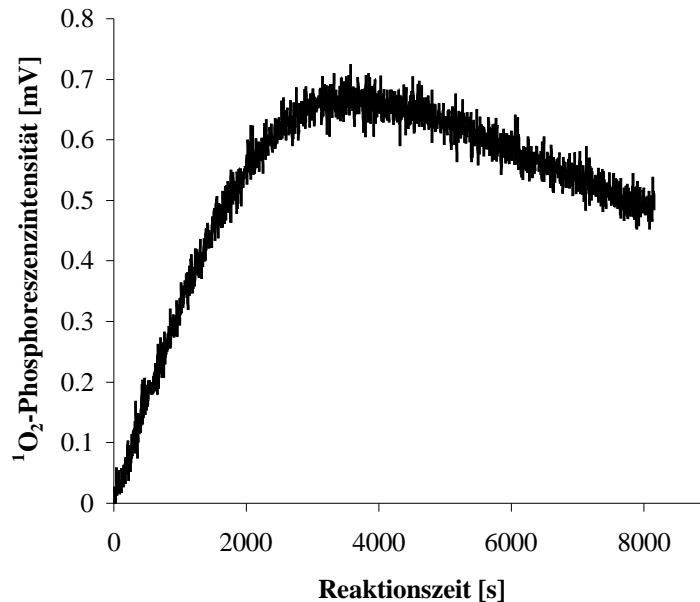
gilt nach Integration für die Singulett-Sauerstoffphosphoreszenzintensität  $I_P$  in Anlehnung an Gleichung 7.2.3 (Anhang, Seite 217):

$$I_P = a \cdot k_P \cdot \tau_\Delta \cdot k'_{\text{exp}} \cdot [\text{PES}]_g(0) \cdot e^{-k'_{\text{exp}} \cdot t}. \quad \text{Gleichung 4.2.15}$$

Hiernach sollte die Peroxoessigsäure nach einer Reaktion pseudo-erster Ordnung zerfallen, mit der experimentellen Geschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung  $k'_{\text{exp}}$ :

$$k'_{\text{exp}} = k_4 \cdot F_{\text{pH}}(\text{PES}/\text{H}_2\text{O}_2) \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]_g. \quad \text{Gleichung 4.2.16}$$

In Abbildung 4.2.3 ist die bei  $\text{pH} = 11$  aufgenommene  $^1\text{O}_2$ -Phosphoreszenz-Zeit-Kurve wiedergegeben. Wie ersichtlich, durchläuft diese bei ca. 3550 s ein Maximum mit  $I_{\text{P}}(3550 \text{ s}) = 0,7 \text{ mV}$ . Die Höhe des  $I_{\text{P}}(t)$ -Maximums ist vergleichbar mit dem in Abbildung 4.2.1 ermittelten  $I_{\text{P}}(t)$ -Maximum bei 2600 s und einer Höhe von  $I_{\text{P}}(2600 \text{ s}) = 0,7 \text{ mV}$ .



**Abb. 4.2.3:**  $^1\text{O}_2$ -Phosphoreszenzintensität  $I_{\text{P}}$  als Funktion von der Zeit für die Reaktion von Acetamid mit Wasserstoffperoxid  
 [Acetamid] = 0,5 mol/l;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5,0 \text{ mol/l}$ ; wäßrige Pufferlösung  $\text{pH} = 11,0$  (siehe Anhang);  
 $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$

An dieser Stelle sollte nun überprüft werden, ob die Singulett-Sauerstoffbildung bei  $\text{pH} = 11$  durch den thermischen Zerfall der Peroxoessigsäure (Reaktion 3 des Reaktionsschemas 4.2.1) oder durch die Reaktion des Peroxoessigsäureanions mit Wasserstoffperoxid (Reaktion 4 des Reaktionsschemas 4.2.1) erfolgt.

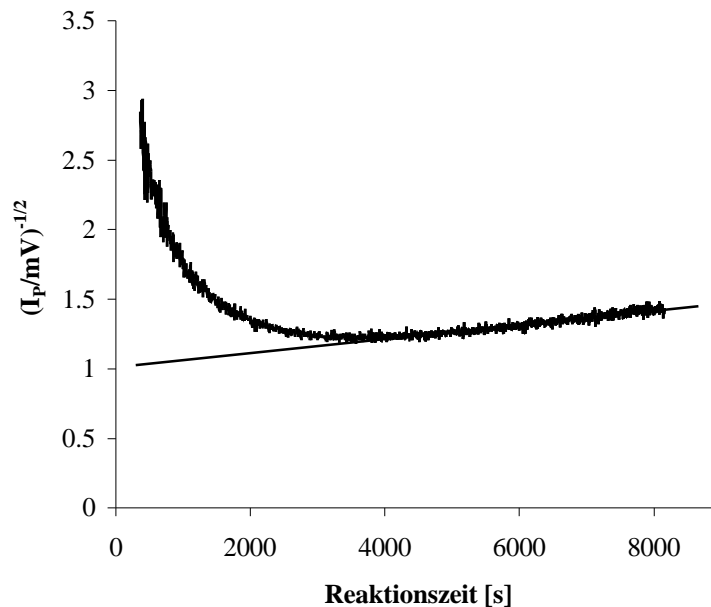
Für den thermischen Zerfall der Peroxoessigsäure gilt Gleichung 4.2.4:

$$k_{\text{exp}} = k_3 \cdot F_{\text{pH}}(\text{PES}). \quad \text{Gleichung 4.2.4}$$

Für die Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{exp}}$  kann mit der mittleren Geschwindigkeitskonstanten  $k_3 = \overline{k_z^{\text{PES}}} = 4,8 \cdot 10^{-3} (\text{mol/l})^{-1} \text{s}^{-1}$  und dem  $\text{pH}$ -abhängigen Faktor  $F_{\text{pH}}(\text{PES}) = 1,6 \cdot 10^{-3}$  ein Wert von  $k_{\text{exp}} = k_3 \cdot F_{\text{pH}}(\text{PES}) = 4,8 \cdot 10^{-3} (\text{mol/l})^{-1} \text{s}^{-1} \cdot 1,6 \cdot 10^{-3} = 7,7 \cdot 10^{-6} (\text{mol/l})^{-1} \text{s}^{-1}$  berechnet werden.

Vergleicht man diesen Wert von  $7,7 \cdot 10^{-6} (\text{mol/l})^{-1} \text{s}^{-1}$  mit dem experimentell aus Abbildung 4.2.4 ermittelten Wert von  $k_{\text{exp}} = 5,0 \cdot 10^{-5} (\text{mol/l})^{-1} \text{s}^{-1}$ , so unterscheiden sich beide Werte um den Faktor 6,5 also fast um eine Zehnerpotenz.





**Abb. 4.2.4:** Auftragung von  $(I_p/mV)^{-1/2}$  über die Zeit  $t$  für die Kurve aus Abbildung 4.2.3

[Acetamid] = 0,5 mol/l;  $[H_2O_2] = 5,0$  mol/l; wäßrige Pufferlösung pH = 11,0 (siehe Anhang);

$T = 30$  °C

Geht man hingegen davon aus, daß die Singulett-sauerstoffbildung bei einem pH-Wert von 11 hauptsächlich durch die Reaktion des Peroxoessigsäureanions mit Wasserstoffperoxid erfolgt, so gilt Gleichung 4.2.16:

$$k'_{\text{exp}} = k_4 \cdot F_{\text{pH}}(\text{PES}/H_2O_2) \cdot [H_2O_2]_g. \quad \text{Gleichung 4.2.16}$$

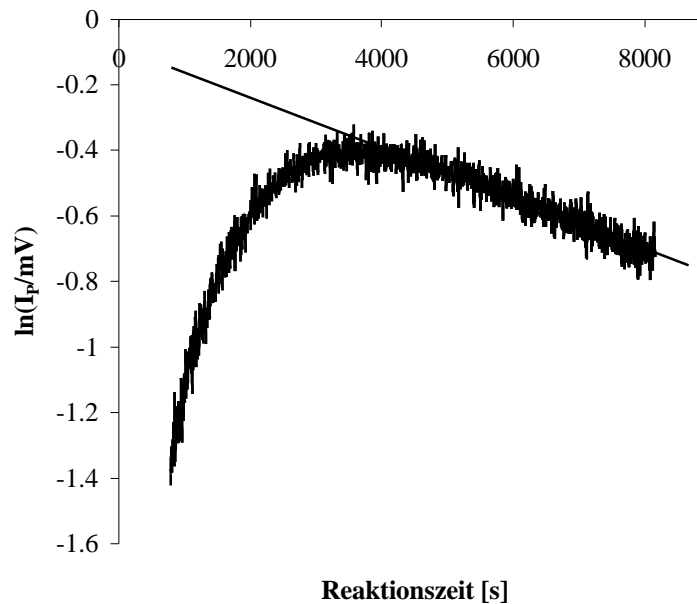
Aus der Steigung der Abbildung 4.2.5 kann eine experimentelle Geschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung  $k'_{\text{exp}}$  von  $7,7 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  ermittelt werden. Wird aus dieser Geschwindigkeitskonstanten  $k'_{\text{exp}}$  mit Hilfe der Gleichung 4.2.16 die Geschwindigkeitskonstante  $k_4$  berechnet, so muß berücksichtigt werden, daß bereits ein Mol des Wasserstoffperoxids zur Bildung der Peroxoessigsäure benötigt wurde.

Für die  $pK_S$ -Werte der Peroxoessigsäure und des Wasserstoffperoxids wurden die Werte von  $pK_S^{\text{PES}} = 8,2$  (Curci 1992) für Peroxoessigsäure beziehungsweise von  $pK_S^{H_2O_2} = 11,6$  (Aubry 1988) für Wasserstoffperoxid eingesetzt.

Für die Geschwindigkeitskonstante  $k_4$  wird mit Hilfe der obigen Angaben bei 30 °C und einem pH-Wert von pH = 11 ein Wert von:

$$k_4(\text{Acetamid}) = 2,1 \cdot 10^{-5} (\text{mol/l})^{-1} \text{ s}^{-1}$$

ermittelt.



**Abb. 4.2.5:** Auftragung von  $\ln(I_p/mV)$  über die Zeit  $t$  für die Kurve aus Abbildung 4.2.3

[Acetamid] = 0,5 mol/l; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 5,0 mol/l; wäßrige Pufferlösung pH = 11,0 (siehe Anhang);

T = 30 °C

Evans fand für die Reaktion zwischen Peroxoessigsäure und dem Wasserstoffperoxidanion mit Dequest 2060 bei einem pH Wert von 10,8 und bei 25 °C eine Geschwindigkeitskonstante von  $1,0 \cdot 10^{-5} (\text{mol/l})^{-1} \text{s}^{-1}$  (Evans 1985 a). Dieser Wert ist um den Faktor 2 kleiner als der für 30 °C ermittelte Wert, was darauf schließen läßt, daß die Reaktion zwischen dem Peroxoessigsäureanion und Wasserstoffperoxid von der Temperatur abhängig ist.

Bei einem Vergleich der ermittelten Werte muß festgehalten werden, daß bei einem pH-Wert von 11 nicht eindeutig geklärt werden kann, ob die Perhydrolyse des Acetamids letztendlich über den thermischen Zerfall der Peroxoessigsäure oder die Reaktion des Peroxoessigsäureanions mit Wasserstoffperoxid erfolgt. Jedoch deuten die Ergebnisse eher darauf hin, daß die Singulett-Sauerstoffbildung durch die Reaktion des Peroxoessigsäureanions mit Wasserstoffperoxid hervorgerufen wird.

Im Folgenden soll die Frage diskutiert werden, ob die Perhydrolyse von Acetamid, bei der letztlich Singulett-Sauerstoff freigesetzt wird, die Meßdaten verfälschen kann, die bei der Perhydrolyse von Acetonitril gewonnen werden (siehe Kapitel 4.1.1).

Für diese Diskussion sind folgende experimentelle Daten wichtig:

a)  $pK_s$ -Werte der Peroxoiminoessigsäure:

$$pK_s^{\text{PIES}} = 11,0;$$

$pK_s$ -Werte der Peroxoessigsäure:

$$pK_s^{\text{PES}} = 8,2;$$

und  $pK_s$ -Werte des Wasserstoffperoxids

$$pK_s^{\text{H}_2\text{O}_2} = 11,75.$$

b) Die Zerfallskonstanten:

$$k_Z^{\text{PIES}} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ (mol/l)}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ und}$$

$$\overline{k_Z^{\text{PES}}} \approx 4,8 \cdot 10^{-3} \text{ (mol/l)}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ bei } T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$$

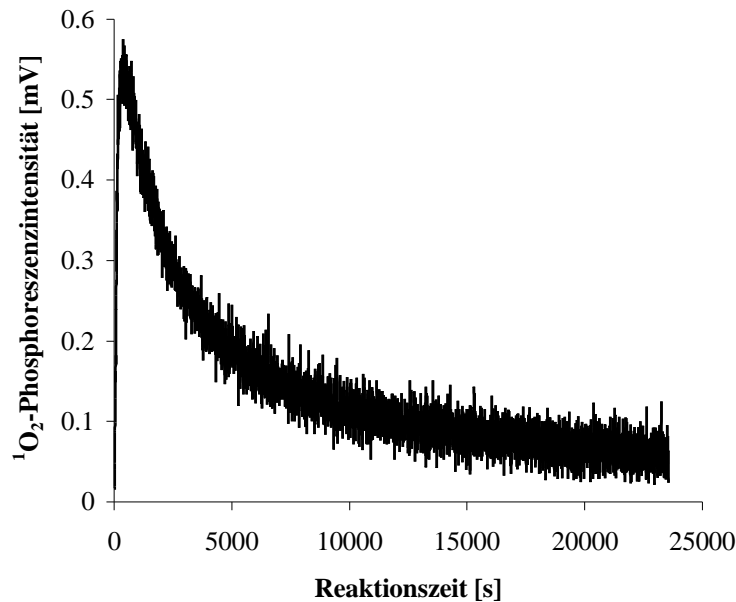
Zur Bewertung der Diskussion werden die folgenden Systeme herangezogen:

a)  $[\text{CH}_3\text{CN}] = [\text{H}_2\text{O}_2] = [\text{PIES}]$ ;  $\text{pH} = 8$

Die Umsetzung von Acetonitril mit Wasserstoffperoxid führt zur schnellen Bildung der Peroxoiminoessigsäure (PIES). Bei  $\text{pH} = 8$  ist die Peroxoiminoessigsäure stabil, das heißt es wird kein Acetamid gebildet und damit keine Peroxoessigsäure, deren Zerfall bei  $\text{pH} = 8$  praktisch maximal wäre. Demzufolge wird bei diesem  $\text{pH}$ -Wert bei der Umsetzung des Acetonitrils mit Wasserstoffperoxid praktisch kein Singulett-Sauerstoff freigesetzt.

b)  $[\text{CH}_3\text{CN}] = [\text{H}_2\text{O}_2] = [\text{Acetamid}] = 0,94 \text{ mol/l}$ ;  $\text{pH} = 9,9$

Die beobachtete  $^1\text{O}_2$ -Phosphoreszenz-Zeit-Kurve ist in Abbildung 4.2.6 wiedergegeben. Vergleicht man diese Kurve mit der Kurve 4.1.1, die registriert wurde für das System  $[\text{CH}_3\text{CN}] = [\text{H}_2\text{O}_2] = 0,94 \text{ mol/l}$  bei  $\text{pH} = 9,9$ , so ist praktisch keine Veränderung zu beobachten. Die Anwesenheit von Acetamid in einem Acetonitril/Wasserstoffperoxid-System bewirkt also keine Änderung der Singulett-Sauerstoffbildung. Hieraus folgt, daß die in Kapitel 4.1.1 gemachte Annahme zutrifft, wonach Acetonitril und Wasserstoffperoxid praktisch vollständig und sehr schnell zur Peroxoiminoessigsäure (PIES) reagieren. Das hat zur Folge, daß keine Wasserstoffperoxidmoleküle mehr für die Perhydrolyse des sich allmählich bildenden sowie auch des von Anfang an bereits vorhandenen Acetamids zur Verfügung stehen.



**Abb. 4.2.6:**  $^1\text{O}_2$ -Phosphoreszenzintensität  $I_p$  als Funktion von der Zeit für die Reaktion zwischen Acetonitril und Wasserstoffperoxid und Acetamid.

$[\text{CH}_3\text{CN}] = 0,94 \text{ mol/l}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,94 \text{ mol/l}$ ;  $[\text{Acetamid}] = 0,47 \text{ mol/l}$ , wäßrige Pufferlösung  
 $\text{pH} = 9,9$  (siehe Anhang);  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$

c)  $[\text{CH}_3\text{CN}] = [\text{H}_2\text{O}_2] = [\text{PIES}]$ ;  $\text{pH} = 10,0$

Bei  $\text{pH} = 10$  zerfällt die Peroxoiminoessigsäure (PIES) unter Bildung von Acetamid und Singulett-Sauerstoff. Das Wasserstoffperoxid wird vollständig für die Bildung der Peroxoiminoessigsäure (PIES) verbraucht, das heißt es findet keine Perhydrolyse von Acetamid statt.

d)  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10 \cdot [\text{CH}_3\text{CN}] \Rightarrow [\text{PIES}] = [\text{CH}_3\text{CN}]$ ;  $\text{pH} = 10,0$

In diesem System wird allmählich Acetamid gebildet, wobei noch 9/10 an Wasserstoffperoxid vorhanden sind, die mit Acetamid zur Peroxoessigsäure weiterreagieren können. Das gebildete Acetamid wird vergleichsweise langsam mit Wasserstoffperoxid wie in dem Reaktionsschema 4.2.2 gezeigt zur Peroxoessigsäure reagieren. Wegen der geringen Konzentration des Acetamids, die während der Perhydrolyse des Acetonitrils in einer Zeiteinheit entsteht und der damit verbundenen geringen Konzentration an Peroxoessigsäure, die in der Zeiteinheit aus dem Acetamid entsteht, kann die Singulett-Sauerstoffbildung aus dem heterolytischen Zerfall der Peroxoessigsäure auch in diesem System praktisch vernachlässigt werden. Insbesondere wenn man bedenkt, daß die Zerfallsgeschwindigkeit der Peroxoessigsäure bei  $\text{pH} = 10$  im Vergleich zu  $\text{pH} = 8$  sehr gering ist.

Zusammenfassend kann also festgehalten werden, daß die Messungen der Singulett-Sauerstoffbildung während der Perhydrolyse des Acetonitrils auch in Gegenwart von einem Überschuß an Wasserstoffperoxid nicht merklich beeinträchtigt werden.

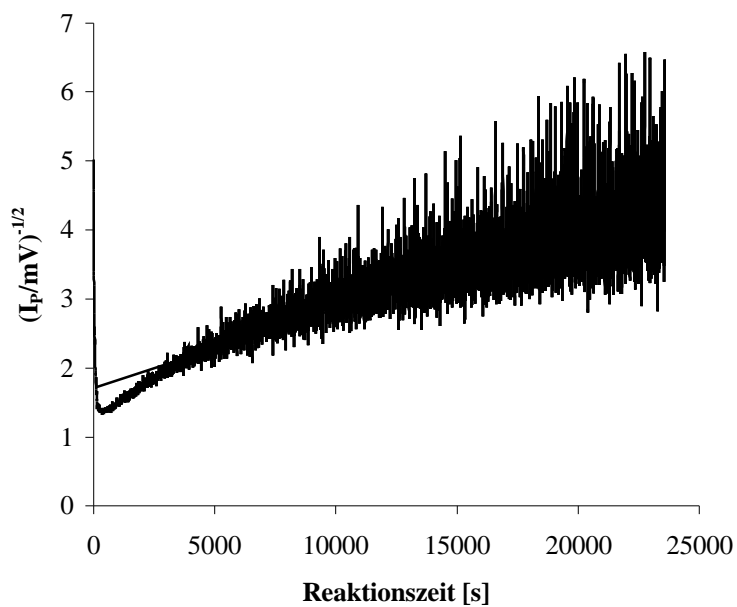
Abschließend kann noch folgendes angemerkt werden:

Will man aus Säureamiden die entsprechenden Carbonsäuren herstellen, dann kann die Perhydrolyse des Säureamids angewandt werden. Die Bedingungen müssen allerdings so gewählt werden, daß die Perhydrolyse bei  $\text{pH} = \text{pK}_s$  der Peroxosäure durchgeführt wird. In diesem Fall zerfällt die intermediär gebildete Peroxosäure mit maximaler Geschwindigkeit unter Bildung der Muttersäure und Freisetzung von Singulett-Sauerstoff.

Wird ein großer Überschuß an Wasserstoffperoxid gegenüber Acetamid gewählt, so ist die Entwicklung von Singulett-Sauerstoff deutlich schneller als bei einem äquimolaren Verhältnis. Auch hierbei muß bei einem Vergleich mit der Reaktion zwischen Wasserstoffperoxid und Acetonitril und gleichen Bedingungen berücksichtigt werden, daß bei der Reaktion mit Acetonitril das Acetamid erst im Laufe der Reaktion gebildet wird.

Vergleicht man für die beiden Reaktionen (Acetonitril/ $\text{H}_2\text{O}_2$ ) beziehungsweise (Acetamid/ $\text{H}_2\text{O}_2$ ) die Maxima der Phosphoreszenzintensität  $I_p$ , so sieht man, daß bei den Messungen mit Acetamid das zeitliche Maximum erst erreicht wird, wenn die Reaktion mit Acetonitril bereits wieder deutlich am Abklingen ist. Auch unter diesen Bedingungen kann demnach die Reaktion zwischen Acetamid und Wasserstoffperoxid unberücksichtigt bleiben.

Um diese Befunde zu verifizieren, wurden auch einige Messungen durchgeführt, bei denen zu dem System Acetonitril/ $\text{H}_2\text{O}_2$  von Anfang an Acetamid zugegeben wurde. Ein Vergleich der Abbildungen 4.2.6 und 4.2.7 mit den Abbildungen 4.1.1 und 4.1.2 (siehe Seite 61) zeigt, daß es zu keinen gravierenden Veränderung kommt. Die gemessene Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{exp}}(\text{CH}_3\text{CN})$  von  $3,9 \cdot 10^{-5} \text{ (mol/l)}^{-1} \text{ s}^{-1}$  liegt innerhalb der Fehlergrenze im Vergleich zu der Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{exp}}(\text{CH}_3\text{CN}) = 5,2 \cdot 10^{-5} \pm 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ (mol/l)}^{-1} \text{ s}^{-1}$  bei  $\text{pH} = 9,9$  ohne Acetamid.



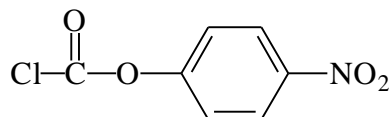
**Abb. 4.2.7:** Auftragung von  $(I_p/mV)^{-1/2}$  über die Zeit  $t$  für die Kurve aus Abbildung 4.2.6

$[CH_3CN]_0 = 0,94 \text{ mol/l}$ ;  $[H_2O_2]_0 = 0,94 \text{ mol/l}$ ;  $[Acetamid] = 0,47 \text{ mol/l}$ , wäßrige Pufferlösung  
 $pH = 9,9$  (siehe Anhang);  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$

### **4.3 Reaktionen der Chlorameisensäureester mit Wasserstoffperoxid in Abwesenheit und in Gegenwart von Pyridin in Tetrahydrofuran**

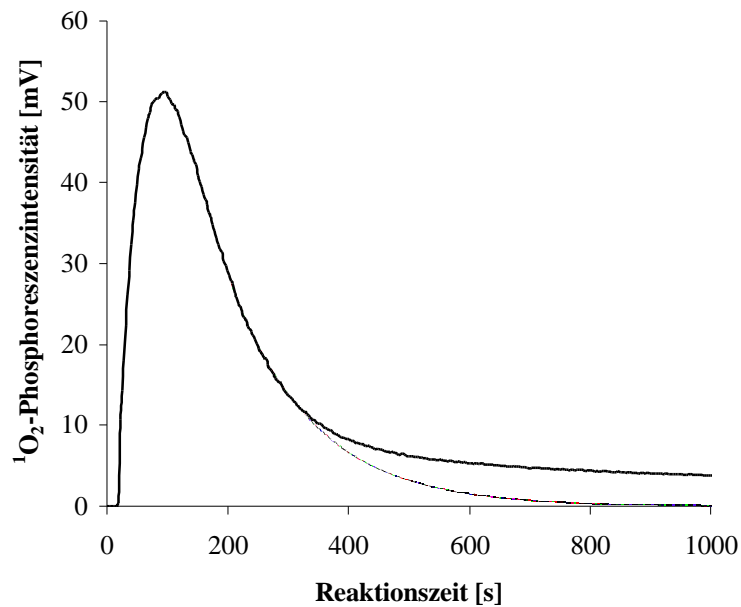
Auch Ester können mit Wasserstoffperoxid Peroxosäuren bilden. In diesem Kapitel wird über die Perhydrolyse einiger Chlorameisensäureester berichtet. Bei Chlorameisensäureestern handelt es sich allerdings nicht nur um Ester sondern auch um Säurechloride. Da das Chlorid eine bessere Abgangsgruppe ist als die Alkoxygruppe des Esters, sollte demnach bei der Perhydrolyse zuerst das Chlor abgespalten werden.

#### **4.3.1 Reaktion des Chlorameisensäure-4-nitrophenylesters mit Wasserstoffperoxid in Abwesenheit von Pyridin**



Chlorameisensäure-4-nitrophenylester (CANPE)

Die Perhydrolyse des Chlorameisensäure-4-nitrophenylesters (CANPE) in Tetrahydrofuran (THF) wurde bereits von Bender mit Hilfe der direkten Nachweismethode für Singulett-Sauerstoff untersucht (Bender 2000 a, Bender 2000 b).



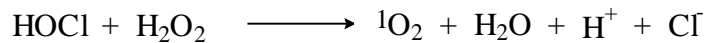
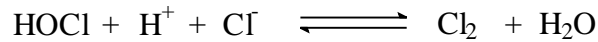
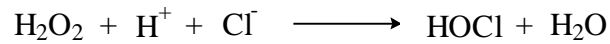
**Abb. 4.3.1:**  $^1\text{O}_2$ -Phosphoreszenzintensität  $I_p$  als Funktion von der Zeit  $t$  für die Reaktion zwischen Chlorameisensäure-4-nitrophenylester (CANPE) und Wasserstoffperoxid  
 [CANPE] = 0,05 mol/l;  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  = 0,5 mol/l; THF; T = 25 °C  
 ..... extrapolierte Kurve ohne „Chloridsignal“

Der in Abbildung 4.3.1 gezeigte, zeitliche Verlauf der Phosphoreszenzintensität läßt sich in zwei grundlegende Abschnitte und Reaktionsmechanismen unterteilen. Zum einen erhält man eine Kurve, die das typische Verhalten einer Folgereaktion zeigt. Zum anderen ergibt sich ein über eine längere Reaktionsdauer konstantes  $^1\text{O}_2$ -Phosphoreszenzsignal.

Nach einer kurzen Induktionsperiode wird innerhalb der ersten 400 s bei einem Überschuß an Wasserstoffperoxid eine Folge von zwei Reaktionen pseudo-erster Ordnung beobachtet. Die gestrichelte Kurve in Abbildung 4.3.1 entspricht dem extrapolierten Verlauf der Reaktion pseudo-erster Ordnung unter der Annahme, daß der zweite Reaktionsmechanismus, der zur Bildung des konstanten Phosphoreszenzsignals führt, keine Rolle spielt.

Ab ca. 800 s wird ein über längere Zeit konstantes, parallel zu Abszisse verlaufendes Signal beobachtet. Diesen zweiten Abschnitt der Kurve konnte Bender der katalytischen Zersetzung des Wasserstoffperoxids durch Chloridionen in saurer Lösung nach dem Reaktionsschema 4.3.1 zuordnen.

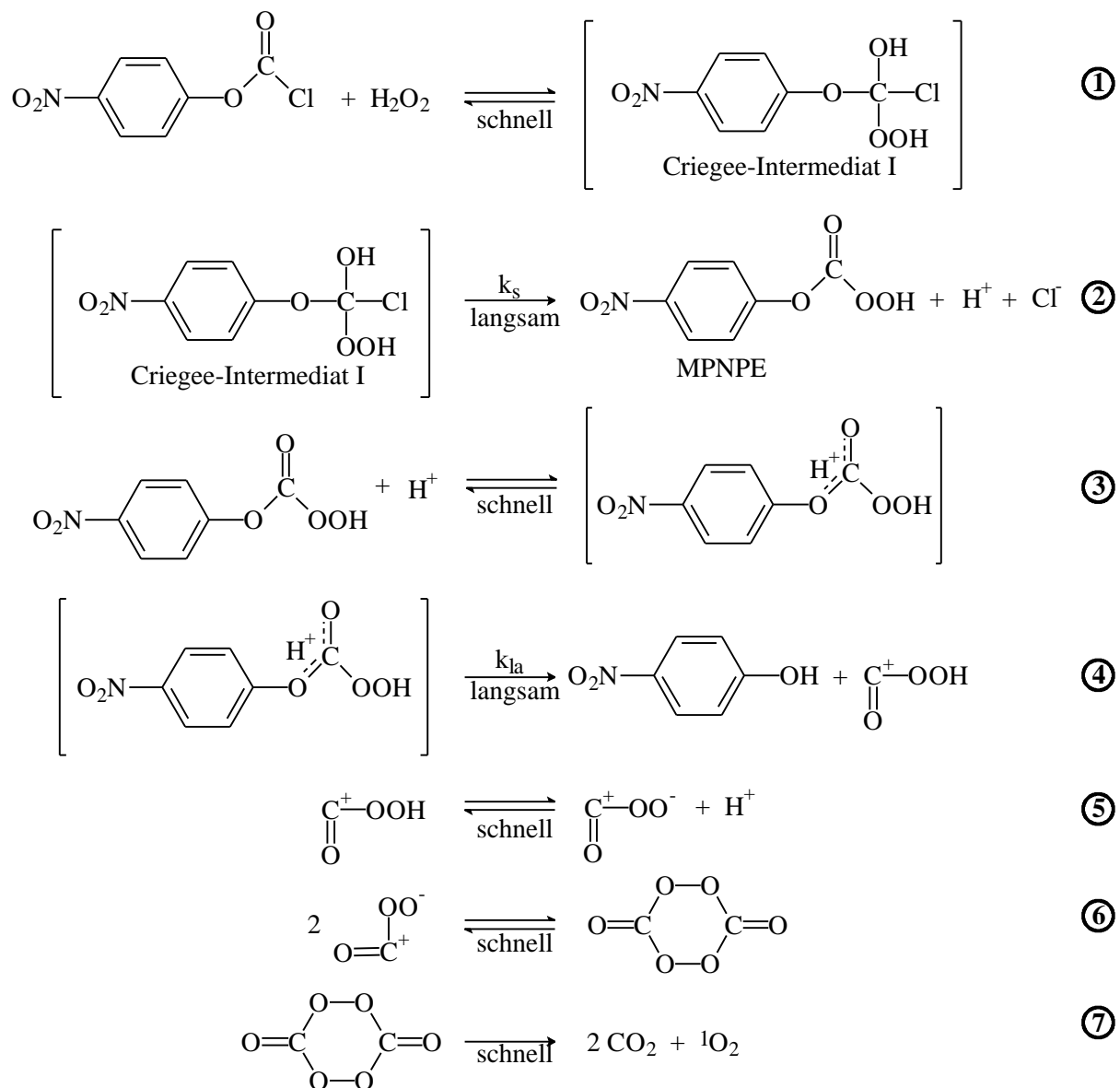




**Reaktionsschema 4.3.1:** Reaktionsmechanismus für die katalytische Zersetzung des Wasserstoffperoxids durch Chloridionen in saurer Lösung („Chloridsignal“)

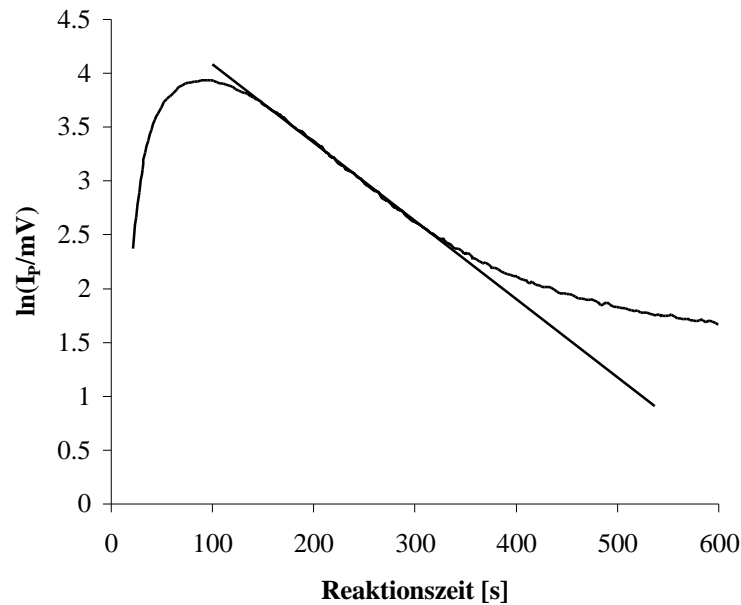
Die beobachtete Folgereaktion pseudo-erster Ordnung ist nach den Ergebnissen von Bender auf den im Reaktionsschema 4.3.2 aufgeführten Mechanismus zurückzuführen.

Hierin handelt es sich bei den ersten beiden Reaktionen um einen  $B_{Ac}2$ -Mechanismus ( $B$  = basenkatalysiert,  $Ac$  = Acyl-,  $2$  = bimolekular), bei dem das Criegee-Intermediat  $I$  in einem vorgelagerten Gleichgewicht gebildet wird. Dieses zerfällt im zweiten Schritt zu dem Monoperoxokohlensäure-O-4-nitrophenylester (MPNPE) und Wasserstoff- sowie Chloridionen. Die Weiterreaktion dieses Monoperoxokohlensäure-O-4-nitrophenylesters (MPNPE) erfolgt nach einem  $A_{Ac}1$ -Mechanismus ( $A$  = Acid,  $Ac$  = Acyl-,  $1$  = unimolekular), bei dem sich wieder in einem vorgelagerten Gleichgewicht ein Intermediat bildet, welches dann zu 4-Nitrophenol und vermutlich einem protonierten Kohlenstoffperoxid zerfällt. Nach Abgabe des Protons zerfällt das sehr instabile Kohlenstoffperoxid, wie in den Reaktionen 6 und 7 gezeigt, bimolekular zu zwei Molekülen Kohlendioxid und einem Molekül Singulett-Sauerstoff.



**Reaktionsschema 4.3.2:** Reaktionsmechanismus für die Reaktion des Chlorameisensäure-4-nitrophenylesters mit Wasserstoffperoxid in THF nach Bender (Bender 2000 a)

Durch die Auftragung von  $\ln(I_p/mV)$  über der Reaktionszeit  $t$  kann aus der Steigung die langsamere Geschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung  $k_{1a}'$  ermittelt werden. Die bestimmte Konstante gibt über zwei Halbwertszeiten die Reaktion wieder.



**Abb. 4.3.2:** Auftragung von  $\ln(I_p/mV)$  über die Zeit für die Kurve aus Abbildung 4.3.1

[CANPE] = 0,05 mol/l; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 0,5 mol/l; THF; T = 25 °C

Bei Folgereaktionen erster beziehungsweise pseudo-erster Ordnung kann bei Kenntnis einer Geschwindigkeitskonstanten (meist der langsameren)  $k_{la}'$  und des zeitlichen Maximums der Meßkurve  $t_{max}$  mit Hilfe der Gleichung 7.2.13 die zweite in diesem Fall die schnellere Geschwindigkeitskonstante  $k_s'$  bestimmt werden.

$$t_{max} = \frac{1}{k_{la}' - k_s'} \cdot \ln \frac{k_{la}'}{k_s'} \quad \text{Gleichung 7.2.13}$$

Bender konnte die langsamere Reaktion pseudo-erster Ordnung der Reaktion 4 und die schnellere der Reaktion 2 zuordnen. Er fand heraus, daß die langsamere Reaktion unabhängig von der Wasserstoffperoxidkonzentration ist aber abhängig von der Chlorameisensäure-4-nitrophenylesterkonzentration beziehungsweise der sich daraus bildenden Salzsäurekonzentration. Für die schnellere Reaktion verhält es sich gerade umgekehrt. Diese ist von der Wasserstoffperoxidkonzentration abhängig und unabhängig von der Chlorameisensäure-4-nitrophenylesterkonzentration.

Für die beiden Geschwindigkeitskonstanten  $k_{la}'$  und  $k_s'$  wurden bei 25 °C die in Tabelle 4.3.1 wiedergegebenen Werte gemessen. Diese sind den von Bender bestimmten Werten gegenübergestellt.

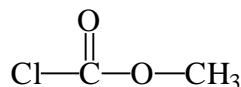
Geschwindigkeitskonstanten von	$k_{1a}'(\text{CANPE})$ [s <sup>-1</sup> ]	$k_s'(\text{CANPE})$ [s <sup>-1</sup> ]
Bender	$3,5 \cdot 10^{-3} \pm 0,5 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-2} \pm 0,3 \cdot 10^{-2}$
eigene Werte	$7,6 \cdot 10^{-3} \pm 0,5 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-2} \pm 0,2 \cdot 10^{-2}$

**Tabelle 4.3.1:** Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung für die Reaktion des Chlorameisensäure-4-nitrophenylesters (CANPE) mit Wasserstoffperoxid in THF bei T = 25 °C

Die eigenen Werte stimmen relativ gut mit den bereits von Bender bestimmten Geschwindigkeitskonstanten überein. Die Ergebnisse von Bender konnten also durch eigene Messungen bestätigt werden.

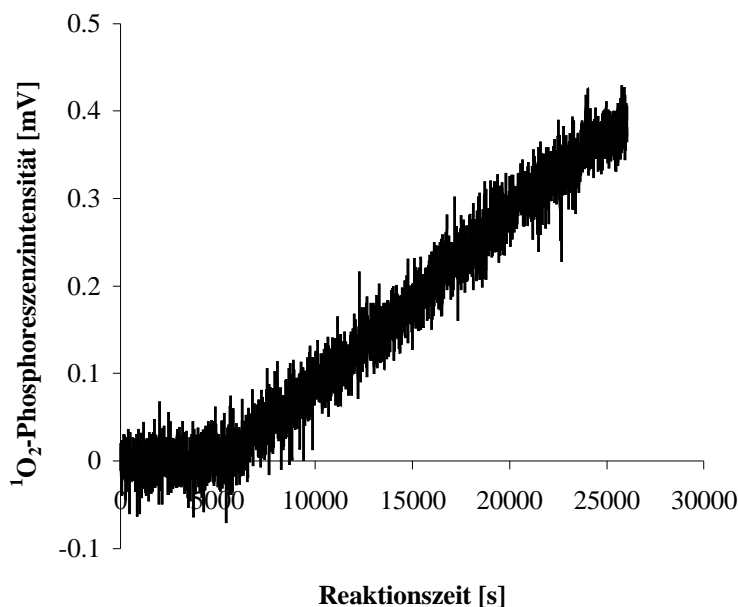
Bender untersuchte neben der Perhydrolyse des Chlorameisensäure-4-nitrophenylesters auch die Umsetzung des Chlorameisensäurechlormethylesters. Für diesen findet er ein ähnliches Verhalten wie für den Chlorameisensäure-4-nitrophenylester. Von Interesse war nun die Umsetzung weiterer Chlorameisensäureester mit Wasserstoffperoxid. Diese Reaktionen werden in den folgenden Kapiteln besprochen.

### 4.3.2 Reaktion des Chlorameisensäuremethylesters mit Wasserstoffperoxid in Abwesenheit von Pyridin



Chlorameisensäuremethylester (CAME)

Nach den Ergebnissen des Chlorameisensäure-4-nitrophenylesters interessierte nun auch das Verhalten weiterer Chlorameisensäureester gegenüber Wasserstoffperoxid. Die Umsetzung des Chlorameisensäuremethylesters mit Wasserstoffperoxid in Tetrahydrofuran wurde bereits kurz von Bender untersucht (Bender 2000 b). Dabei stellte er fest, daß zwar noch Singulett-Sauerstoff nachgewiesen werden kann, daß allerdings das detektierbare Phosphoreszenzsignal um ein vielfaches kleiner ist als das des Chlorameisensäure-4-nitrophenylesters (CANPE). Zudem ist eine Unterteilung des Signals in Perhydrolyse des Chlorameisensäureestern und katalytische Zersetzung des Wasserstoffperoxids nicht mehr möglich.

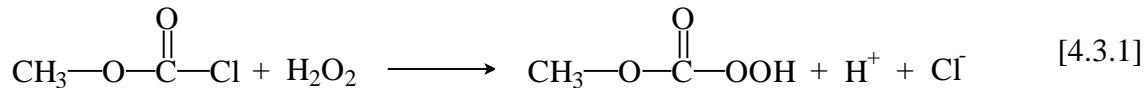


**Abb. 4.3.3:**  $^1\text{O}_2$ -Phosphoreszenzintensität  $I_p$  als Funktion von der Zeit  $t$  für die Reaktion zwischen Chlorameisensäuremethylester (CAME) und Wasserstoffperoxid  
[CAME] = 0,05 mol/l;  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  = 0,5 mol/l; THF;  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$

Wie in Abbildung 4.3.3 zu sehen ist, kann unter den gewählten Bedingungen erst nach einer Induktionsperiode von ca. 6000 s ein  $^1\text{O}_2$ -Phosphoreszenzsignal beobachtet werden. Dieses steigt stetig über einen Zeitraum von ca. 20000 s langsam an. Mit großer Wahrscheinlichkeit

handelt es sich hierbei um das sogenannte „Chloridsignal“, welches durch die katalytische Zersetzung des Wasserstoffperoxids durch Chloridionen in saurer Lösung hervorgerufen wird (siehe Reaktionsschema 4.3.1).

Die Beobachtung des „Chloridsignals“ ist nur möglich, wenn es zu einer Reaktion des Chlorameisensäuremethylesters (CAME) mit Wasserstoffperoxid unter Bildung des Monoperoxokohlensäure-O-methylesters (MPME) und gleichzeitiger Abspaltung von HCl kommt.



Das Auftreten einer Induktionsperiode kommt dadurch zustande, daß die Bildung von Singulett-sauerstoff durch die Cl<sup>-</sup>-katalysierte Zersetzung des Wasserstoffperoxids erst ab einem bestimmten pH-Wert beziehungsweise einer ausreichend großen Bildungsgeschwindigkeit beobachtet werden kann. Es muß sich also zunächst eine ausreichende Menge des Chlorameisensäureesters mit Wasserstoffperoxid, wie in der Reaktion [4.3.1] beschrieben, umgesetzt haben.

Für die Bildungsgeschwindigkeit der Cl<sup>-</sup>-katalysierten Zerfallsreaktion des Wasserstoffperoxids konnte Bender die folgende Gleichung 4.3.1 aufstellen (Bender 2000 b):

$$\frac{d[{}^1\text{O}_2]}{dt} = k [\text{H}^+][\text{Cl}^-][\text{H}_2\text{O}_2] \quad \text{Gleichung 4.3.1}$$

Wie in dem Kapitel 2.1 bereits erwähnt, gilt weiterhin die Gleichung 2.1.10<sup>#</sup>.

$$I_p = a \cdot k_p \cdot \tau_\Delta \cdot \frac{d[{}^1\text{O}_2]}{dt} \quad \text{Gleichung 2.1.10}$$

Da die Signalhöhe direkt mit der Konzentration der Wasserstoff- und Chloridionen über die Gleichungen 4.3.1 und 2.1.10 zusammenhängt, und diese Ionen nur langsam freigesetzt werden, kommt es erst nach einer relativ langen Induktionsperiode von in diesem Fall 6000 s zu einem Phosphoreszenzsignal und zu dem dann folgenden, langsamen Anstieg der Phosphoreszenz-Zeit-Kurve. Eine Reaktion des Monoperoxokohlensäure-O-methylesters (MPME) mit Wasserstoffperoxid konnte nicht beobachtet werden (Bender 2000 b).

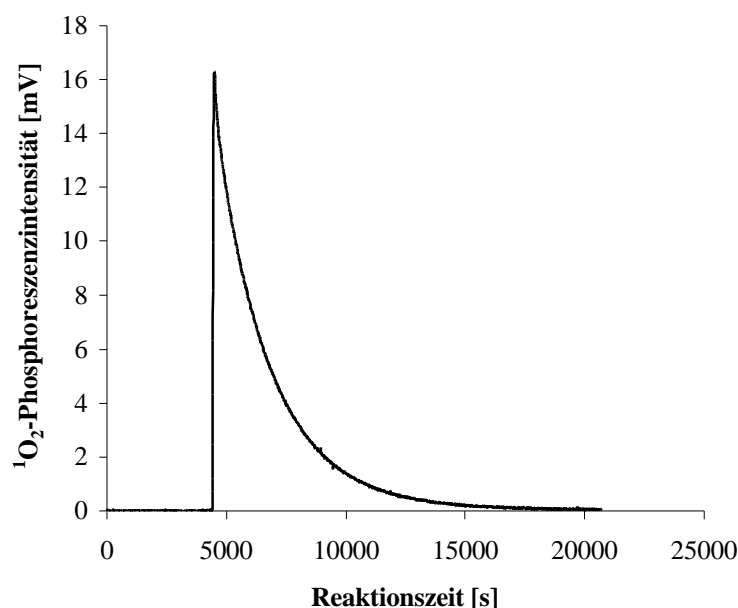
Da der Monoperoxokohlensäure-O-methylester (MPME) ein stärkeres Oxidationsmittel als Wasserstoffperoxid sein sollte, kann a priori nicht ausgeschlossen werden, daß auch der Monoperoxokohlensäure-O-methylester (MPME) durch die Chloridionen katalytisch unter Bildung von Singulett-sauerstoff zersetzt wird. Wie aber später im Kapitel 4.4 („Perhydrolyse der Säurechloride in THF“) am Beispiel der 3-Chlorperoxobenzoesäure gezeigt wird, ist davon auszugehen, daß bei einem großen Überschuß von Wasserstoffperoxid und einer Peroxobenzoesäure, die eine geringere Oxidationswirkung als die 3-Chlorperoxobenzoesäure besitzt, die

<sup>#</sup> a = 1,0 · 10<sup>8</sup> V · s · (mol/l)<sup>-1</sup>; k<sub>p</sub> = 0,45 s<sup>-1</sup>; τ<sub>Δ</sub> = 16,2 · 10<sup>-6</sup> s

freigesetzte Menge an Singulett-Sauerstoff in erster Linie durch die Chloridionen-katalysierte Zersetzung von Wasserstoffperoxid bedingt wird.

### 4.3.3 Reaktion des Chlorameisensäuremethylesters mit Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Pyridin

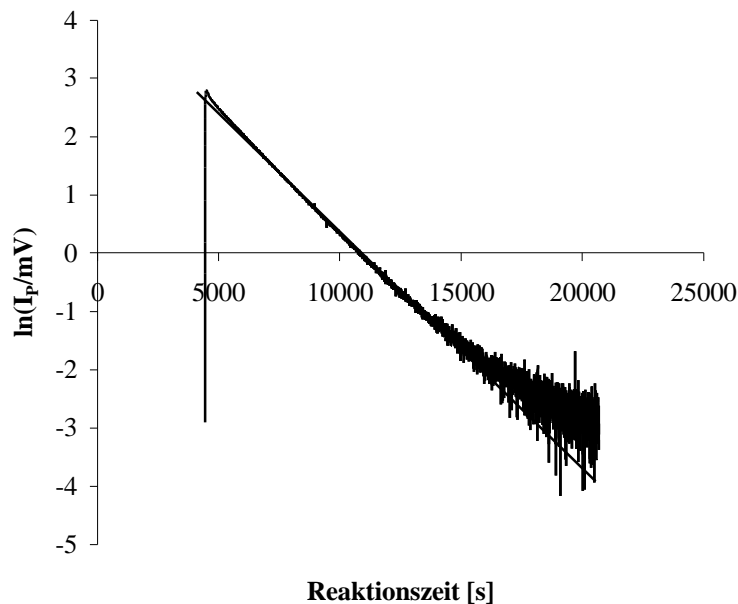
Wie bereits bekannt ist, kann die Hydrolyse von Estern, Anhydriden und auch von Säurechloriden durch Pyridin, Imidazol oder ähnliche tertiäre Amine stark beschleunigt werden (Bafna 1953, Bender 1957, Christen 1985, Jencks 1968, Fersht 1969, Gold 1954, Streitwieser 1990, Ugi 1961). Es lag also nahe, auch die Umsetzung der Chlorameisensäureester in Gegenwart von Pyridin zu studieren.



**Abb. 4.3.4:**  $^1\text{O}_2$ -Phosphoreszenzintensität  $I_p$  als Funktion von der Zeit  $t$  für die Reaktion zwischen Chlorameisensäuremethylester (CAME) und Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Pyridin  
[CAME] = 0,05 mol/l;  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  = 0,5 mol/l; [Pyridin] = 0,05 mol/l; Pyridinzugabezeit: 4410 s; THF;  
 $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$

Wie aus Abbildung 4.3.4 hervorgeht, kommt es bei Zugabe von Pyridin bei  $t = 4410\text{ s}$  augenblicklich und ohne eine Induktionsperiode zu einem Phosphoreszenzsignal.

Weiterhin ist auffällig, daß mit Pyridin das für die katalytische Zersetzung des Wasserstoffperoxids typische „Chloridsignal“ nicht beobachtet wird.



**Abb. 4.3.5:** Auftragung von  $\ln(I_p/mV)$  über die Zeit für die Kurve aus Abbildung 4.3.4

[CAME] = 0,05 mol/l; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 0,5 mol/l; [Pyridin] = 0,05 mol/l; Pyridinzugabezeit: 4410 s; THF;  
T = 25 °C

Die Abnahme der Phosphoreszenz-Zeit-Kurve in Abbildung 4.3.4 erfolgt zwischen  $t = 4410$  s bis ca. 16000 s streng nach einer Reaktion pseudo-erster Ordnung, wie aus der Auftragung von  $\ln(I_p/mV)$  über der Reaktionszeit  $t$  hervorgeht (Abbildung 4.3.5). Da es sich unter den gewählten Bedingungen um eine Reaktion pseudo-erster Ordnung handelt, und die Reaktion erster Ordnung bezüglich der Chlorameisensäuremethylester-Konzentration sein sollte, ist zu vermuten, daß Pyridin hier als Katalysator fungiert, wie dieses bereits auch für die Hydrolyse der Säurechloride und Säureanhydride gefunden wurde (Christen 1985).

Für die Geschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung  $k_{\text{exp}}'(CAME)$  ergibt sich aus der Steigung der in Abbildung 4.3.5 gezeigten Geraden ein Wert von

$$k_{\text{exp}}'(CAME) = 4,1 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

Die Halbwertszeit der Reaktion beträgt somit

$$\tau_{1/2}(CAME) = 1683 \text{ s}$$

Die Perhydrolyse des Chlorameisensäuremethylesters in Gegenwart von Pyridin läuft also über 7 Halbwertszeiten nach einer Reaktion pseudo-erster Ordnung ab.



Wird durch Integration die Fläche unter der Kurve in Abbildung 4.3.4 bestimmt ( $\int I_P(t) = 35,507 \text{ V}\cdot\text{s}$ ), so kann daraus mit Hilfe der Gleichung 2.1.11<sup>#</sup> die gesamte in der Reaktion gebildete Konzentration an Singulett-Sauerstoff berechnet werden.

$$[{}^1\text{O}_2] = \frac{\int I_P(t)}{a \cdot k_P \cdot \tau_\Delta} = \frac{35,507 \text{ V}\cdot\text{s}}{1,0 \cdot 10^8 \text{ V}\cdot\text{s}\cdot(\text{mol/l})^{-1} \cdot 0,45 \text{ s}^{-1} \cdot 16,2 \cdot 10^{-6} \text{ s}} = 4,9 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$$

**Gleichung 2.1.11**

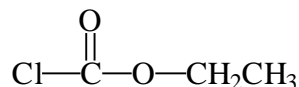
Das bedeutet, daß bei einer Ausgangskonzentration des Chlorameisensäuremethylesters von  $[\text{CAME}] = 0,05 \text{ mol/l}$  und einem zehnfachen Überschuß an Wasserstoffperoxid pro Mol Chlorameisensäuremethylester ein Mol Singulett-Sauerstoff gebildet wird. Dieses ist nur möglich, wenn zwei Moleküle Wasserstoffperoxid an der Reaktion beteiligt sind.

Weiterführende Untersuchungen wurden mit dem Chlorameisensäuremethylester (CAME) nicht durchgeführt, da dieser im Vergleich zu dem in den nächsten Kapiteln 4.3.4 und 4.3.5 besprochenen Chlorameisensäureethylester (CAEE) relativ instabil und somit vergleichsweise aufwendig zu reinigen ist.

---

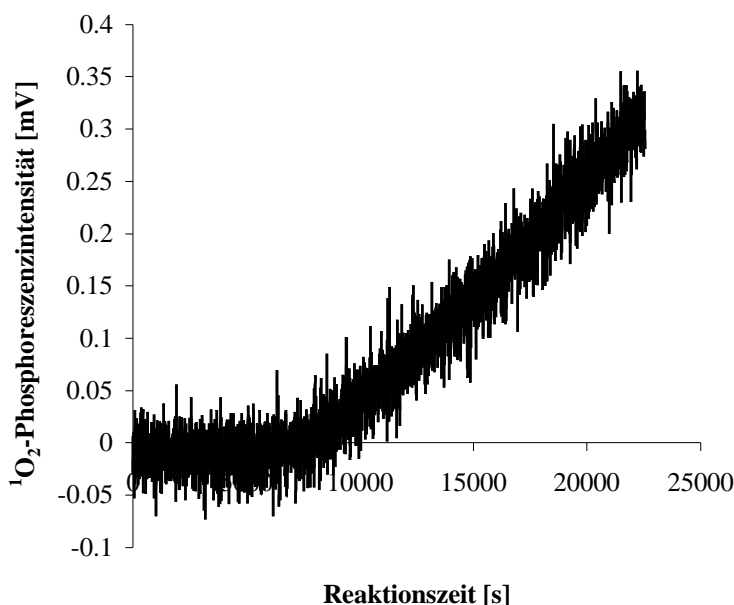
<sup>#</sup>  $a = 1,0 \cdot 10^8 \text{ V}\cdot\text{s}\cdot(\text{mol/l})^{-1}$ ;  $k_P = 0,45 \text{ s}^{-1}$ ;  $\tau_\Delta = 16,2 \cdot 10^{-6} \text{ s}$

#### 4.3.4 Reaktionen des Chlorameisensäureethylesters mit Wasserstoffperoxid in Abwesenheit von Pyridin



Chlorameisensäureethylester (CAEE)

Ohne Pyridin kommt es bei der Reaktion zwischen Chlorameisensäureethylester (CAEE) und Wasserstoffperoxid in Tetrahydrofuran erst nach einer Induktionszeit von ca. 8000 s zu einer ausreichenden Bildungsgeschwindigkeit von Singulett-Sauerstoff. Das Signal steigt über längere Zeit stetig an, wie man anhand von Abbildung 4.3.6 sehen kann.



**Abb. 4.3.6:**  $^1\text{O}_2$ -Phosphoreszenzintensität  $I_P$  als Funktion von der Zeit  $t$  für die Reaktion zwischen Chlorameisensäureethylester (CAEE) und Wasserstoffperoxid  
 $[\text{CAEE}] = 0,05 \text{ mol/l}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,5 \text{ mol/l}$ ; THF;  $25 \text{ }^\circ\text{C}$

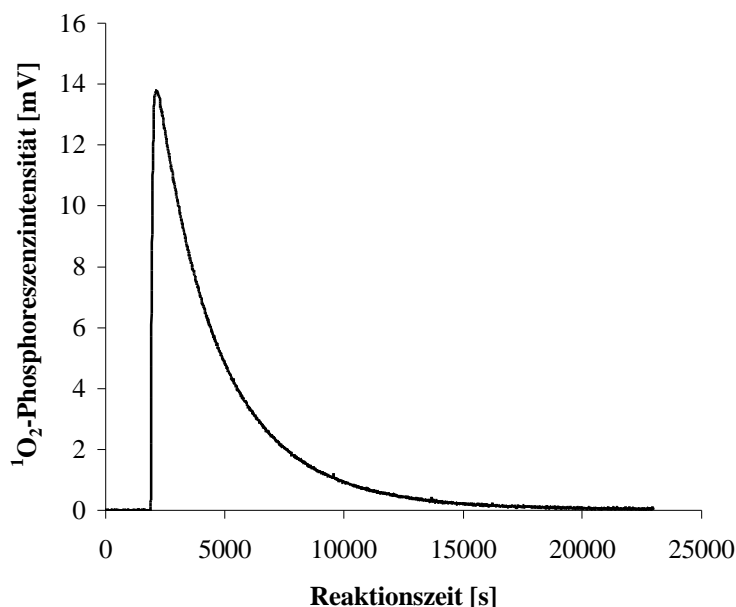
Auch hier kann wie bei dem Chlorameisensäuremethylester (CAME) wiederum davon ausgegangen werden, daß es sich um das sogenannte „Chloridsignal“ handelt. Es wird also entsprechend der Gleichung [4.3.2] neben HCl der Monoperoxokohlensäure-O-ethylester (MPEE) gebildet.



Der Vergleich der Abbildungen 4.3.3 und 4.3.6 zeigt, daß bei der Perhydrolyse des Chlorameisensäureethylesters (CAEE) sowohl eine längere Induktionsperiode als auch ein langsamerer Signalanstieg als bei dem Chlorameisensäuremethylester (CAME) zu beobachten ist. Es muß also davon ausgegangen werden, daß die Positivierung des Kohlenstoffatoms der Carbonylgruppe bei dem Chlorameisensäureethylester (CAEE) noch geringer ist als bei dem Chlorameisensäuremethylester (CAME) und daß demzufolge der nucleophile Angriff des Wasserstoffperoxids erschwert wird.

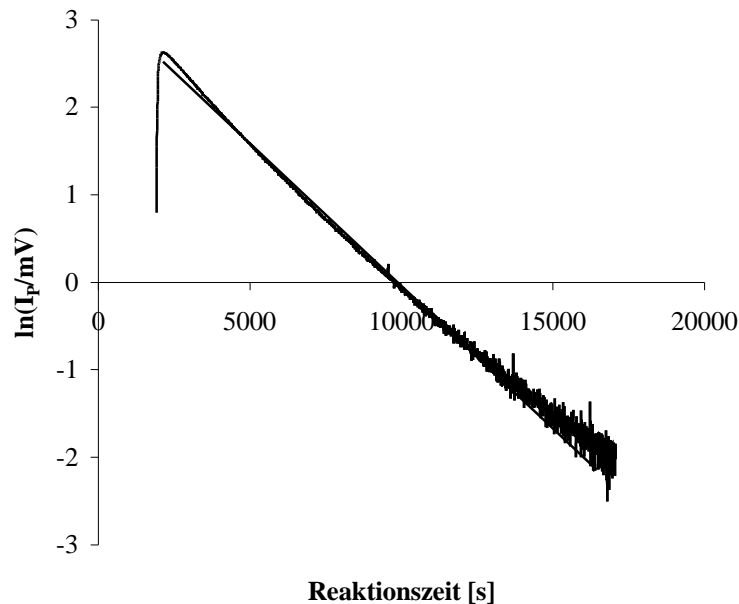
#### 4.3.5 Reaktion des Chlorameisensäureethylesters mit Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Pyridin

Bei Zugabe von Pyridin zu einer Lösung von Chlorameisensäureethylester (CAEE) und Wasserstoffperoxid in THF kann wie auch im Fall des Chlorameisensäuremethylesters (CAME) ohne Induktionsperiode ein steiler Anstieg der Phosphoreszenzintensität  $I_P$  beobachtet werden (siehe Abbildung 4.3.7).



**Abb. 4.3.7:**  $^1\text{O}_2$ -Phosphoreszenzintensität  $I_P$  als Funktion von der Zeit  $t$  für die Reaktion des Chlorameisensäureethylesters (CAEE) mit Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Pyridin  
[CAEE] = 0,05 mol/l;  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  = 0,5 mol/l; [Pyridin] = 0,05 mol/l; Pyridinzugabezeit = 1890 s; THF;  
 $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$

Die zeitliche Abnahme der Phosphoreszenzintensität ( $I_P$ ) erfolgt im Zeitraum von 1890 s bis 14800 s exponentiell, wie aus der Abbildung 4.3.8 hervorgeht. Dieses spricht für eine geschwindigkeitsbestimmende Reaktion pseudo-erster Ordnung.



**Abb. 4.3.8:** Auftragung von  $\ln(I_p/mV)$  über der Zeit  $t$  für die Kurve aus Abbildung 4.3.7

[CAEE] = 0,05 mol/l; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 0,5 mol/l; [Pyridin] = 0,05 mol/l; Pyridinzugabezeit = 1890 s; THF;  
T = 25 °C

Bei der in Abbildung 4.3.8 beschriebenen Messung wurde ein zehnfacher Überschuß an Wasserstoffperoxid im Vergleich zur Chlorameisensäureethylesterkonzentration verwendet. Aber auch bei den Versuchen, bei denen Wasserstoffperoxid nicht im größeren Überschuß sondern eine äquimolare Konzentration von 0,05 mol/l eingesetzt wurde, wurde bei der Auftragung von  $\ln(I_p/mV)$  über der Reaktionszeit  $t$  eine Gerade und damit eine Reaktion pseudo-erster Ordnung gefunden. Hieraus läßt sich ableiten, daß Wasserstoffperoxid nicht am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt beteiligt ist.

Für die Abnahmegeschwindigkeit von Chlorameisensäureethylester (CAEE) sollte folgendes Zeitgesetz gültig sein:

$$-\frac{d[\text{CAEE}]}{dt} = k_{\text{exp}}'(\text{CAEE}) \cdot [\text{CAEE}] \quad \text{Gleichung 4.3.2}$$

mit

$$k_{\text{exp}}'(\text{CAEE}) = k_{\text{R}}(\text{CAEE}) \cdot [\text{Pyridin}] \quad \text{Gleichung 4.3.3}$$

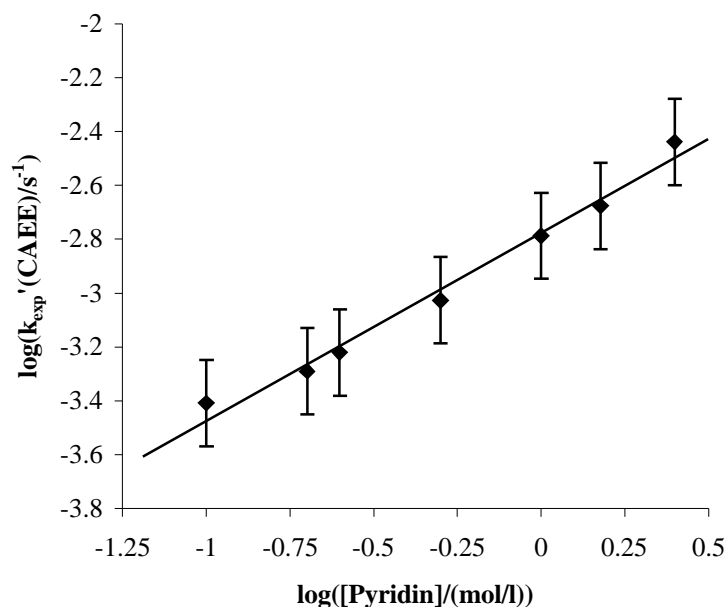
wobei  $k_{\text{R}}(\text{CAEE})$  die Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes der Singuletsauerstoffbildung ist (s.u.).

Aus der Steigung der in Abbildung 4.3.8 gezeigten Geraden berechnet sich für  $k_{\text{exp}}'(\text{CAEE})$  ein Wert von  $k_{\text{exp}}'(\text{CAEE}) = 3,1 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  und damit für die Halbwertszeit ein Wert von  $\tau_{1/2} = 2236 \text{ s}$ . Hiernach verläuft die Reaktion über ca. sechs Halbwertszeiten nach pseudo-erster Ordnung.

Zur Klärung der Frage, ob die gemessene Geschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung  $k_{\text{exp}}'(\text{CAEE})$  entsprechend der Gleichung 4.3.3 direkt proportional der Pyridinkonzentration ist, wurde die Geschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung  $k_{\text{exp}}'(\text{CAEE})$  bei konstanten Konzentrationen von Chlorameisensäureethylester (0,05 mol/l) und Wasserstoffperoxid (0,5 mol/l) in Abhängigkeit von der Pyridinkonzentration im Bereich von  $0,1 \text{ mol/l} \leq [\text{Pyridin}] \leq 2,5 \text{ mol/l}$  gemessen. Auch unter diesen Bedingungen wurde gefunden, daß die Singulett-sauerstoffbildung über sechs Halbwertszeiten nach einer Reaktion pseudo-erster Ordnung abläuft.

In Abbildung 4.3.9 ist die Auftragung von  $\log(k_{\text{exp}}'(\text{CAEE})/\text{s}^{-1})$  über  $\log([\text{Pyridin}]/(\text{mol/l}))$  entsprechend der Gleichung 4.3.4 wiedergegeben.

$$\log(k_{\text{exp}}'(\text{CAEE})/\text{s}^{-1}) = \log(k_{\text{R}}(\text{CAEE})) + \log([\text{Pyridin}]/(\text{mol/l})) \quad \text{Gleichung 4.3.4}$$



**Abb. 4.3.9:** Doppellogarithmische Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung  $k_{\text{exp}}'(\text{CAEE})$  über der Pyridinkonzentration  $[\text{Pyridin}]$  für die Reaktion zwischen Chlorameisensäureethylester (CAEE) und Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Pyridin  
 $[\text{CAEE}] = 0,05 \text{ mol/l}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,5 \text{ mol/l}$ ;  $0,1 \text{ mol/l} \leq [\text{Pyridin}] \leq 2,5 \text{ mol/l}$ ; THF;  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$   
 (Die zugehörigen Werte befinden sich in der Tabelle 7.5.2 Seite 230.)

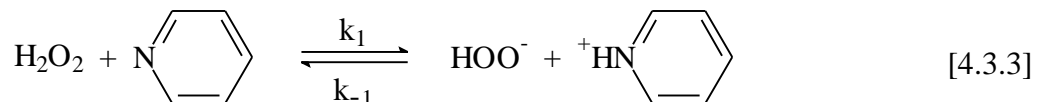
Die in Abbildung 4.3.9 gefundene Gerade weist eine Steigung von:

$$ST(\text{CAEE})_{\text{Pyridin}} = 0,70 \pm 0,16,$$

das heißt auch bei Berücksichtigung der Fehlergrenze ist  $k_{\text{exp}}'(\text{CAEE})$  nicht exakt direkt proportional der Pyridinkonzentration.

Wie bereits erwähnt, läßt sich aus den Untersuchungen von Systemen mit äquimolaren Konzentrationen von Chlorameisensäureester (CAEE) und Wasserstoffperoxid, für die ebenfalls eine Reaktion pseudo-erster Ordnung gefunden wird, schließen, daß Wasserstoffperoxid nicht am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt beteiligt ist. Bei der Auswertung dieser Versuche wurde jedoch gefunden, daß  $k_{\text{exp}}'(\text{CAEE})$  auch von der Wasserstoffperoxidkonzentration abhängt, und zwar wurde beobachtet, daß sich  $k_{\text{exp}}'(\text{CAEE})$  umgekehrt proportional mit der Wasserstoffperoxidkonzentration ändert.

Diese Ergebnis ist in sofern überraschend, da Wasserstoffperoxid während der Reaktion verbraucht wird und trotzdem als „Konstante“ in die Geschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung  $k_{\text{exp}}'(\text{CAEE})$  eingeht. Dieser Befund läßt sich durch die Annahme erklären, daß das nachfolgend aufgeführte Gleichgewicht bei der katalytischen Zersetzung des Chlorameisensäureethylesters eine Rolle spielt.



Für die katalytisch wirksame, das heißt für die im Gleichgewicht vorliegende, Pyridinkonzentration  $[\text{Pyridin}]_{\text{gl}}$  gilt die Gleichung 4.3.5

$$[\text{Pyridin}]_{\text{gl}} = \frac{[\text{HOO}^-]_{\text{gl}} [\text{PyridinH}^+]_{\text{gl}}}{K_1 \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{gl}}} \quad \text{Gleichung 4.3.5}$$

mit der Gleichgewichtskonstanten  $K_1 = k_1/k_{-1}$ . Für die gesamt Pyridinkonzentration  $[\text{Pyridin}]_{\text{g}}$  gilt

$$[\text{Pyridin}]_{\text{g}} = [\text{Pyridin}]_{\text{gl}} + [\text{PyridinH}^+]_{\text{gl}} \quad \text{Gleichung 4.3.6}$$

und damit erhält man unter Zugrundelegung der Gleichung 4.3.5 für den Zusammenhang zwischen gesamt Pyridinkonzentration  $[\text{Pyridin}]_{\text{g}}$  und der im Gleichgewicht vorliegenden Pyridinkonzentration  $[\text{Pyridin}]_{\text{gl}}$  folgenden Ausdruck:

$$[\text{Pyridin}]_{\text{gl}} = \frac{[\text{HOO}^-]_{\text{gl}}}{K_1 \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{gl}}} \cdot [\text{Pyridin}]_{\text{g}} \quad \text{Gleichung 4.3.7}$$

Unterstellt man, daß  $K_1 \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{gl}} \gg [\text{HOO}^-]_{\text{gl}}$  gilt, dann gilt für  $k_{\text{exp}}'(\text{CAEE})$  anstelle der Gleichung 4.3.3 die Gleichung 4.3.8:

$$k_{\text{exp}}'(\text{CAEE}) = k_{\text{R}}(\text{CAEE}) \cdot \frac{[\text{HOO}^-]_{\text{gl}}}{K_1 [\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{gl}}} \cdot [\text{Pyridin}]_{\text{g}} \quad \text{Gleichung 4.3.8}$$

Nach Gleichung 4.3.8 hängt  $k_{\text{exp}}'(\text{CAEE})$  tatsächlich umgekehrt proportional von der Wasserstoffperoxidkonzentration  $[\text{H}_2\text{O}_2]$ , genauer von der Wasserstoffperoxid-Gleichgewichtskonzentration  $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{gl}}$  ab. Mit der Annahme  $K_1 \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{gl}} \gg [\text{HOO}^-]_{\text{gl}}$  kann man verstehen, daß das Verhältnis  $[\text{HOO}^-]_{\text{gl}} / K_1 \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{gl}}$  während der Reaktion näherungsweise konstant bleibt. Dies sollte besonders dann gelten, wenn im Vergleich zur Chlorameisensäureethylesterkonzentration ein Überschuß an Wasserstoffperoxid verwendet wird.

Zur Ermittlung des Exponenten der Wasserstoffperoxid-Gleichgewichtskonzentration  $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{gl}}$  wurden Versuche mit konstanten Konzentrationen von Chlorameisensäureethylester (0,05 mol/l) und von Pyridin (0,05 mol/l) in Abhängigkeit der Wasserstoffperoxidkonzentration im Bereich von  $0,05 \text{ mol/l} \leq [\text{H}_2\text{O}_2] \leq 2,5 \text{ mol/l}$  durchgeführt. In der Tabelle 4.3.2 sind die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung  $k_{\text{exp}}'(\text{CAEE})$ , die daraus berechneten Halbwertszeiten  $\tau_{1/2}$ , die Anzahl der Halbwertszeiten  $Z(\tau_{1/2})$ , für die die Reaktion nach pseudo-erster Ordnung abläuft, und die berechneten Konzentrationen an Singulett-sauerstoff  $[^1\text{O}_2]$  aufgeführt.

$[\text{H}_2\text{O}_2]$ in mol/l	$k_{\text{exp}}'(\text{CAEE})^a$ in $\text{s}^{-1}$	$\tau_{1/2}$ in s	$Z(\tau_{1/2})$	$[^1\text{O}_2]^b$ in mol/l
0,05	$3,3 \cdot 10^{-3}$	210	5,7	$4,2 \cdot 10^{-3}$
0,25	$6,8 \cdot 10^{-4}$	1019	7,7	$3,0 \cdot 10^{-2}$
0,5	$3,1 \cdot 10^{-4}$	2236	5,8	$5,0 \cdot 10^{-2}$
0,5	$3,7 \cdot 10^{-4}$	1873	7,4	$4,9 \cdot 10^{-2}$
1,0	$2,8 \cdot 10^{-4}$	2475	4,0	--- <sup>c</sup>
1,5	$2,3 \cdot 10^{-4}$	3013	4,0	--- <sup>c</sup>

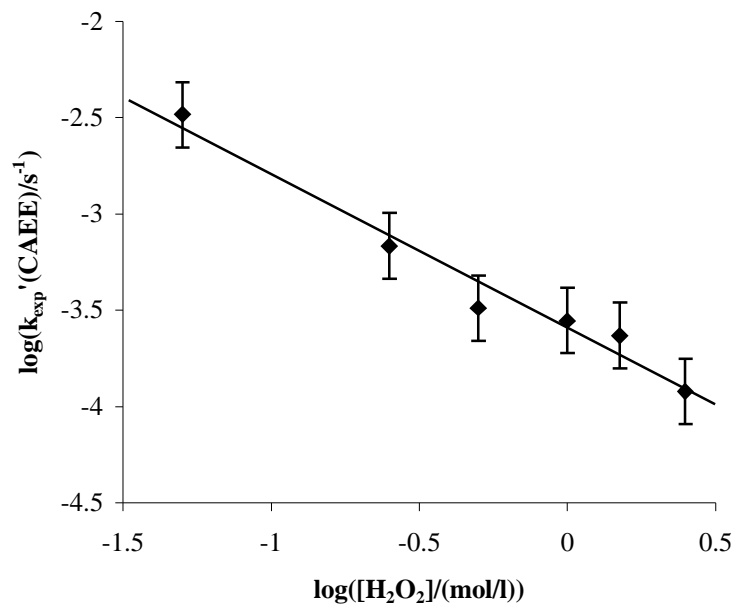
**Tabelle 4.3.2:** Meßergebnisse der Reaktion zwischen Chlorameisensäureethylester (CAEE) und Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Pyridin

$[\text{CAEE}] = 0,05 \text{ mol/l}$ ;  $0,05 \text{ mol/l} \leq [\text{H}_2\text{O}_2] \leq 2,5 \text{ mol/l}$ ;  $[\text{Pyridin}] = 0,05 \text{ mol/l}$ ; THF;  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

(<sup>a</sup> der Fehler von  $k_{\text{exp}}'(\text{CAEE})$  beträgt etwa 15 %; <sup>b</sup> die Konzentration an freigesetztem Singulett-sauerstoff ist innerhalb der Fehlergrenze unabhängig vom Zeitpunkt der Zugabe von Pyridin zur Reaktionslösung, wenn diese im Fall des Chlorameisensäureethylesters in den ersten 1800 s erfolgt. Für die Berechnung der Singulett-sauerstoffkonzentration  $[^1\text{O}_2]$  entsprechend der Gleichung 2.1.11 wurden für  $a$ ,  $k_{\text{P}}$  und  $\tau_{\Delta}$  die folgenden Werte eingesetzt:  $a = 1,0 \cdot 10^8 \text{ V} \cdot \text{s} \cdot (\text{mol/l})^{-1}$ ,  $k_{\text{P}} = 0,45 \text{ s}^{-1}$ ,  $\tau_{\Delta} = 16,2 \cdot 10^{-6} \text{ s}$ ; <sup>c</sup> die Messungen wurden nach 3 Stunden abgebrochen.)

Wie aus der Tabelle 4.3.2 hervorgeht, nimmt die Geschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung  $k_{\text{exp}}'(\text{CAEE})$  mit zunehmender Wasserstoffperoxidkonzentration ab. Aus der doppellogarithmischen Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung  $k_{\text{exp}}'(\text{CAEE})$  über der eingesetzten Wasserstoffperoxidkonzentration  $[\text{H}_2\text{O}_2]$ , die in Abbildung 4.3.10 wiedergegeben ist, ergibt sich aus der Steigung für den Exponenten der Wasserstoffperoxid-Gleichgewichtskonzentration  $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{gl}}$  ein Wert von:

$$\text{ST}(\text{CAEE})_{\text{H}_2\text{O}_2} = -0,80 \pm 0,20.$$



**Abb. 4.3.10:** Doppellogarithmische Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung  $k_{\text{exp}}'(\text{CAEE})$  über der Konzentration von Wasserstoffperoxid  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  für die Reaktion zwischen Chlorameisensäureethylester (CAEE) und Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Pyridin  $[\text{CAEE}] = 0,05 \text{ mol/l}$ ;  $0,05 \text{ mol/l} \leq [\text{H}_2\text{O}_2] \leq 2,5 \text{ mol/l}$ ;  $[\text{Pyridin}] = 0,05 \text{ mol/l}$ ; THF;  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

Für die Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{exp}}'(\text{CAEE})$  sollte also letztlich Gleichung 4.3.9 gelten.

$$k_{\text{exp}}'(\text{CAEE}) = k_{\text{R}}(\text{CAEE}) \cdot \left( \frac{[\text{HOO}^-]_{\text{gl}}}{K_1 \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{gl}}} \right)^{0,80} \cdot [\text{Pyridin}]_{\text{g}}^{0,70} \quad \text{Gleichung 4.3.9}$$

Je größer die Wasserstoffperoxid-Gleichgewichtskonzentration  $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{gl}}$  zu Beginn der Reaktion ist, um so kleiner wird die Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{exp}}'(\text{CAEE})$ . Interessant ist, daß die Exponenten von  $([\text{HOO}^-]_{\text{gl}} / K_1 \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{gl}})$  und von  $[\text{Pyridin}]_{\text{g}}$  innerhalb der Fehlergrenze



übereinstimmen. Dieser Befund stützt die Annahme, daß das Gleichgewicht [4.3.3] bei der durch Pyridin-katalysierten Umsetzung des Chlorameisensäureethylesters mit Wasserstoffperoxid von Bedeutung ist.

Es wurden auch Messungen mit konstanten Pyridin- (0,5 mol/l) und Wasserstoffperoxidkonzentrationen (2,5 mol/l) unter Variation der Chlorameisensäureethylesterkonzentration ( $0,05 \text{ mol/l} \leq [\text{CAEE}] \leq 0,25 \text{ mol/l}$ ) durchgeführt. In Übereinstimmung mit den Erwartungen wurde gefunden, daß die Geschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung  $k_{\text{exp}}'(\text{CAEE})$  unabhängig von der Chlorameisensäureethylesterkonzentration  $[\text{CAEE}]$  ist. Die Werte sind in der Tabelle 7.5.4 Seite 231 im Anhang wiedergegeben.

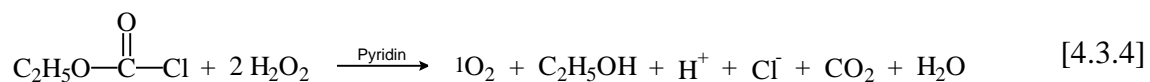
In der Tabelle 4.3.2 Seite 153 wurden bereits in der letzten Spalte die ermittelten Werte für die insgesamt freigesetzte Konzentration an Singulett-sauerstoff  $[^1\text{O}_2]$  wiedergegeben. Berechnet wurden diese entsprechend der Gleichung 2.1.11<sup>#</sup> nach Integration der Phosphoreszenz-Zeit-Kurven.

$$[^1\text{O}_2] = \frac{\int I_P(t)}{a \cdot k_P \cdot \tau_\Delta} \quad \text{Gleichung 2.1.11}$$

Wie ersichtlich, wird ab einem zehnfachen Überschuß an Wasserstoffperoxid im Vergleich zu Chlorameisensäureethylester (CAEE) und Pyridin pro Mol Chlorameisensäureethylester ein Mol Singulett-sauerstoff freigesetzt, wie dies auch schon beim Chlorameisensäuremethylester (CAME) gefunden wurde. Hieraus folgt, daß unter den gewählten Bedingungen pro Mol Chlorameisensäureethylester (CAEE) zwei Mol Wasserstoffperoxid verbraucht werden.

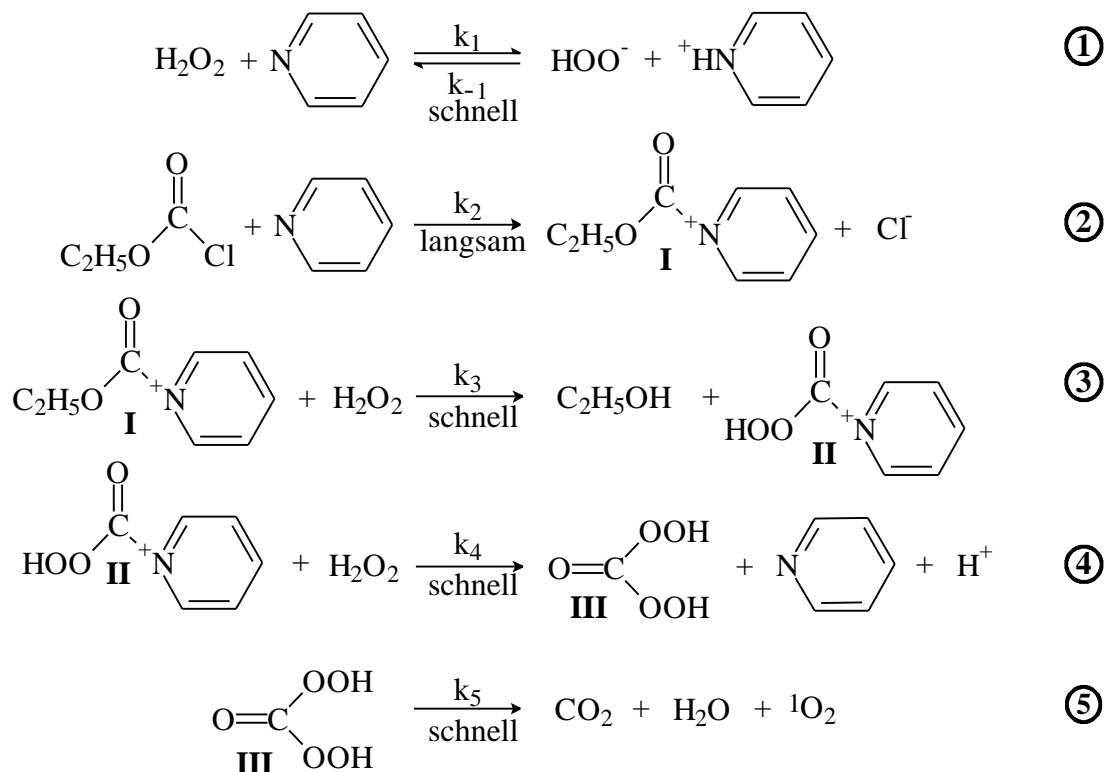
Bei Verwendung äquimolarer Eduktkonzentrationen kann die Bildung von Singulett-sauerstoff offensichtlich nur bis zu einem 10 %igen Umsatz von Chlorameisensäureethylester (CAEE) beobachtet werden.

Für die insgesamt ablaufende Reaktion der Singulett-sauerstoffbildung kann bei einem mindestens zehnfachen Überschuß an Wasserstoffperoxid die folgende stöchiometrische Reaktionsgleichung [4.3.4] aufgestellt werden.



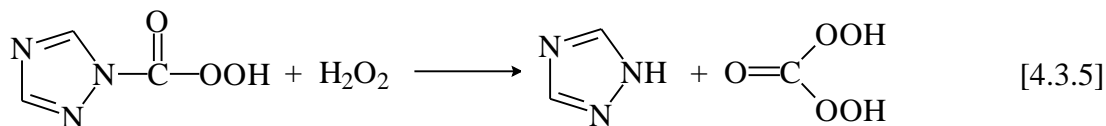
<sup>#</sup>  $a = 1,0 \cdot 10^8 \text{ V} \cdot \text{s} \cdot (\text{mol/l})^{-1}$ ,  $k_P = 0,45 \text{ s}^{-1}$ ,  $\tau_\Delta = 16,2 \cdot 10^{-6} \text{ s}$

Unter Zugrundelegung der experimentellen Ergebnisse läßt sich für die durch Pyridin katalysierte Umsetzung von Chlorameisensäureethylester (CAEE) mit Wasserstoffperoxid das Reaktionsschema 4.3.3 herleiten:



**Reaktionsschema 4.3.3:** Mechanismus der Pyridin-katalysierten Perhydrolyse des Chlorameisensäureethylesters (CAEE) in THF. Zur besseren Übersicht wird auf die Formulierung von Criegee-Intermediaten mit vorgelagerten Gleichgewichten verzichtet.

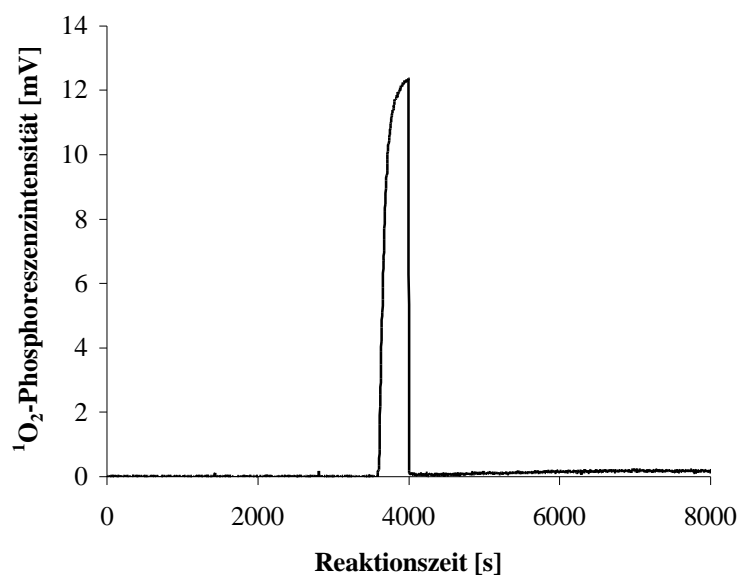
In Analogie zur Hydrolyse von Säurechloriden in Gegenwart von Pyridin wird im Reaktionsmechanismus 4.3.3 postuliert, daß im Reaktionsschritt 2 ein quartäres Salz mit dem Pyridiniumkation (I) gebildet wird. Die Bildung des Salzes dürfte der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Katalyse sein. Durch das stark elektronenziehende, quartärmer gebundene Stickstoffatom im Pyridiniumkation (I) erfolgt die nucleophile Substitutionsreaktion 3 sehr schnell, wobei neben Ethylalkohol das N-Peroxocarboxylpyridiniumkation (II) entsteht. Das Kation (II) sollte auf Grund des in  $\alpha$ -Stellung zur Peroxocarboxyl-Gruppe befindliche positive Stickstoffatom eine starke Peroxosäure darstellen, das heißt eine Peroxosäure mit einer hohen Oxidationswirkung. Das Kation (II) kann mit einem weiteren Wasserstoffperoxidmolekül reagieren, wobei gemäß der Reaktion 4 unter Berücksichtigung von Pyridin die Diperoxokohlensäure III gebildet werden sollte. Die Bildung der Diperoxokohlensäure (III) wurde analog zur Reaktion



postuliert (Rebek 1978, Bender 1999).

Die Diperoxokohlensäure (III) ist instabil und dürfte entsprechend Reaktion 5 unter Bildung von Singulett-Sauerstoff zerfallen.

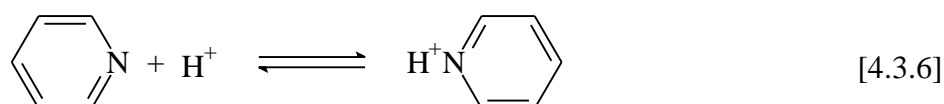
Ein Peroxosäurekation vom Typ (II) wurde bisher in der Literatur nicht beschrieben. Für die intermediäre Bildung von (II) spricht die Beobachtung, daß bei Zugabe von trans-Stilben (0,25 mol/l) zu einer Lösung aus Chlorameisensäureethylester (CAEE) (0,05 mol/l), Wasserstoffperoxid (0,5 mol/l) und Pyridin (0,05 mol/l) in THF bei 25 °C das  $^1\text{O}_2$ -Phosphoreszenzsignal  $I_P$  stark abfällt und daß bei Zugabe von Cyclohexen (0,05 mol/l) zu einer weiteren Lösung unter den gleichen Bedingungen das Signal äußerst schnell auf nahezu 0 mV absinkt, wie in Abbildung 4.3.11 zu sehen ist.



**Abb. 4.3.11:**  $^1\text{O}_2$ -Phosphoreszenzintensität  $I_P$  als Funktion von der Zeit  $t$  für die Reaktion des Chlorameisensäureethylesters (CAEE) mit Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Pyridin bei Zugabe von Cyclohexen

[CAEE] = 0,05 mol/l; [ $\text{H}_2\text{O}_2$ ] = 0,5 mol/l; [Pyridin] = 0,05 mol/l; [Cyclohexen] = 0,05 mol/l; Pyridinzugabezeit = 3590 s; Cyclohexenzugabezeit = 3996 s; THF; T = 25 °C

Im Reaktionsschritt 4 kommt es zur Rückbildung von Pyridin und Freisetzung von  $\text{H}^+$ -Ionen, das heißt letztlich wird bei der Gesamtreaktion Salzsäure freigesetzt. Da Pyridin aber offensichtlich als Katalysator fungiert, spielt das Gleichgewicht



nur eine untergeordnete Rolle. Vermutlich werden die freigesetzten Protonen mit den Wasserstoffperoxidanionen, die in der Gleichgewichtsreaktion 1 gebildet werden, unter Bildung von Wasserstoffperoxid reagieren. Das Wasserstoffperoxidanion stellt eine wesentlich stärkere Base ( $pK_B = 2,4$ ) dar als Pyridin mit einem  $pK_B$ -Wert von  $pK_B = 8,5$  (Jencks 1968).

Basierend auf dem postulierten Reaktionsmechanismus 4.3.3 kann das folgende Zeitgesetz für die Bildung von Singulett-Sauerstoff abgeleitet werden (die Ableitung befindet sich im Anhang Kapitel 7.2.5 Seite 224):

$$\frac{d[{}^1\text{O}_2]}{dt} = -\frac{d[\text{CAEE}]}{dt} = k_2 \cdot [\text{CAEE}] \cdot [\text{Pyridin}]_{\text{gl}} \quad \text{Gleichung 7.2.53}$$

mit

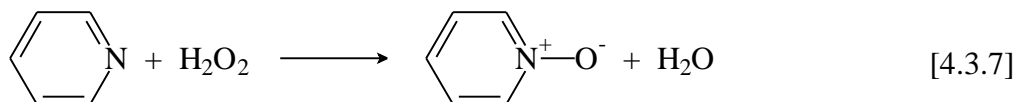
$$[\text{Pyridin}]_{\text{gl}} = \frac{[\text{HOO}^-]_{\text{gl}}}{K_1 \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{gl}}} \cdot [\text{Pyridin}]_{\text{g}} \quad \text{Gleichung 4.3.7}$$

Bei einem Vergleich des Geschwindigkeitsgesetzes Gleichung 7.2.53 mit dem Geschwindigkeitsgesetz Gleichung 4.3.2 wird offensichtlich, daß für die Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{exp}}'(\text{CAEE})$  gilt:

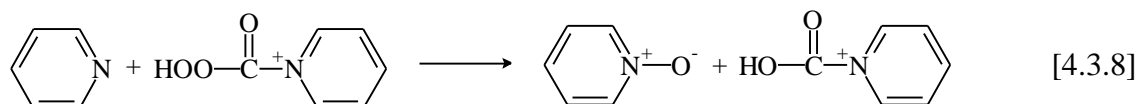
$$k_{\text{exp}}'(\text{CAEE}) = k_2 \cdot [\text{Pyridin}]_{\text{gl}}, \quad \text{Gleichung 4.3.10}$$

wobei  $k_R(\text{CAEE})$  mit  $k_2$  identisch ist. Mit dem Reaktionsschema 4.3.3 kann allerdings nicht erklärt werden, warum *in praxi* die Pyridinkonzentration und damit auch die Wasserstoffperoxidkonzentration nicht mit einem Exponenten von eins eingehen.

Es sollte weiterhin nicht unerwähnt bleiben, daß tertiäre Amine wie zum Beispiel das Pyridin mit Wasserstoffperoxid zu N-Oxiden reagieren können. Bei den Untersuchungen der durch Pyridin katalysierten Zerfallsreaktion von Chlorameisensäureestern in Gegenwart von Wasserstoffperoxid gibt es keinen eindeutigen Hinweis, daß bei diesen Reaktionen Pyridin zu Pyridin-N-oxid oxidiert wird, das heißt die folgenden Reaktionen



beziehungsweise



eine Rolle spielen.

Im Kapitel 4.3.3 wurde bereits kurz über die Pyridin-katalysierte Perhydrolyse des Chlorameisensäuremethylesters berichtet. Nach den Erkenntnissen, die in diesem Kapitel gesamt-

melt werden konnten, sollen an dieser Stelle die Geschwindigkeitskonstanten der beiden Ester miteinander verglichen werden. Wie auf Seite 224 hergeleitet wurde, steckt in der gemessenen Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{exp}}'$  die Gleichgewichtskonzentration des Pyridins  $[\text{Pyridin}]_{\text{gl}}$ . Daher können nur die Geschwindigkeitskonstanten miteinander verglichen werden, die bei gleichen Reaktionsbedingungen ermittelt wurden. Bei einer Ester- und Pyridinkonzentration von 0,05 mol/l und einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 0,5 mol/l in THF bei 25 °C wurden für die beiden Ester die folgenden Geschwindigkeitskonstanten gemessen.

$$k_{\text{exp}}'(\text{CAME}) = (4,1 \pm 0,6) \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{\text{exp}}'(\text{CAEE}) = (3,1 \pm 0,5) \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

Ein Vergleich dieser Geschwindigkeitskonstanten zeigt, daß beide Chlorameisensäureester innerhalb der Fehlergrenze etwa gleich schnell reagieren. Beide Reste (Methyl- und Ethyl-) üben einen elektronenschiebenden Effekt auf den Carbonylkohlenstoff aus, wodurch ein nucleophiler Angriff erschwert wird.

#### 4.3.5.1 Temperaturabhängigkeit der Reaktion des Chlorameisensäureethylesters mit Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Pyridin

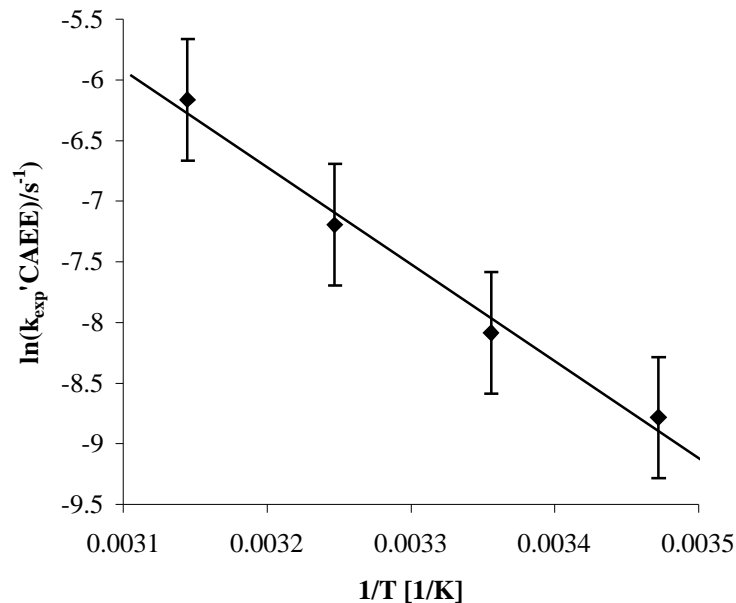
Die durch Pyridin-katalysierte Umsetzung des Chlorameisensäureethylesters (CAEE) mit Wasserstoffperoxid wurde in einem Temperaturbereich von 15 bis 45 °C für  $[\text{CAEE}] = [\text{Pyridin}] = 0,05 \text{ mol/l}$  und  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,5 \text{ mol/l}$  in THF gemessen. Die Singulett-Sauerstoffbildung erfolgt bei diesen Temperaturen und unter den gewählten Bedingungen stets nach einer Reaktion pseudo-erster Ordnung.

In der Tabelle 4.3.4 sind diese Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{exp}}'(\text{CAEE})$  im Vergleich zur der Temperatur wiedergegeben.

T [K]	$k_{\text{exp}}'(\text{CAEE})$ [s <sup>-1</sup> ]
288	$1,5 \cdot 10^{-4}$
298	$3,1 \cdot 10^{-4}$
308	$7,5 \cdot 10^{-4}$
318	$2,1 \cdot 10^{-3}$

**Tabelle 4.3.4:** Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{exp}}'(\text{CAEE})$  für die Reaktion von Chlorameisensäureethylester (CAEE) mit Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Pyridin bei unterschiedlichen Temperaturen (15 bis 45 °C)  
 $[\text{CAEE}] = 0,05 \text{ mol/l}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,5 \text{ mol/l}$ ;  $[\text{Pyridin}] = 0,05 \text{ mol/l}$ ; THF; Pyridinzugabezeit = 1800 s

Wird  $\ln(k_{\text{exp}}'(\text{CAEE}))$  über  $1/T$  aufgetragen (siehe Abbildung 4.3.12), ergibt sich nach der Arrhenius-Gleichung eine Gerade, aus deren Steigung die scheinbare Aktivierungsenergie  $E_{\text{aS}}$  ermittelt werden kann und bei deren Ordinatenabschnitt es sich um die scheinbare Aktionskonstante  $A_{\text{S}}$  handelt.



**Abb. 4.3.12:** Arrhenius-Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung  $k_{\text{exp}}'(\text{CAEE})$  für die Reaktion von Chlorameisensäureethylester (CAEE) mit Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Pyridin bei unterschiedlichen Temperaturen (15 °C bis 45 °C)  
 $[\text{CAEE}] = 0,05 \text{ mol/l}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,5 \text{ mol/l}$ ;  $[\text{Pyridin}] = 0,05 \text{ mol/l}$ ; THF; Pyridinzugabezeit = 1800 s

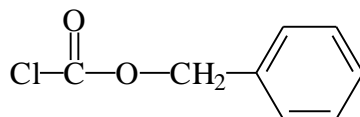
Aus der Steigung und dem Ordinatenabschnitt können die folgenden scheinbaren Aktivierungsparameter bestimmt werden.

Aktivierungsenergie:  $E_{\text{aS}}(\text{CAEE}) = 66 \pm 5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

natürlicher Logarithmus der Aktionskonstante:  $\ln(A_{\text{S}}(\text{CAEE})) = 18 \pm 1$

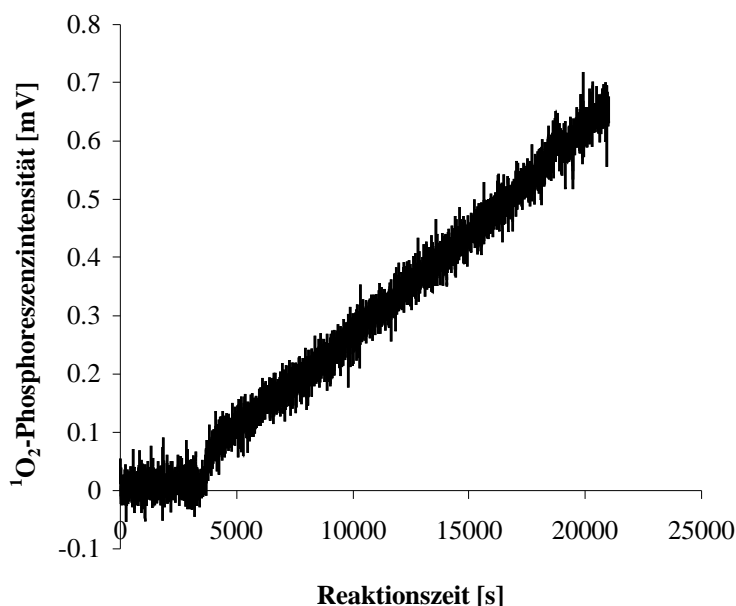
Es handelt sich hierbei um scheinbare Aktionsparameter, da in der Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung  $k_{\text{exp}}'(\text{CAEE})$ , wie in Gleichung 4.3.10 gezeigt, neben der Geschwindigkeitskonstanten  $k_2$  auch die Temperaturabhängigkeit der Pyridingleichgewichtskonzentration  $[\text{Pyridin}]_{\text{gl}}$  enthalten ist.

### 4.3.6 Reaktionen des Chlorameisensäurebenzylester mit Wasserstoffperoxid in Abwesenheit von Pyridin



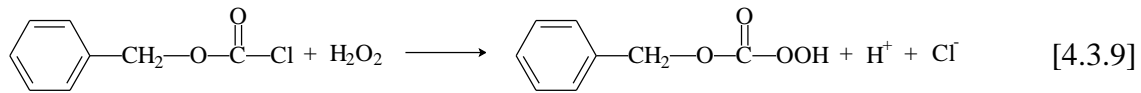
Chlorameisensäurebenzylester (CABE)

Bei dem Chlorameisensäurebenzylester (CABE) wird für die Reaktion mit Wasserstoffperoxid bei 25 °C erst nach einer Induktionsperiode von ca. 3650 s eine ausreichende Menge Singulett-Sauerstoff freigesetzt. Wie bereits für den Chlorameisensäuremethylester (CAME) und den Chlorameisensäureethylester (CAEE) gezeigt, steigt auch hier das Signal stetig über längere Zeit an (Abbildung 4.3.13), wobei auch hierbei die Freisetzung von Singulett-Sauerstoff auf die Chlorid-katalysierte Zersetzung des Wasserstoffperoxid in saurer Lösung („Chloridsignal“) zurückgeführt werden kann.



**Abb. 4.3.13:** <sup>1</sup>O<sub>2</sub>-Phosphoreszenzintensität  $I_p$  als Funktion von der Zeit  $t$  für die Reaktion zwischen Chlorameisensäurebenzylester (CABE) und Wasserstoffperoxid  
 [CABE] = 0,05 mol/l; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 0,5 mol/l; THF; T = 25 °C

Die Beobachtung des „Chloridsignals“ ist nur möglich, wenn es zu einer Reaktion des Chlorameisensäurebenzylesters (CABE) mit Wasserstoffperoxid nach der Reaktionsgleichung [4.3.9] unter Bildung des Monoperoxokohlensäure-O-benzylesters (MPBE) und HCl kommt.



Der Monoperoxokohlensäure-O-benzylester (MPBE) wurde bereits von Coates synthetisiert und auf seine Oxidationswirkung gegenüber Olefinen untersucht (Coates, 1974). Dabei stellte er fest, daß der Monoperoxokohlensäure-O-benzylester (MPBE) gegenüber trans-Stilben ein stärkeres Epoxidierungsmittel ist als die Peroxobenzoesäure aber ein schwächeres als die m-Chlorperoxobenzoesäure.

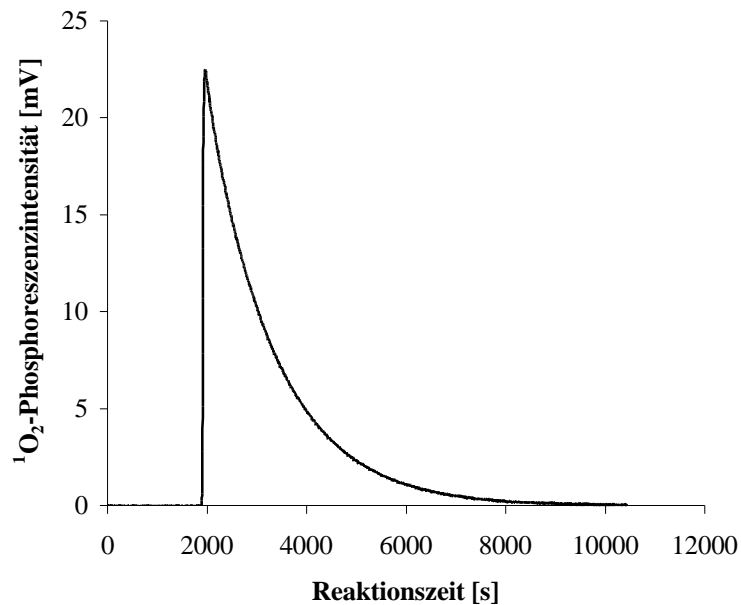
Vergleicht man die Meßkurve des Chlorameisensäurebenzylesters (CABE) (Abbildung 4.3.13) mit denen des Chlorameisensäureethylesters (CAEE) (Abbildung 4.3.6) beziehungsweise des Chlorameisensäuremethylesters (CAME) (Abbildung 4.3.3), so wird deutlich, daß der Chlorameisensäurebenzylester (CABE) schneller mit Wasserstoffperoxid reagiert, da zum einen die Induktionszeit kürzer und zum anderen auch die Signalthöhe ( $I_P$ ) bei gleicher Reaktionszeit deutlich höher ist als bei den Untersuchungen der anderen beiden Ester.

Da die Phosphoreszenzsignale sich sehr ähneln, bedeutet dies, daß die gleiche Reaktion beobachtet wird. Da die Induktionszeit kürzer und die Phosphoreszenzintensität höher ist, sollte aber der erste Schritt, die Umsetzung des Chlorameisensäurebenzylesters (CABE) mit Wasserstoffperoxid schneller erfolgen als bei dem Chlorameisensäuremethylester (CAME) und dem Chlorameisensäureethylester (CAEE).

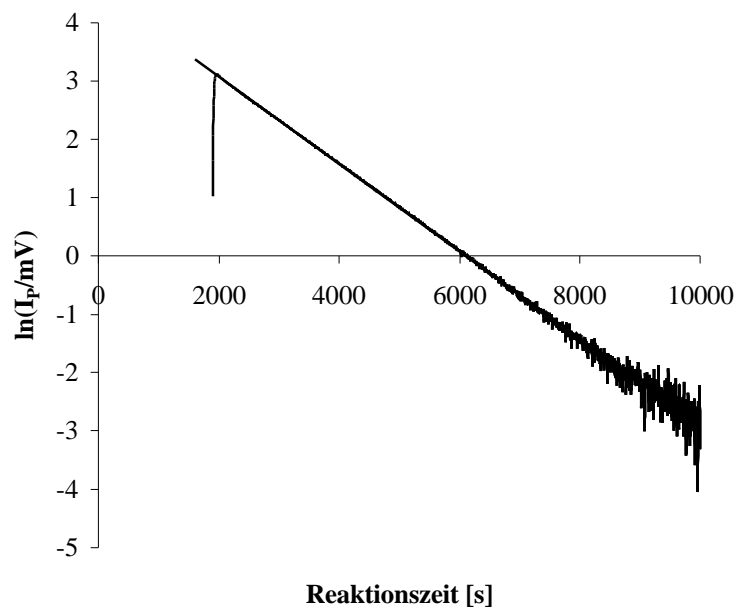


### **4.3.7 Reaktion des Chlorameisensäurebenzylesters mit Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Pyridin**

Auch bei dem Chlorameisensäurebenzylester (CABE) führt die Zugabe von Pyridin zu einer sofortigen Singulett-Sauerstoffentwicklung, wie die Abbildung 4.3.14 verdeutlicht.



**Abb. 4.3.14:**  $^1\text{O}_2$ -Phosphoreszenzintensität  $I_P$  als Funktion von der Zeit  $t$  für die Reaktion des Chlorameisensäurebenzylesters (CABE) mit Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Pyridin  
[CABE] = 0,05 mol/l; [ $\text{H}_2\text{O}_2$ ] = 0,5 mol/l; [Pyridin] = 0,05 mol/l; Pyridinzugabezeit: 1885 s; THF;  
T = 25 °C



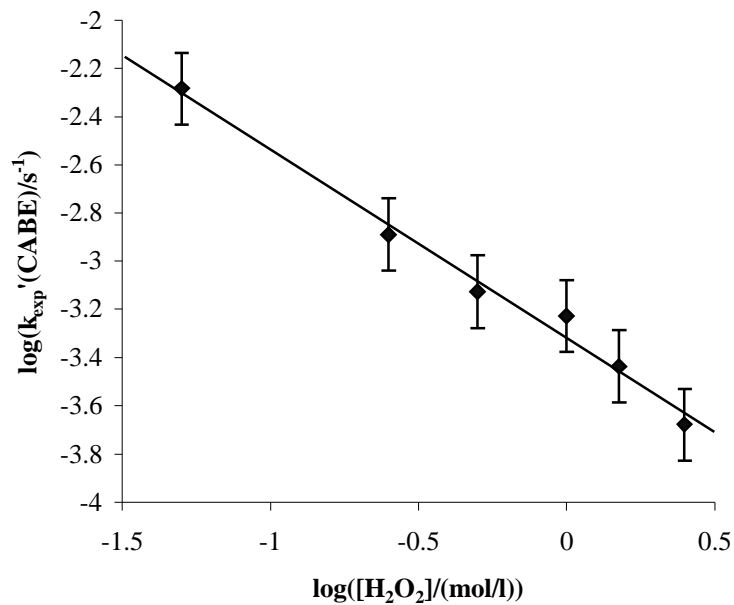
**Abb. 4.3.15:** Auftragung von  $\ln(I_p/mV)$  über die Zeit für die Kurve aus Abbildung 4.3.14

[CABE] = 0,05 mol/l; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 0,5 mol/l; [Pyridin] = 0,05 mol/l; Pyridinzugabezeit: 1885 s; THF;  
T = 25 °C

Bei der durch Pyridin katalysierten Reaktion des Chlorameisensäurebenzylesters mit Wasserstoffperoxid wird wieder ein Zeitgesetz pseudo-erster Ordnung beobachtet (Abbildung 4.3.15).

Für die Untersuchungen wird bei Variation der Konzentration von Wasserstoffperoxid wie auch im Fall des Chlorameisensäureethylesters gefunden, daß die Geschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung  $k_{\text{exp}}'(\text{CABE})$  mit zunehmender Wasserstoffperoxidkonzentration abnimmt. Aus der in Abbildung 4.3.16 gezeigten doppellogarithmischen Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{exp}}'(\text{CABE})$  über der Konzentration von Wasserstoffperoxid [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] ergibt für die Steigung:

$$ST(\text{CABE})_{\text{H}_2\text{O}_2} = -0,8 \pm 0,2$$

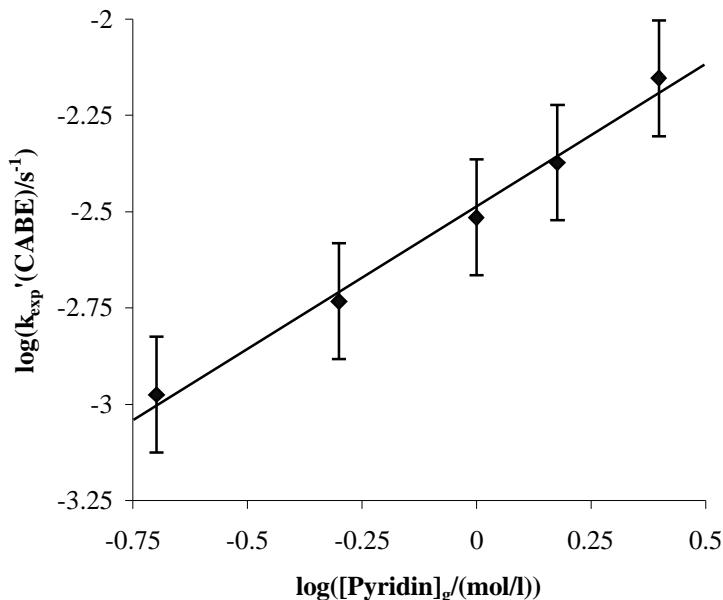


**Abb. 4.3.16:** Doppellogarithmische Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung  $k_{\text{exp}}'(\text{CABE})$  über der Konzentration von Wasserstoffperoxid  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  für die Reaktion zwischen Chlorameisensäurebenzylester (CABE) und Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Pyridin  $[\text{CABE}] = 0,05 \text{ mol/l}$ ;  $0,05 \text{ mol/l} \leq [\text{H}_2\text{O}_2] \leq 2,5 \text{ mol/l}$ ;  $[\text{Pyridin}] = 0,05 \text{ mol/l}$ ; THF;  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

Es wird demnach für den Chlorameisensäurebenzylester (CABE) bei Variation der Konzentration von Wasserstoffperoxid wieder die gleiche Steigung gefunden wie auch bereits bei dem Chlorameisensäureethylester (CAEE).

Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit zwischen dem Chlorameisensäurebenzylester (CABE) und dem Chlorameisensäureethylester (CAEE) wird auch ein ähnliches Reaktionsverhalten erwartet. Die gefundenen Ergebnisse bestätigen dies. Um die Annahme zu erhärten, wurde auch die Abhängigkeit der gemessenen Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{exp}}'(\text{CABE})$  von der Pyridinkonzentration untersucht.

Bei doppellogarithmischer Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{exp}}'(\text{CABE})$  über der gesamten Pyridinkonzentration  $[\text{Pyridin}]_{\text{g}}$  (siehe Abbildung 4.3.17) erhält man eine Gerade, deren Steigung  $ST(\text{CABE})_{\text{Pyridin}}$  die Reaktionsordnung bezüglich der Pyridinkonzentration wiedergibt.



**Abb. 4.3.17:** Doppellogarithmische Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung  $k_{\text{exp}}'(\text{CABE})$  über der Konzentration von Pyridin  $[\text{Pyridin}]_T$  für die Reaktion des Chlorameisensäurebenzylesters (CABE) mit Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Pyridin  
 $[\text{CABE}] = 0,05 \text{ mol/l}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,5 \text{ mol/l}$ ;  $0,2 \text{ mol/l} \leq [\text{Pyridin}] \leq 2,5 \text{ mol/l}$ ; THF;  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

Die auf diese Weise erhaltene Steigung  $ST(\text{CABE})_{\text{Pyridin}}$  beträgt:

$$ST(\text{CABE})_{\text{Pyridin}} = 0,74 \pm 0,16$$

Auch hier zeigt sich wieder, daß wie bei dem Chlorameisensäureethylester (CAEE) bezüglich der Pyridinkonzentration eine Reaktionsordnung gefunden wird, deren Wert kleiner als 1 ist. Die ermittelten Exponenten der Pyridin- und der Wasserstoffperoxidkonzentration stimmen aber wie bei dem Chlorameisensäureethylester (CAEE) innerhalb der Fehlergrenze überein.

Eine weitere Übereinstimmung ist die Abhängigkeit der Meßkurven von der Zugabezeit des Pyridins. Auch hierbei wird pro Mol Chlorameisensäurebenzylester ca. ein Mol Singulett-sauerstoff freigesetzt, wenn die Pyridinzugabe in der Zeit von  $0 \text{ s} < t < 1825 \text{ s}$  (halbe Induktionszeit) erfolgt. Zudem wird eine Geschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung  $k_{\text{exp}}'(\text{CABE})$  gefunden, solange Singulett-sauerstoff nachgewiesen werden kann. Für die Geschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung  $k_{\text{exp}}'(\text{CABE})$  ergibt sich ein Wert von

$$k_{\text{exp}}'(\text{CABE}) = (7,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}.$$

Da die Ergebnisse des Chlorameisensäurebenzylesters (CABE) analog den Ergebnissen des Chlorameisensäureethylesters (CAEE) sind, gilt also auch hier das für den Chlorameisensäureethylester postulierte Reaktionsschema 4.3.3 und die dazugehörige Herleitung des Geschwindigkeitsgesetzes (siehe Anhang, Kapitel 7.2.5), das mit der Konzentration des Chlorameisensäurebenzylesters die folgende Form annimmt:

$$\frac{[{}^1\text{O}_2]}{dt} = -\frac{d[\text{CABE}]}{dt} = k_2 \cdot [\text{CABE}] \cdot [\text{Pyridin}]_{\text{gl}}. \quad \text{Gleichung 7.2.53}$$

Ein Vergleich der unter gleichen Bedingungen ( $[\text{Ester}] = [\text{Pyridin}] = 0,05 \text{ mol/l}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,5 \text{ mol/l}$ ; THF;  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) gemessenen Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung  $k_{\text{exp}}'$  zeigt, daß der Chlorameisensäurebenzylester (CABE) in Gegenwart von Pyridin etwa 2,4 mal schneller mit Wasserstoffperoxid reagiert als der Chlorameisensäureethylester (CAEE) und etwa 1,8 mal schneller als der Chlorameisensäuremethylester (CAME).

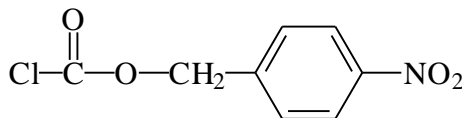
$$k_{\text{exp}}'(\text{CAME}) = (4,1 \pm 0,6) \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{\text{exp}}'(\text{CAEE}) = (3,1 \pm 0,5) \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{\text{exp}}'(\text{CABE}) = (7,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

Diese Gegenüberstellung zeigt, daß die Pyridin katalysierte Umsetzung des Chlorameisensäurebenzylesters (CABE) schneller erfolgt als die Umsetzung des Chlorameisensäureethylesters (CAEE) beziehungsweise des Chlorameisensäuremethylesters (CAME). Dies läßt sich damit erklären, daß die Phenylgruppe im Gegensatz zur Methyl- beziehungsweise Ethylgruppe einen elektronenziehenden Effekt aufweist, was zu einer Positivierung des Carbonylkohlenstoffatoms führt, wodurch der Angriff des Pyridins erleichtert wird.

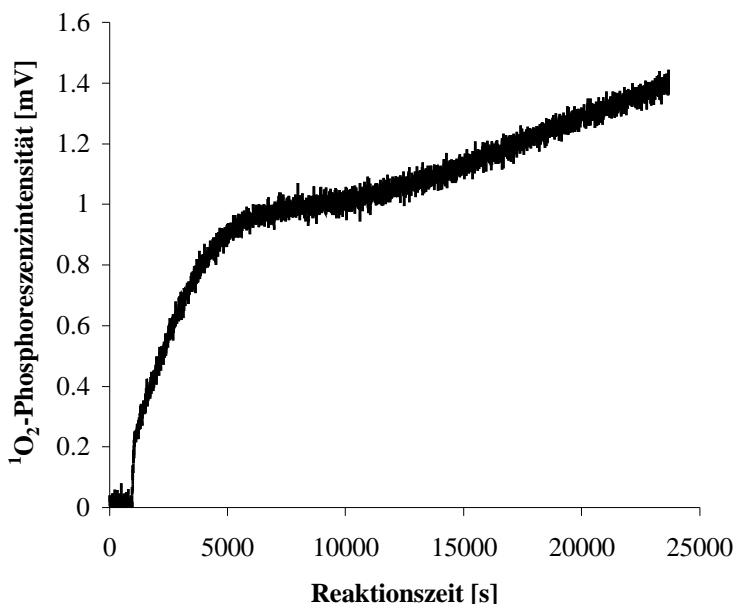
### 4.3.8 Reaktionen des Chlorameisensäure-4-nitrobenzylesters mit Wasserstoffperoxid in Abwesenheit von Pyridin



Chlorameisensäure-4-nitrobenzylester (CANBE)

Die Einführung einer Nitrogruppe in para-Stellung in den Chlorameisensäurebenzylester (CABE) sollte wegen der elektronenziehenden Wirkung der Nitrogruppe eine Positivierung des Kohlenstoffatoms der Carbonylgruppe bewirken. Da hierdurch der Angriff des Wasserstoffperoxids erleichtert wird, sollte demzufolge auch die Bildung des Monoperoxokohlensäure-O-4-nitrobenzylesters (MPNBE) schneller sein als die des Monoperoxokohlensäure-O-benzylesters (MPBE). Bei einem Vergleich des Reaktionsverhaltens des Chlorameisensäure-4-nitrobenzylesters (CANBE) mit dem des Chlorameisensäurebenzylesters (CABE) kann diese Annahme bestätigt werden.

Bei 25 °C, einer Chlorameisensäure-4-nitrobenzylesterkonzentration (CANBE) von  $[CANBE] = 0,05 \text{ mol/l}$  und einem zehnfachen Überschuss an Wasserstoffperoxid wird das in Abbildung 4.3.18 wiedergegebene  $^1\text{O}_2$ -Phosphoreszenzsignal registriert.

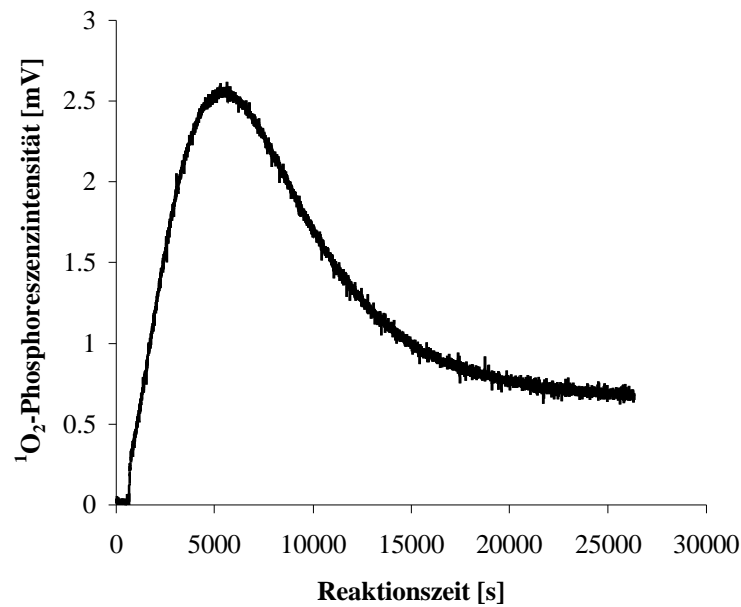


**Abb. 4.3.18:**  $^1\text{O}_2$ -Phosphoreszenzintensität  $I_p$  als Funktion von der Zeit  $t$  für die Reaktion des Chlorameisensäure-4-nitrobenzylesters (CANBE) mit Wasserstoffperoxid  
 $[CANBE] = 0,05 \text{ mol/l}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,5 \text{ mol/l}$ ; THF;  $T = 25 \text{ °C}$

Verglichen mit den in Kapitel 4.3.2, Kapitel 4.3.4 und Kapitel 4.3.6 besprochenen Chlorameisensäuremethylester (CAME), Chlorameisensäureethylester (CAEE) und Chlorameisensäurebenzylester (CABE) reagiert der Chlorameisensäure-4-nitrobenzylester (CANBE) schneller mit Wasserstoffperoxid, wie man anhand der kürzeren Induktionsperiode von 956 s im Vergleich zu den Induktionsperioden von ca. 6000 s für den Chlorameisensäuremethylester (CAME), ca. 8000 s für den Chlorameisensäureethylester (CAEE) und von ca. 3650 s für den Chlorameisensäurebenzylester (CABE) gut erkennen kann. Allerdings dürfte es sich bei dem Anstieg bis ca. 5000 s nicht ausschließlich um das sogenannte „Chloridsignal“ (siehe Kapitel 4.3.1) handeln. Erst ab ca. 15000 s nimmt der Kurvenverlauf wieder die typische Form des durch Chloridionen katalysierten Zersetzungssignals des Wasserstoffperoxids („Chloridsignal“) an. Zur Überprüfung, ob tatsächlich neben dem „Chloridsignal“ noch eine weitere Reaktion zur Bildung von Singulett-Sauerstoff führt, wurde die Konzentration des Wasserstoffperoxids erhöht. Das erhaltene Phosphoreszenzsignal in Abbildung 4.3.19 ähnelt dem des Chlorameisensäure-4-nitrophenylesters (CANPE) aus Kapitel 4.3.1. Auch hier kann das Signal wieder in zwei Abschnitte unterteilt werden. Zum einen kommt es zu dem für eine Folgereaktion typischen Kurvenverlauf mit einer kurzen Induktionsperiode von 660 s und einer anschließenden Folge von zwei Reaktionen pseudo-erster Ordnung.

Zum anderen bildet sich das parallel zur Abszisse verlaufende, bereits erwähnte „Chloridsignal“ aus.

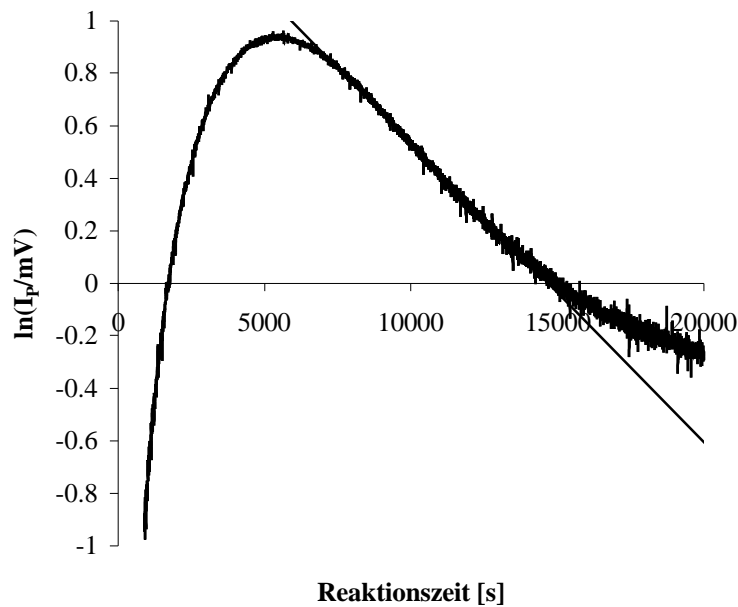
Jedoch ist das Signal der Folgereaktion hier deutlich schwächer ausgeprägt als bei dem Chlorameisensäure-4-nitrophenylester.



**Abb. 4.3.19:**  $^1\text{O}_2$ -Phosphoreszenzintensität  $I_p$  als Funktion von der Zeit  $t$  für die Reaktion des Chlorameisensäure-4-nitrobenzylesters (CANBE) mit Wasserstoffperoxid  
[CANBE] = 0,05 mol/l;  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  = 2,5 mol/l; THF;  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$

Trägt man für die Kurve aus Abbildung 4.3.19  $\ln(I_p/\text{mV})$  über der Reaktionszeit  $t$  auf, so erhält man zwischen 7000 s und 15000 s eine Gerade. In diesem Bereich verläuft die Reaktion über ca. 1,3 Halbwertszeiten nach einer Reaktion pseudo-erster Ordnung. Die Steigung dieser Geraden entspricht der langsameren Geschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung  $k_{la}'(\text{CANBE})$ .





**Abb. 4.3.18:** Auftragung von  $\ln(I_p/mV)$  über die Zeit für die Kurve aus Abbildung 4.3.17

$[CANBE] = 0,05 \text{ mol/l}$ ;  $[H_2O_2] = 2,5 \text{ mol/l}$ ; THF;  $25 \text{ }^\circ\text{C}$

Bei einer Folge aus zwei Reaktionen pseudo-erster Ordnung kann aus der langsameren Geschwindigkeitskonstanten  $k_{la}'(CANBE)$  mit Hilfe der Gleichung 4.3.12 die schnellere Geschwindigkeitskonstante  $k_s'(CANBE)$  bestimmt werden.

$$t_{\max} = \frac{1}{k_{la}'(CANBE) - k_s'(CANBE)} \cdot \ln \frac{k_{la}'(CANBE)}{k_s'(CANBE)} \quad \text{Gleichung 4.3.12}$$

In der nachfolgenden Tabelle 4.3.5 sind die schnelleren und die langsameren Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung für den Chlorameisensäure-4-nitrophenylester (CANPE) und den Chlorameisensäure-4-nitrobenzylester (CANBE) gegenübergestellt.

Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung	Chlorameisensäure-4-nitrophenylester (CANPE)	Chlorameisensäure-4-nitrobenzylester (CANBE)
$k_{la}'$	$7,6 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	$1,1 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$
$k_s'$	$1,6 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$	$2,6 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

**Tabelle 4.3.5:** Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung  $k_{la}'$  und  $k_s'$  für die Perhydrolyse des Chlorameisensäure-4-nitrophenylesters (CANPE) und des Chlorameisensäure-4-nitrobenzylesters (CANBE)

$[CANPE] = 0,05 \text{ mol/l}$ ;  $[H_2O_2] = 0,5 \text{ mol/l}$ ; THF,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$

$[CANBE] = 0,05 \text{ mol/l}$ ;  $[H_2O_2] = 2,5 \text{ mol/l}$ ; THF,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$

Unter Zugrundelegung des Reaktionsschemas 4.3.2 auf Seite 140 gilt für die Geschwindigkeitskonstante  $k_s'$  die Gleichung 4.3.13

$$k_s' = \frac{k_1}{k_{-1}} \cdot k_s \cdot [\text{H}_2\text{O}_2](0) \quad \text{Gleichung 4.3.13}$$

Aus den  $k_s'$ -Werten der Tabelle 4.3.5 ergeben sich also für die Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung der Bildung der entsprechenden Monoperoxokohlensäure folgende Werte:

$$\frac{k_1}{k_{-1}} \cdot k_s(\text{CANPE}) = \frac{1,6 \cdot 10^{-2}}{0,5} (\text{mol/l})^{-1} \text{s}^{-1} = 3,2 \cdot 10^{-2} (\text{mol/l})^{-1} \text{s}^{-1}$$

und

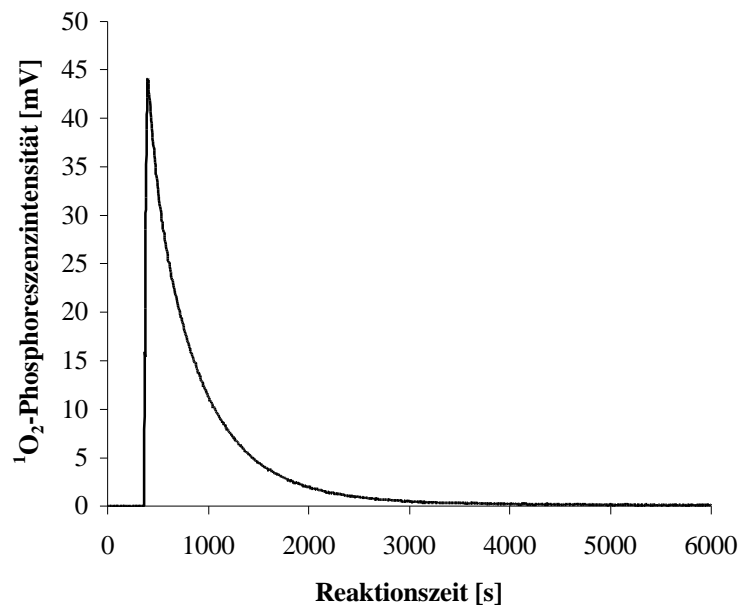
$$\frac{k_1}{k_{-1}} \cdot k_s(\text{CANBE}) = \frac{2,6 \cdot 10^{-4}}{2,5} (\text{mol/l})^{-1} \text{s}^{-1} = 1,0 \cdot 10^{-4} (\text{mol/l})^{-1} \text{s}^{-1}$$

Hieraus folgt, daß der Chlorameisensäure-4-nitrophenylester (CANPE) ca. 300 mal schneller mit Wasserstoffperoxid reagiert als der Chlorameisensäure-4-nitrobenzylester (CANBE). Da diese beiden Verbindungen sich lediglich durch eine  $\text{CH}_2$ -Gruppe unterscheiden, kann daraus geschlossen werden, daß diese Gruppe für die geringere Reaktivität verantwortlich ist.

Der Unterschied in den langsameren Geschwindigkeitskonstanten  $k_{la}'$  ist zweifellos auf die unterschiedlich schnell verlaufende Esterspaltung der betreffenden Monoperoxokohlensäureester (siehe Reaktionen 3 und 4 im Reaktionsschemas 4.3.2 auf Seite 140) zurückzuführen. Natürlich spielt in diesem Zusammenhang auch die  $\text{CH}_2$ -Gruppe die entscheidende Rolle. Aber eine eindeutige Begründung für Unterschiede in den  $k_{la}'$ -Werten ist nicht möglich, da unter anderem auch die Konzentration der Protonen eine wichtige Rolle spielt.

#### **4.3.9 Reaktion des Chlorameisensäure-4-nitrobenzylesters mit Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Pyridin**

In Gegenwart von Pyridin wird für den Chlorameisensäure-4-nitrobenzylester das gleiche Reaktionsverhalten beobachtet wie für den bereits besprochenen Chlorameisensäuremethylester (CAME) (Kapitel 4.3.3), den Chlorameisensäureethylester (CAEE) (Kapitel 4.3.5) beziehungsweise den Chlorameisensäurebenzylester (CABE) (Kapitel 4.3.7). Bei Zugabe von Pyridin kann sofort ein steiler Signalanstieg beobachtet werden (Abbildung 4.3.19), gefolgt von einem langsameren Abfall des  $^1\text{O}_2$ -Phosphoreszenzsignals nach einer Reaktion pseudoerster Ordnung (Abbildung 4.3.20).

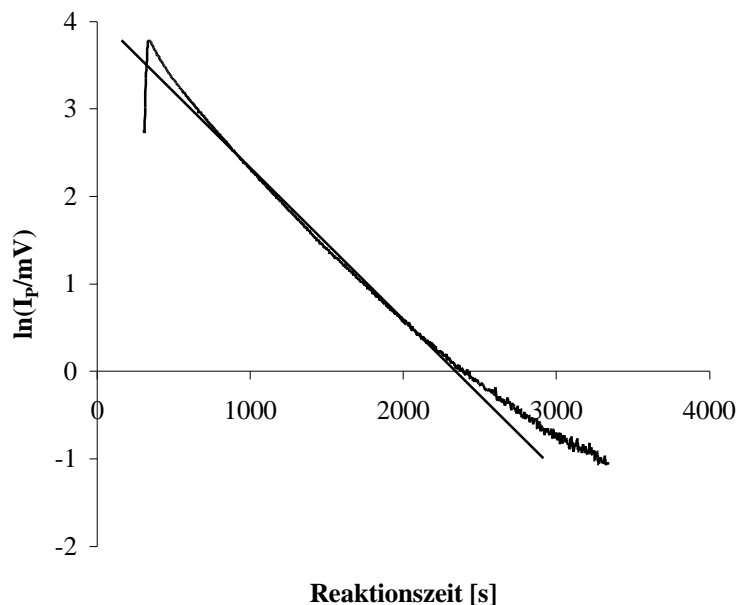


**Abb. 4.3.19:**  $^1\text{O}_2$ -Phosphoreszenzintensität  $I_p$  als Funktion von der Zeit  $t$  für die Reaktion des Chlorameisensäure-4-nitrobenzylesters (CANBE) mit Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Pyridin  
 $[\text{CANBE}] = 0,05 \text{ mol/l}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,5 \text{ mol/l}$ ;  $[\text{Pyridin}] = 0,05 \text{ mol/l}$ ; Pyridinzugabezeit: 300 s; THF;  
 $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

Die Perhydrolyse des Chlorameisensäure-4-nitrobenzylesters (CANBE) läuft unter den unter Abbildung 4.3.27 angegebenen Bedingungen ( $[\text{CANBE}] = [\text{Pyridin}] = 0,05 \text{ mol/l}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,5 \text{ mol/l}$ ; THF;  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) über ca. 3,3 Halbwertszeiten nach einer Reaktion pseudo-erster Ordnung ab (Abbildung 4.3.20). Unter diesen Bedingungen kann eine Geschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung von

$$k_{\text{exp}}'(\text{CANBE}) = (1,7 \pm 0,3) \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

ermittelt werden.



**Abb. 4.3.20:** Auftragung von  $\ln(I_p/mV)$  über die Zeit für die Kurve aus Abbildung 4.3.19

[CANBE] = 0,05 mol/l; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 0,5 mol/l; [Pyridin] = 0,05 mol/l; Pyridinzugabezeit: 300 s; THF;  
T = 25 °C

Ein Vergleich mit den bereits bestimmten Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung  $k_{\text{exp}}'$  der anderen Ester zeigt, daß der Chlorameisensäure-4-nitrobenzylester (CANBE) merklich schneller reagiert als die bereits besprochenen Ester.

$$k_{\text{exp}}'(\text{CANBE}) = (1,7 \pm 0,3) \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

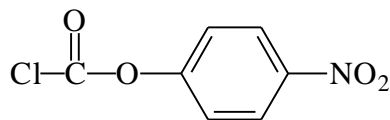
$$k_{\text{exp}}'(\text{CAME}) = (4,1 \pm 0,6) \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{\text{exp}}'(\text{CAEE}) = (3,1 \pm 0,5) \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{\text{exp}}'(\text{CABE}) = (7,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

Eine Gegenüberstellung des Chlorameisensäure-4-nitrobenzylesters (CANBE) gegenüber den Chlorameisensäurebenzylester (CABE), die sich beide lediglich durch eine Nitrogruppe in para-Stellung unterscheiden, veranschaulicht, daß eine NO<sub>2</sub>-Gruppe selbst bei großer Entfernung zu dem Carbonylkohlenstoffatom noch einen starken Einfluß auf die Positivierung des Kohlenstoffs ausübt. Diese drückt sich durch eine Verdopplung der durch die Geschwindigkeitskonstanten wiedergegebenen Reaktionsgeschwindigkeiten aus.

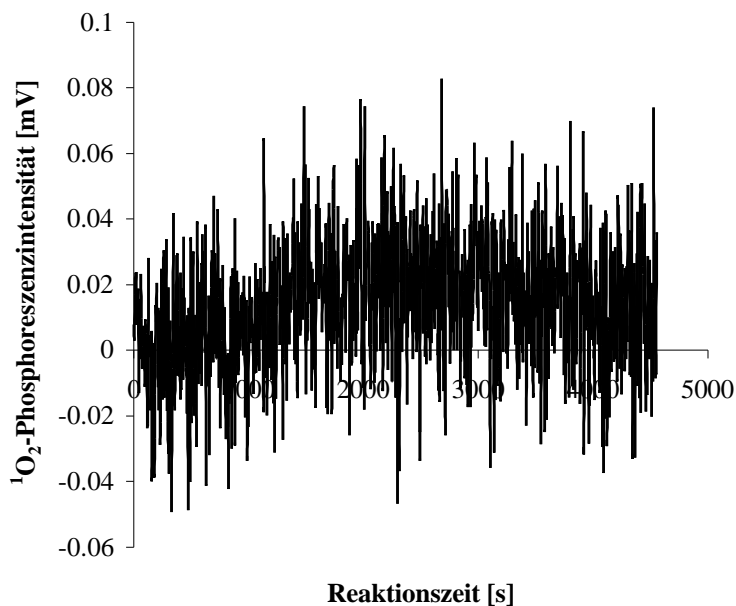
#### 4.3.10 Reaktionen des Chlorameisensäure-4-nitrophenylesters mit Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Pyridin



Chlorameisensäure-4-nitrophenylester (CANPE)

Bei den Untersuchungen des Chlorameisensäure-4-nitrobenzylesters (CANBE) wurde in Abwesenheit von Pyridin bei einem 25fachen Überschuß an Wasserstoffperoxid ein Singulett-Sauerstoffsignal detektiert, welches im Kurvenverlauf demjenigen ähnelt, das im Fall des Chlorameisensäure-4-nitrophenylesters (CANPE) beobachtet wird.

Da auch bei Verwendung des Chlorameisensäure-4-nitrobenzylesters (CANBE) ein Phosphoreszenzsignal für die Pyridin-katalysierte Perhydrolyse gefunden wurde, lag es nahe, auch die Umsetzung des Chlorameisensäure-4-nitrophenylesters mit Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Pyridin zu studieren. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.3.21 wiedergegeben.

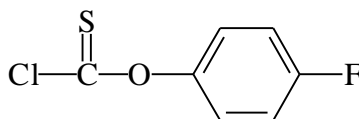


**Abb. 4.3.21:**  $^1\text{O}_2$ -Phosphoreszenzintensität  $I_P$  als Funktion von der Zeit  $t$  für die Reaktion des Chlorameisensäure-4-nitrophenylesters (CANPE) mit Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Pyridin  
[CANPE] = 0,05 mol/l;  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  = 0,5 mol/l; [Pyridin] = 0,05 mol/l; Pyridinzugabezeit: 0 s; THF;  
T = 25 °C

Interessanter Weise kann bei Zugabe von Pyridin zu einer Reaktionslösung aus Chlorameisensäure-4-nitrophenylester (CANPE) und Wasserstoffperoxid in THF bei 25 °C über einen Zeitraum von über einer Stunde kein Phosphoreszenzsignal beobachtet werden. Durch Pyridin kommt es hier nicht zu einer Beschleunigung der Perhydrolyse, sondern vielmehr zu einer Unterdrückung der Singulett-Sauerstoffbildung.

Diese Tatsache läßt sich nur mit der Annahme erklären, daß die Reaktion zwischen dem Chlorameisensäure-4-nitrophenylester (CANPE) mit Pyridin (siehe Reaktion 2 im Reaktionsschema 4.3.3 auf Seite 156) nicht mit der Bildung des Monoperoxokohlensäure-O-4-nitrophenylesters (MPNPE) (siehe hierzu die Reaktionen 1 und 2 im Reaktionsschema 4.3.2 auf Seite 140) konkurrieren kann. Weiterhin ist davon auszugehen, daß der Monoperoxokohlensäure-O-4-nitrophenylester (MPNPE) in Gegenwart von Pyridin nicht mehr, wie in dem Reaktionsschema 4.3.2 angegeben, nach einem  $A_{Ac}1$ -Mechanismus unter Bildung von 4-Nitrophenol und dem protonierten Kohlenstoffperoxid, dem Vorläufer für Singulett-Sauerstoff, zerfallen kann. Offenbar ist in dem System die Protonenkonzentration zu gering, um die säurekatalysierte Esterspaltung (siehe dazu die Reaktionen 3 und 4 im Reaktionsschema 4.3.2) zu bewirken.

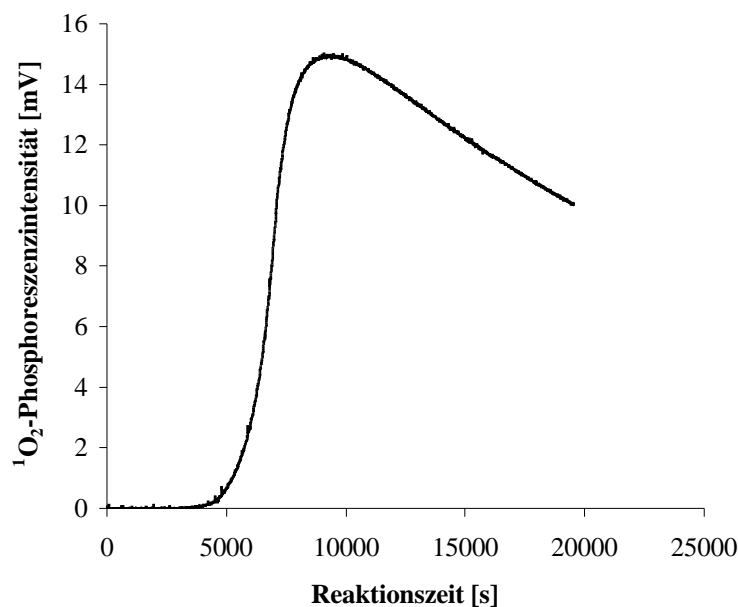
### 4.3.11 Reaktionen des Chlorthioameisensäure-O-4-fluorphenylesters mit Wasserstoffperoxid in Abwesenheit von Pyridin



Chlorthioameisensäure-O-4-fluorphenylester (CTAFPE)

Der Chlorthioameisensäure-O-4-fluorphenylester (CTAFPE) wurde ausgewählt, um zu überprüfen, welchen Einfluß eine C=S-Gruppe anstelle einer C=O-Gruppe auf die Reaktion der Chlorameisensäureester mit Wasserstoffperoxid hat.

Mit einem 10fachen Überschuß an Wasserstoffperoxid bei 25 °C kann bei Verwendung des Chlorthioameisensäure-O-4-fluorphenylesters (CTAFPE) kein  $^1\text{O}_2$ -Phosphoreszenzsignal beobachtet werden. Erst bei höherer Temperatur (50 °C) und einem 20fachen Überschuß an Wasserstoffperoxid konnte nach einer Induktionsperiode von ca. 4500 s das in Abbildung 4.3.22 gezeigte Signal detektiert werden.



**Abb. 4.3.22:**  $^1\text{O}_2$ -Phosphoreszenzintensität  $I_p$  als Funktion von der Zeit  $t$  für die Reaktion zwischen Chlorthioameisensäure-O-4-fluorphenylester (CTAFPE) und Wasserstoffperoxid bei  $T = 50\text{ °C}$   
 $[\text{CTAFPE}] = 0,05\text{ mol/l}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1,0\text{ mol/l}$ ; THF;  $T = 50\text{ °C}$

Anhand des Kurvenverlaufs aus Abbildung 4.3.22 kann nicht abgeleitet werden, ob die Singuletsauerstoffbildung durch die  $\text{Cl}^-$ -katalysierte Zersetzung des Wasserstoffperoxids oder

analog der im Kapitel 4.3.1 beschriebenen Reaktion des Chlorameisensäure-4-nitrophenylesters (CANPE) mit Wasserstoffperoxid erfolgt.

Für die katalytische Zersetzung des Wasserstoffperoxids spricht, daß Bender bei seinen Untersuchungen des Chloridionen-katalysierten Zerfalls des Wasserstoffperoxids fand, daß diese Reaktion eine Temperaturabhängigkeit zeigt und daß es bei höheren Temperaturen (40 °C) nicht mehr zu einem zur Abszisse parallelen Verlauf kommt sondern vielmehr zu einem kontinuierlichem Abfall. Dieses Verhalten sollte bei 50 °C noch stärker ausgeprägt sein (Bender 2000 b).

Andererseits zeigt die Kurve in Abbildung 4.3.22 auch eine gewisse Ähnlichkeit mit der Abbildung 4.3.1 (Seite 138) und somit mit der Reaktion des Chlormaisensäure-4-nitrophenylesters (CANPE) mit Wasserstoffperoxid. Dies würde bedeuten, daß ab ca. 9000 s eine durch Wasserstoffionen katalysierte Esterspaltung des intermediär gebildeten Monoperothiokohlensäure-O-4-fluorphenylesters (MPTFPE) stattfindet.

Ein Vergleich mit den bereits untersuchten Chlorameisensäureestern zeigt aber unabhängig von den obigen Deutungen, daß der Chlorthioameisensäure-O-4-fluorphenylester (CTAFPE) mit Wasserstoffperoxid deutlich langsamer reagiert und eine Reaktion erst bei höheren Temperaturen beobachtet werden kann. Dieses Reaktionsverhalten kann auf die Substitution des Carbonylsauerstoffs durch ein Schwefelatom zurückgeführt werden, da hierdurch der Elektronensog sehr stark verringert und somit die Abspaltung des Chlorids erschwert wird.

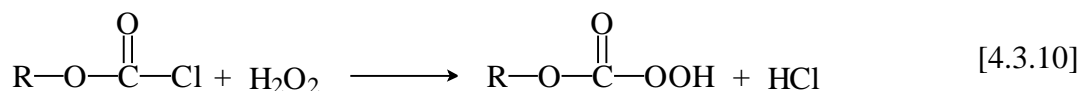
#### **4.3.12 Reaktion des Chlorthioameisensäure-O-4-fluorphenylesters mit Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Pyridin**

Mit Pyridin kann unter den sonst üblichen Bedingungen 25 °C, einer Esterkonzentration von [CTAFPE] = 0,05 mol/l, der gleichen Pyridinkonzentration und einem zehnfachen Überschuß an Wasserstoffperoxid kein Phosphoreszenzsignal beobachtet werden. Die Reaktionen des Reaktionsschemas 4.3.3 laufen demnach so langsam oder gar nicht ab, daß die Beobachtung eines  $^1\text{O}_2$ -Phosphoreszenzsignals nicht möglich ist. Der Grund hierfür ist wiederum in dem Schwefelatom zu suchen. Schwefel kann mit seiner Elektronegativität von 2,44 im Gegensatz zur Elektronegativität des Sauerstoffs von 3,50 das Kohlenstoffatom (EN = 2,50) der Estergruppe nicht positivieren (Holleman 1985), so daß der nucleophile Angriff des Pyridins erschwert wird beziehungsweise ausbleibt.



### 4.3.13 Vergleich der Chlorameisensäureester

Die hier untersuchten Chlorameisensäureester reagieren mit Wasserstoffperoxid unter Bildung der O-substituierten Monoperoxokohlensäure und HCl, wie in der Reaktion [4.3.10] beschrieben.



Entscheidend für die Reaktionsgeschwindigkeit ist der Rest R. Einen Anhaltspunkt für die unterschiedlichen Geschwindigkeiten gibt es bei der direkten Nachweismethode von Singulett-Sauerstoff durch die verschiedenen langen Induktionsperioden. Die Reaktion, die letztendlich zur Bildung von Singulett-Sauerstoff führt, ist nicht die Weiterreaktion der Monoperoxokohlensäure sondern die anschließende Chlorid-katalysierte Zersetzung des Wasserstoffperoxids im Sauren nach dem Reaktionsschema 4.3.1 Seite 139. Nur bei dem Chlorameisensäure-4-nitrophenylester (CANPE) und zum Teil auch bei dem Chlorameisensäure-4-nitrobenzylester (CANBE) wurde ein anderes Reaktionsverhalten beobachtet. Der Chlorameisensäure-4-nitrophenylester (CANPE) reagiert nach Untersuchungen von Bender, wie in dem Reaktionsschema 4.3.2 angegeben, zunächst über zwei Folgereaktionen pseudo-erster Ordnung unter Bildung von Kohlenstoffperoxid, aus dem dann Singulett-Sauerstoff freigesetzt wird (Bender 2000 b). Die in dieser Arbeit ermittelten Geschwindigkeitskonstanten für die beiden Folgereaktionen pseudo-erster Ordnung stimmen mit den entsprechenden von Bender ermittelten Werten überein.

Auch bei der Reaktion der Chlorameisensäureester mit Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Pyridin ist das Reaktionsverhalten der meisten Ester gleich. Sie reagieren lediglich mit unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten nach dem in Kapitel 4.3.5 Seite 156 vorgestellten Reaktionsmechanismus 4.3.3. Dabei bildet sich zuerst ein Pyridiniumsalz, welches vermutlich mit Wasserstoffperoxid über das Zwischenprodukt Diperoxokohlensäure ( $\text{H}_2\text{CO}_5$ ) zur Bildung von Singulett-Sauerstoff führt.

Nur bei dem Chlorameisensäure-4-nitrophenylester und dem Chlorthioameisensäure-O-4-fluorphenylester wird ein anderes Reaktionsverhalten beobachtet. Bei diesen Estern kann in Gegenwart von Pyridin kein Singulett-Sauerstoffsignal beobachtet werden.

Die nachfolgende Tabelle 4.3.6 gibt einen Überblick über die Reaktivität der untersuchten Chlorameisensäureester.

Chlorameisensäureester	Induktionsperiode <sup>a</sup> [s]	Geschwindigkeitskonstante <sup>b</sup> $k_{\text{exp}}'$ [s <sup>-1</sup> ]
Chlorameisensäuremethylester (CAME)	ca. 6000	$4,1 \cdot 10^{-4}$
Chlorameisensäureethylester (CAEE)	ca. 8000	$3,1 \cdot 10^{-4}$
Chlorameisensäurebenzylester (CABE)	3650	$7,5 \cdot 10^{-4}$
Chlorameisensäure-4-nitrobenzyl- ester (CANBE)	956	$1,7 \cdot 10^{-3}$
Chlorameisensäure-4-nitrophenyl- ester (CANPE)	18 <sup>c</sup>	kein Signal
Chlorthioameisensäure-O-4-fluor- phenylester (CTAFPE)	1500 <sup>d</sup>	kein Signal

**Tabelle 4.3.6:** Induktionsperiode und Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{exp}}'$  für die Reaktion des jeweiligen Chlorameisensäureesters mit Wasserstoffperoxid

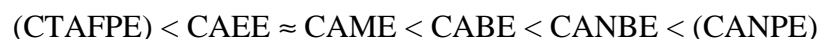
<sup>a</sup> in Abwesenheit von Pyridin: [Ester] = 0,05 mol/l; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 0,5 mol/l; THF; 25 °C

<sup>b</sup> in Gegenwart von Pyridin: [Ester] = 0,05 mol/l; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 0,5 mol/l; [Pyridin] = 0,05 mol/l; THF; 25 °C

<sup>c</sup>  $k_{\text{la}}'(\text{CANPE}) = 7,6 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ;  $k_s'(\text{CANPE}) = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$

<sup>d</sup> bei 60 °C

Anhand der Geschwindigkeitskonstanten beziehungsweise der Länge der Induktionsperioden kann die folgende Reihenfolge der gemessenen Ester aufgestellt werden. Zur Verdeutlichung wurden die Abkürzungen verwendet.

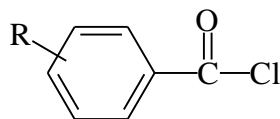


Der Rest R übt also einen großen Einfluß auf die Reaktivität der Ester gegenüber Wasserstoffperoxid beziehungsweise Pyridin aus. Sogar eine Nitrogruppe, die in Parastellung an einen Benzylrest gebunden ist, hat einen großen Einfluß, wie bei dem Vergleich des Chloramei-

sensäurebenzylesters (CABE) mit dem Chlorameisensäure-4-nitrobenzylester (CANBE) deutlich wird. Die Reaktionsgeschwindigkeit hat sich in diesem Fall mehr als verdoppelt. Zusammenfassend kann festgehalten werden, daß eine Ethylgruppe beziehungsweise eine Methylgruppe die Reaktion verlangsamen, daß weiterhin Phenylgruppen die Reaktivität beschleunigen.

Wie Tabelle 4.3.4 zeigt, wurde auch ein Thioester untersucht. Da Schwefel elektropositiver als Kohlenstoff ist, wird die Reaktivität des Esterkohlenstoffs gegenüber nucleophilen Angriffen herabgesetzt und die Reaktion mit Wasserstoffperoxid läuft nur unter drastischeren Bedingungen ab (siehe Kapitel 4.3.11).

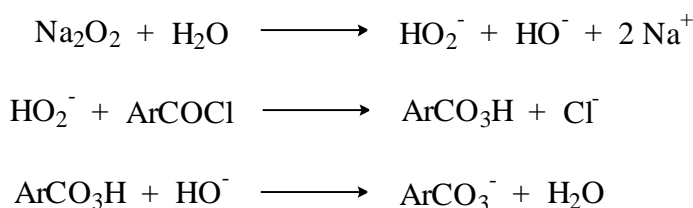
#### 4.4 Perhydrolyse von Benzoylsäurechloriden zu Peroxobenzoessäurederivaten in THF



Benzoylsäurechlorid

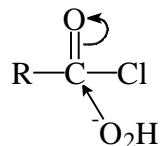
Peroxosäuren lassen sich, wie bereits in Kapitel 2.3.1 beschrieben, auf die unterschiedlichste Art und Weise herstellen. Eine dieser Synthesemethoden ist die Perhydrolyse von Säurechloriden. Für aliphatische Säurechloride ist sie nicht so gut geeignet, da hier die aliphatischen Acylperoxide zu einem wichtigen Nebenprodukt werden. Anders verhält es sich hingegen bei den aromatischen Säurechloriden. Besonders, wenn der aromatische Ring elektronenziehende Gruppen enthält, die den Angriff am Carbonylkohlenstoffatom begünstigen, ist diese Methode eine gute Alternative zur direkten Herstellungsmethode aus aromatischer Muttersäure und Wasserstoffperoxid (Gleichgewichtssäure). Am besten ist diese Methode für Säurechloride starker Säuren wie Benzoylchlorid oder 4-Nitrobenzoylchlorid geeignet (Swern 1970).

Vilkas konnte in seinen Experimenten mit Natriumperoxid ( $\text{Na}_2\text{O}_2$ ) zeigen, daß eine geringe Menge Wasser für die Reaktion zwischen 4-Nitrobenzoylchlorid und Natriumperoxid erforderlich ist. Nur in Gegenwart von Wasser läuft die Umsetzung zur Peroxosäure ab (Vilkas 1959). Diese katalytische Rolle des Wassers erklärt Vilkas damit, daß sich zuerst ein Wasserstoffperoxidanion ( $\text{HO}_2^-$ ) bildet, welches das Säurechlorid angreift, um schließlich die Peroxosäure zu bilden.



**Reaktionsschema 4.4.1:** Katalytische Rolle des Wassers für die Reaktion zwischen Nitrobenzoylchlorid und Natriumperoxid nach Vilkas (Vilkas 1959)

Der in Vilkas Experimenten gefundene Zusammenhang zwischen der Ausbeute an gebildeter Peroxosäure und deren Säurestärke ist gut zu verstehen, wenn man annimmt, daß der wichtigste Schritt bei der Bildung der Peroxosäure der nucleophile Angriff des Wasserstoffperoxidanions an das Carbonylkohlenstoffatom des Säurechlorids ist.

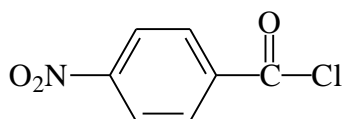


**Abb. 4.4.1:** Nucleophiler Angriff des Wasserstoffperoxidanions an das Carbonylkohlenstoffatom des Säurechlorids nach Vilkas (Vilkas 1959)

Dieser Angriff sollte um so schneller erfolgen, je größer der positive Charakter des Kohlenstoffs der Carbonylgruppe ist, je größer also der elektronenziehende Effekt des Restes R ist.

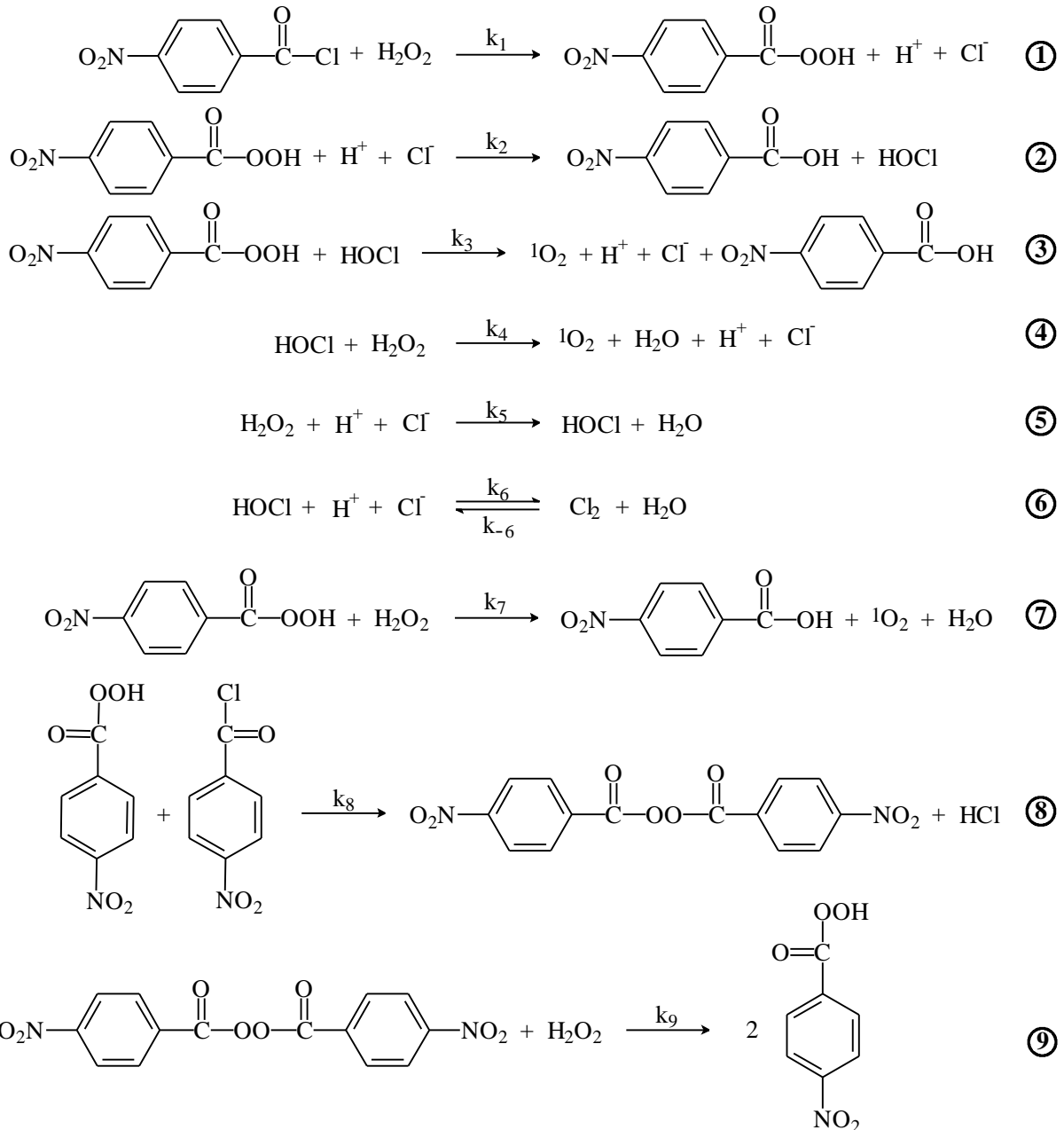
Bei den hier untersuchten Säurechloriden handelte es sich um 4-Nitrobenzoylchlorid und 3-Chlorbenzoylchlorid. Die bei der Perhydrolyse gebildete 4-Nitroperoxobenzoesäure ist nach Swern etwa 5 bis 20 mal so reaktiv wie die Peroxobenzoesäure. Der Chlorsubstituent positioniert den Carbonylkohlenstoff der Säure nicht so stark wie die Nitrogruppe. 3-Chlorperoxobenzoesäure ist nur etwas reaktiver als die Peroxobenzoesäure (Swern 1970).

#### 4.4.1 Perhydrolyse von 4-Nitrobenzoylchlorid in THF



4-Nitrobenzoylchlorid (NBC)

Bei der Perhydrolyse des 4-Nitrobenzoylchlorids entstehen im ersten Schritt durch den nucleophilen Angriff des Wasserstoffperoxids an das Carbonylkohlenstoffatom die 4-Nitroperoxobenzoesäure und  $\text{H}^+$  und  $\text{Cl}^-$ -Ionen. Die sich bildende 4-Nitroperoxobenzoesäure hat nun mehrere Möglichkeiten sich weiter umzusetzen, wie man in dem Reaktionsschema 4.4.2 sieht.



**Reaktionsschema 4.4.2:** Postulierter Reaktionsmechanismus für die Perhydrolyse des 4-Nitrobenzoylchlorids

Zum einen kann die 4-Nitroperoxobenzoesäure nach Reaktion 2 in Gegenwart von Wasserstoffionen die Chloridionen zur Hypochlorigen Säure oxidieren. Diese kann nun entweder mit der 4-Nitroperoxobenzoesäure (Reaktion 3) oder mit Wasserstoffperoxid (Reaktion 4) unter Freisetzung von Singulett-Sauerstoff reagieren. Bei beiden Reaktionen kommt es zur Bildung der  $\text{H}^+$ - und  $\text{Cl}^-$ -Ionen. Da diese Ionen in der Gesamtreaktion nicht verbraucht werden, handelt es sich hierbei um Katalysatoren.

Die Hypochlorige Säure bildet in Gegenwart der Chlorid- und Wasserstoffionen ein Gleichgewicht aus (Reaktion 6). Dieses Gleichgewicht liegt auf der Seite des Chlors und stellt sich sehr schnell ein. Der  $K_S$ -Wert der Hypochlorigen Säure ist bei 25 °C  $K_S = 2,90 \cdot 10^{-8}$  (Holleman 1985).

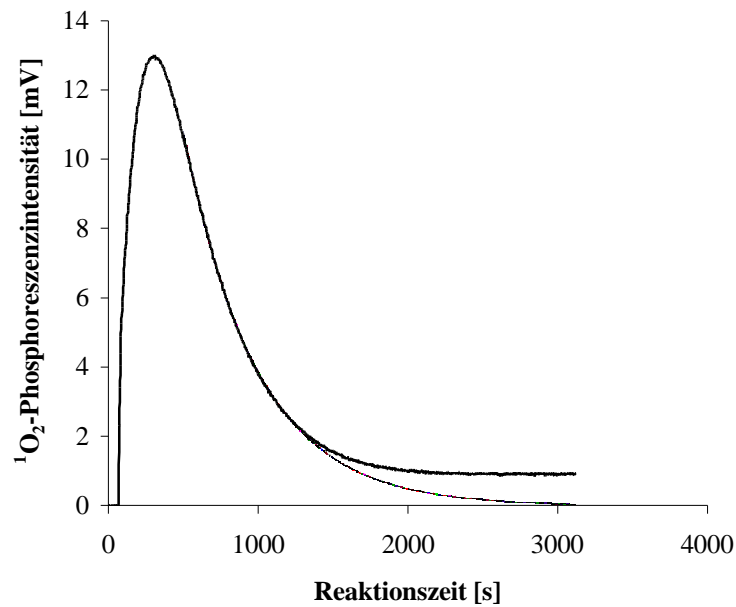
Die Reaktion 5 des Reaktionsschemas 4.4.2, in der Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel fungiert, wurde bereits detailliert untersucht (Bender 2000, Curci 1992). Da jedoch die Oxidationskraft der gebildeten Peroxosäure deutlich größer ist als die von Wasserstoffperoxid, dürfte die Reaktion 5 im Vergleich zur Reaktion 2 am Anfang der Umsetzung keine Rolle spielen. Das konstante Signal ab ca. 2000 s in der in Abbildung 4.4.2 gezeigten Kurve kann aber auf eben diese Reaktion zurückgeführt werden.

Die Reaktion 7, bei der die intermediär gebildete 4-Nitroperoxobenzoessäure mit einem Molekül Wasserstoffperoxid zur Muttersäure 4-Nitrobenzoessäure, Singulett-Sauerstoff und Wasser reagiert, wird in wäßriger, saurer Lösung nicht ablaufen. In wäßriger Lösung reagiert nach heutiger Kenntnis nur das Peroxosäureanion mit Wasserstoffperoxid. In organischen Lösungsmitteln allerdings kann diese Reaktion a priori nicht ausgeschlossen werden.

Die bimolekulare, heterolytische Zerfallsreaktion hingegen dürfte in THF keine Rolle spielen, da hier insbesondere in saurer THF-Lösung sicherlich die Konzentration an Peroxosäureanion vernachlässigbar klein ist.

Eine Nebenreaktion, die bei der Perhydrolyse von 4-Nitrobenzoylchlorid auftreten könnte, ist die Bildung des Di-(4-Nitrobenzoyl-)peroxids aus einem Molekül Peroxosäure und einem Molekül Ausgangssubstanz nach Reaktion 8. Allerdings kann durch die Perhydrolyse dieser Verbindung, wie in Gleichung 9 gezeigt, die Peroxosäure zurückgewonnen werden.

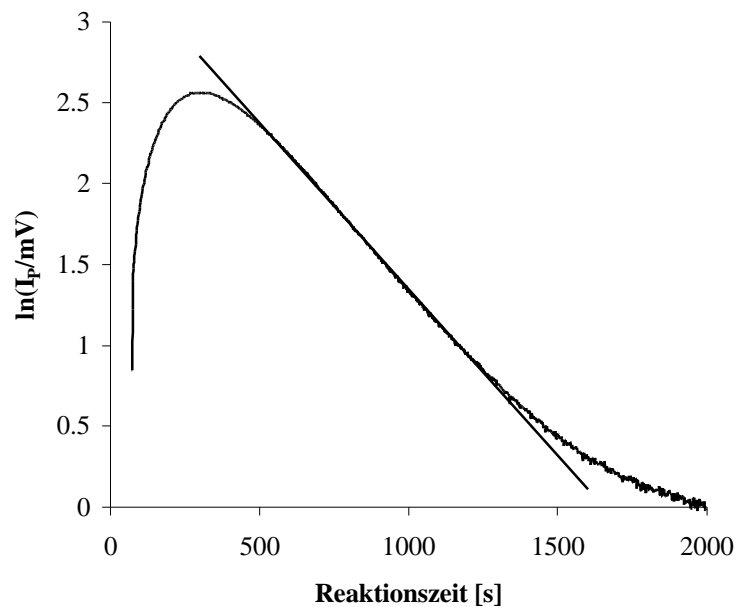
Die Perhydrolyse von Säurechloriden gestaltet sich also äußerst komplex. Um so mehr überrascht es, daß die Perhydrolyse zu  $^1\text{O}_2$ -Phosphoreszenzkurven führt, deren Habitus in den ersten 1500-2000 s mit einer Folge zweier Reaktionen erster beziehungsweise pseudo-erster Ordnung vereinbar sind. Die Abbildung 4.4.2 zeigt die Kurve, die für eine  $2.5 \cdot 10^{-2}$  molare 4-Nitrobenzoylchloridlösung in Gegenwart eines 20fachen Überschusses an Wasserstoffperoxid beobachtet wird. Wie ersichtlich kommt es in diesem Fall nach einer Induktionsperiode von 69 s zu einem raschen Signalanstieg. Bei 340 s ist das Maximum erreicht. Danach fällt die Kurve wieder ab. Die Abnahme erfolgt, wie aus Abbildung 4.4.3 hervorgeht, exponentiell. Das ab ca. 2000 s beobachtete Signal kann wieder der in saurer Lösung stattfindenden Chloridionen-katalysierten Zerfallsreaktion von Wasserstoffperoxid (Reaktion 4, 5 und 6) zugeordnet werden.



**Abb. 4.4.2:**  $^1\text{O}_2$ -Phosphoreszenzintensität  $I_p$  als Funktion von der Zeit  $t$  für die Reaktion zwischen 4-Nitrobenzoylchlorid (NBC) und Wasserstoffperoxid in THF

[NBC] = 0,025 mol/l;  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  = 0,5 mol/l; THF; T = 25 °C

..... extrapoliertes Phosphoreszenz-Zeit-Signal der "Hauptreaktion" ohne "Chloridsignal"



**Abb. 4.4.3:** Auftragung von  $\ln(I_p/\text{mV})$  über die Zeit  $t$  für die Kurve aus Abbildung 4.4.2.

[NBC] = 0,025 mol/l;  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  = 0,5 mol/l; THF; T = 25 °C



Die Tatsache, daß zwischen ca. 2000 bis 3200 s ein konstantes  $^1\text{O}_2$ -Phosphoreszenzsignal beobachtet wird, zeigt an, daß in diesem Zeitbereich die Bildungsgeschwindigkeit der Hypochlorigen Säure (Reaktion 5) gleich der Zerfallsgeschwindigkeit der Hypochlorigen Säure (Reaktion 4) ist. Für den stationären Zustand gelten folgende Beziehungen:

$$\frac{d[\text{HOCl}]}{dt}_{\text{Bildung}} = k_5 \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{Cl}^-] \cdot [\text{H}_2\text{O}_2] = \frac{d[\text{HOCl}]}{dt}_{\text{Zerfall}} \quad \text{Gleichung 4.4.1}$$

mit

$$\frac{d[\text{HOCl}]}{dt}_{\text{Zerfall}} = k_4 \cdot [\text{HOCl}]_s \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]_s = \frac{d[{}^1\text{O}_2]}{dt}_{\text{Bildung}} \quad \text{Gleichung 4.4.2}$$

wobei der Index s die Konzentration der entsprechenden Substanz im stationären Gleichgewicht bezeichnet.

Mit Gleichung 2.1.10 (Seite 14) kann aus der ermittelten „konstanten“ Phosphoreszenzintensität die Bildungsgeschwindigkeit von Singulett-Sauerstoff ermittelt werden.

$$I_p = a \cdot k_p \cdot \tau_\Delta \cdot \frac{d[{}^1\text{O}_2]}{dt}_{\text{Bildung}} \quad \text{Gleichung 4.4.3}$$

Die Kenntnis der  $^1\text{O}_2$ -Bildungsgeschwindigkeit im stationären Gleichgewicht ermöglicht allerdings nicht die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten  $k_4$ , da keinerlei Kenntnisse über die Konzentration der Hypochlorigen Säure (HOCl) im stationären Zustand vorliegen. Es ist jedoch möglich, den Wert der Geschwindigkeitskonstanten  $k_5$  abzuschätzen. Dies wird möglich, wenn man annimmt, daß die Reaktion 1 des Reaktionsschemas 4.4.2 bei  $t = 2000$  s vollständig abgelaufen ist und für  $[\text{H}_2\text{O}_2] \approx [\text{H}_2\text{O}_2](0)$  und für  $[\text{H}^+] = [\text{Cl}^-] = [\text{NBC}](0)$  gilt.

Für die in Abbildung 4.4.2 wiedergegebene Messung kann aus der Höhe des Phosphoreszenzsignals zur Zeit  $t \geq 2000$  s mit  $I_p = 1,0$  mV und den Konstanten  $a = 1,0 \cdot 10^{11}$  mV $\cdot$ (mol/l) $^{-1}$  $\cdot$ s,  $k_p = 0,45$  s $^{-1}$  und  $\tau_\Delta = 16,2 \cdot 10^{-6}$  s ein Wert von

$$k_5 = (4,4 \pm 0,6) \cdot 10^{-3} \text{ (mol/l)}^{-2} \cdot \text{s}$$

berechnet werden. Dieser Wert ist um den Faktor 6 kleiner als der Wert, der für die Perhydrolyse des Chlorameisensäure-4-nitrophenylesters von Bender in THF ermittelt wurde. Wie jedoch von Bender gezeigt wurde, hängt  $k_5$  sehr stark vom Lösungsmittel ab. So wurde von Bender in wäßriger Lösung bei einer Temperatur von 20 °C ein Wert von  $k_5 = (1,5 \pm 0,1) \cdot 10^{-6}$  (mol/l) $^{-2} \cdot$ s $^{-1}$  ermittelt, das heißt ein Wert, der mehr als 4 Zehnerpotenzen kleiner ist.

Berücksichtigt man, daß bei den eigenen Messungen eine größere Konzentration an Wasser in der Lösung vorhanden war, so kann die Differenz zwischen dem Wert von Bender und dem eigenen Wert  $k_5$  plausibel erklärt werden (Bender 2000 b).

Die aus dem Kurvenverlauf der Abbildung 4.4.2 ermittelten Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung für die schnellere und die langsamere Folgereaktion haben folgende Werte:

$$k_s'(\text{NBC}) = (4,6 \pm 1,2) \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{\text{la}}'(\text{NBC}) = (2,1 \pm 0,6) \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

Für die langsamere Reaktion berechnet sich damit eine Halbwertsdauer von

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{2,1} \cdot 10^3 \text{ s} = 330 \text{ s}.$$

Die langsamere Reaktion verläuft demzufolge im Zeitbereich von 500 bis 1400 s über ca. 2,7 Halbwertszeiten nach pseudo-erster Ordnung ab.

Zur Klärung der Frage, welche der im Reaktionsschema 4.4.2 aufgeführten Reaktionen den beiden Reaktionen zugeordnet werden können, die den Kurvenverlauf bis ca. 2000 s bestimmen, wurde zunächst die durch die Hauptreaktion freigesetzte Singulett-Sauerstoffmenge ermittelt. Hierfür wurde die Fläche unter der extrapolierten Kurve eingesetzt. Es ist zwar anzunehmen, daß durch diese Methode ein gewisser Anteil des Singulett-Sauerstoffs ebenfalls erfaßt wird, der durch die Chloridionen katalysierte Zersetzung des Wasserstoffperoxids verursacht wird, daß aber dieser Fehler nicht sehr ins Gewicht fallen dürfte, da diese Nebenreaktion vergleichsweise langsam abläuft.

Aus der extrapolierten Phosphoreszenz-Zeit-Kurve in Abbildung 4.4.2 wurde eine Fläche von

$$F = \int_{69 \text{ s}}^{3000 \text{ s}} I_p(t) dt = (10,000 \pm 0,450) \text{ V} \cdot \text{s}$$

ermittelt. Unter Verwendung von  $a = 1,0 \cdot 10^8 \text{ V} \cdot (\text{mol/l})^{-1} \cdot \text{s}$ ,  $k_p = 0,45 \text{ s}$  und  $\tau_{\Delta}^{\#} = 16,2 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  kann eine Singulett-Sauerstoffkonzentration von

$$[{}^1\text{O}_2] = 1,38 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$$

und von

$$\ddot{a}q = 0,55 \pm 0,04$$

Äquivalenten berechnet werden. Wie ein Vergleich mit der eingesetzten 4-Nitrobenzoylchloridkonzentration von  $[\text{NBC}] = 0,025 \text{ mol/l}$  zeigt, entspricht die ermittelte Singulett-Sauerstoffmenge innerhalb der Fehlergrenze in etwa der Hälfte des eingesetzten 4-Nitrobenzoylchlorids. Hieraus folgt, daß in der Zeit von  $t = 0 \text{ s}$  bis ca. 1500 s nur ein Wasserstoffperoxidmolekül an

---

<sup>#</sup> Die Lebensdauer wurde mit Hilfe der Angaben aus Kapitel 3.5 berechnet.

der Umsetzung mit 4-Nitrobenzoylchlorid beteiligt ist. Demzufolge spielt die Reaktion 7 des Reaktionsschemas 4.4.2, wie erwartet keine Rolle und auch der Beitrag der Reaktion 4 und 5 dürfte in der Zeit bis ca. 1500 s vernachlässigt werden können.

Für die Singulett-Sauerstoffbildung in den ersten 1500 s kommen also hauptsächlich die Reaktionen 1 bis 3 in Betracht, wobei davon auszugehen ist, daß das Gleichgewicht 6, das sich zumindest in Wasser sehr schnell einstellt (Livingston 1925), beteiligt ist.

Wenn diese Vorstellung richtig ist, dann sollte es sich bei den beiden Reaktionen pseudo-erster Ordnung, die hier zur Singulett-Sauerstoffbildung führen, um die Reaktionen 1 und 2 des Reaktionsschemas 4.4.2 handeln. Dies würde voraussetzen, daß die Reaktion 3 wesentlich schneller als die Reaktion 2 erfolgt. Nach den Beobachtungen für die Chloridionen katalysierte Zerfallsreaktion von Wasserstoffperoxid in Wasser ist dies auch zu erwarten. In wäßriger Lösung ist die Reaktion 4 wesentlich schneller als die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion 5 mit  $k_4 = 8,5 \cdot 10^5 \text{ (mol/l)}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  und  $k_5 = 1,1 \cdot 10^{-4} \text{ (mol/l)}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  (Livingston 1925). Entsprechend Reaktionsschema 4.4.2 ist davon auszugehen, daß die Geschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung der Reaktion 1

$$k_1'(\text{NBC}) = k_1(\text{NBC}) \cdot [\text{H}_2\text{O}_2] \quad \text{Gleichung 4.4.4}$$

von der Wasserstoffperoxidkonzentration abhängt und die Geschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung der Reaktion 2

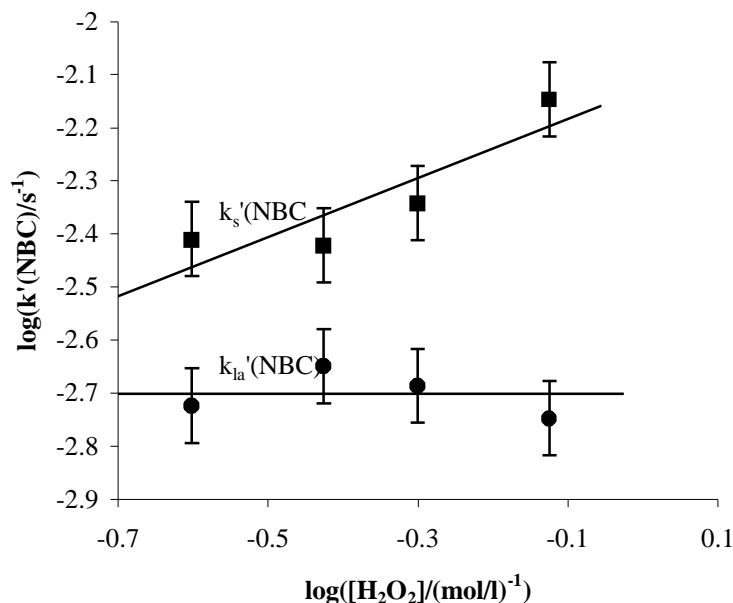
$$k_2'(\text{NBC}) = k_2(\text{NBC}) \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{Cl}^-] \quad \text{Gleichung 4.4.5}$$

unabhängig von der Wasserstoffperoxidkonzentration ist.

Zur Klärung dieser Frage wurde die Reaktion zwischen 4-Nitrobenzoylchlorid (NBC) und Wasserstoffperoxid bei konstanter 4-Nitrobenzoylchloridkonzentration in Abhängigkeit der Wasserstoffperoxidkonzentration gemessen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.4.4 wiedergegeben. Wie ersichtlich, hängt die langsamere Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{la}}'(\text{NBC})$  nicht von der Wasserstoffperoxidkonzentration ab. Hiernach sollte  $k_{\text{la}}'(\text{NBC})$  mit  $k_2'(\text{NBC})$  identisch sein. Die schnellere Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{s}}'(\text{NBC})$  hingegen hängt von der Wasserstoffperoxidkonzentration ab. Dies spricht dafür, daß  $k_{\text{s}}'(\text{NBC})$  mit  $k_1'(\text{NBC})$  identisch ist, das heißt, daß die Reaktion 1 schneller abläuft als die Reaktion 2. Aus der doppellogarithmischen Auftragung von  $k_{\text{s}}'(\text{NBC})$  über der Wasserstoffperoxidkonzentration ergibt sich für  $k_{\text{s}}'(\text{NBC})$  allerdings die Beziehung

$$k_{\text{s}}'(\text{NBC}) = k_1(\text{NBC}) \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]^{(0,6 \pm 0,4)}, \quad \text{Gleichung 4.4.6}$$

das heißt auch bei Berücksichtigung der Fehlergrenzen in  $k_{\text{s}}'(\text{NBC})$  ergibt sich keine eindeutige, direkte Proportionalität zwischen  $k_{\text{s}}'(\text{NBC})$  und der Wasserstoffperoxidkonzentration.



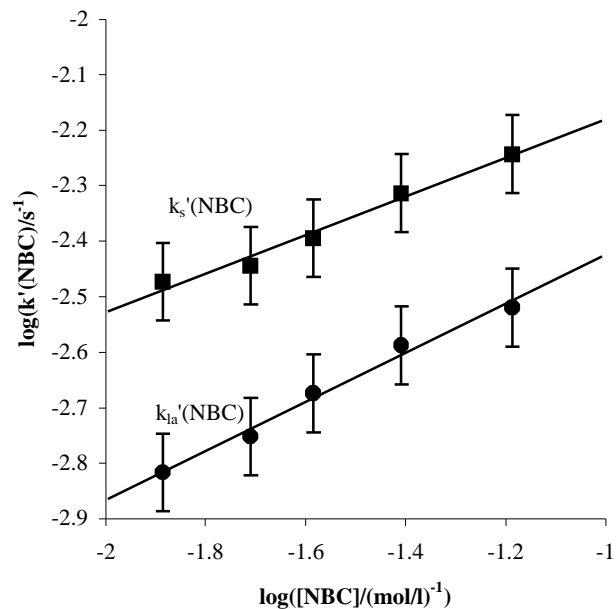
**Abb. 4.4.4:** Doppellogarithmische Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung  $k'(NBC)$  über der Wasserstoffperoxidkonzentration  $[H_2O_2](0)$  für das System 4-Nitrobenzoylchlorid (NBC) / Wasserstoffperoxid  
 $[NBC] = 0,025 \text{ mol/l}$ ;  $0,25 \text{ mol/l} \leq [H_2O_2] \leq 0,75 \text{ mol/l}$ ; THF;  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  (Meßwerte in Tabelle 7.5.8 Seite 233)

Darüber hinaus wurde die Reaktion zwischen 4-Nitrobenzoylchlorid (NBC) und Wasserstoffperoxid für eine konstante Wasserstoffperoxidkonzentration in Abhängigkeit der 4-Nitrobenzoylchloridkonzentration gemessen. Die Ergebnisse sind in der Abbildung 4.4.5 wiedergegeben.

Wie aus Abbildung 4.4.5 hervorgeht, wird zwar beobachtet, daß  $k'_{la}(NBC)$  mit zunehmender 4-Nitrobenzoylchloridkonzentration zunimmt, die beobachtete Zunahme von  $k'_{la}$  ist aber auch bei Berücksichtigung der Fehler in der langsameren Geschwindigkeitskonstanten  $k'_{la}(NBC)$  nicht direkt proportional der 4-Nitrobenzoylchloridkonzentration  $[NBC]$ . Für die Abhängigkeit von  $k'_{la}(NBC)$  von der 4-Nitrobenzoylchloridkonzentration gilt:

$$k'_{la}(NBC) \sim [NBC]^{0,4} \quad \text{Gleichung 4.4.8}$$

Überraschender Weise wird aber auch für die schnellere Geschwindigkeitskonstante  $k'_s(NBC)$  eine Zunahme mit zunehmender 4-Nitrobenzoylchloridkonzentration beobachtet. Dieses Ergebnis ist mit den bisher gemachten Annahmen nicht vereinbar.

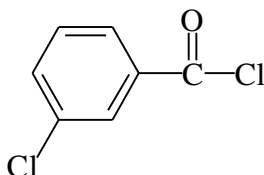


**Abb. 4.4.5:** Doppellogarithmische Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung  $k'(\text{NBC})$  über der 4-Nitrobenzoylchloridkonzentration  $[\text{NBC}](0)$  für das System 4-Nitrobenzoylchlorid (NBC) / Wasserstoffperoxid  
 $0,013 \text{ mol/l} \leq [\text{NBC}] \leq 0,065 \text{ mol/l}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,39 \text{ mol/l}$ ; THF;  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  (Meßwerte in Tabelle 7.5.8 Seite 233)

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Ergebnisse der durchgeführten Untersuchungen keine eindeutige Klärung des Reaktionsmechanismus der Perhydrolyse von 4-Nitrobenzoylchlorid erlauben. Es kann aber als sehr wahrscheinlich angesehen werden, daß die im Zeitbereich von  $t = 69 \text{ s}$  bis  $t \approx 15000 \text{ s}$  freigesetzte Singulett-Sauerstoffmenge vorwiegend auf die Reaktionen 1 bis 3 des Reaktionsschemas 4.4.2 zurückzuführen ist.

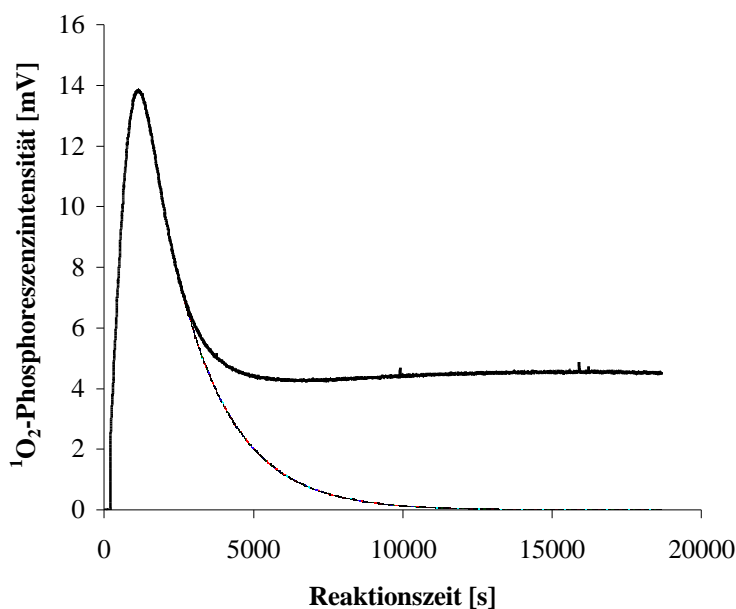
Die intermediär gebildete 4-Nitroperoxobenzoesäure sollte im Vergleich zu Wasserstoffperoxid aufgrund ihrer höheren Oxidationswirkung deutlich schneller als Wasserstoffperoxid mit den  $\text{H}^+$ -Ionen und den  $\text{Cl}^-$ -Ionen unter Bildung der Hypochlorigen Säure (HOCl) und darüber hinaus auch deutlich schneller als Wasserstoffperoxid mit der Hypochlorigen Säure (HOCl) unter Freisetzung von Singulett-Sauerstoff reagieren.

#### 4.4.2 Perhydrolyse von 3-Chlorbenzoylchlorid in THF



3-Chlorbenzoylchlorid (CBC)

Die Perhydrolyse von 3-Chlorbenzoylchlorid in THF wurde ebenfalls etwas näher untersucht. Für eine Lösung mit  $[\text{CBC}] = 0,05 \text{ mol/l}$  und  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,5 \text{ mol/l}$  wurde das in Abbildung 4.4.6 gezeigte  $^1\text{O}_2$ -Phosphoreszenz-Zeit-Signal detektiert. Auf den ersten Blick scheint die Perhydrolyse des 3-Chlorbenzoylchlorids (CBC) in ähnlicher Weise abzulaufen wie die von 4-Nitrobenzoylchlorid (NBC).



**Abb. 4.4.6:**  $^1\text{O}_2$ -Phosphoreszenzintensität  $I_p$  als Funktion von der Zeit  $t$  für die Reaktion zwischen 3-Chlorbenzoylchlorid (CBC) und Wasserstoffperoxid in THF

$[\text{CBC}] = 0,05 \text{ mol/l}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,5 \text{ mol/l}$ ; THF;  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

..... extrapoliertes Phosphoreszenz-Zeit-Signal der "Hauptreaktion" ohne "Chloridsignal"

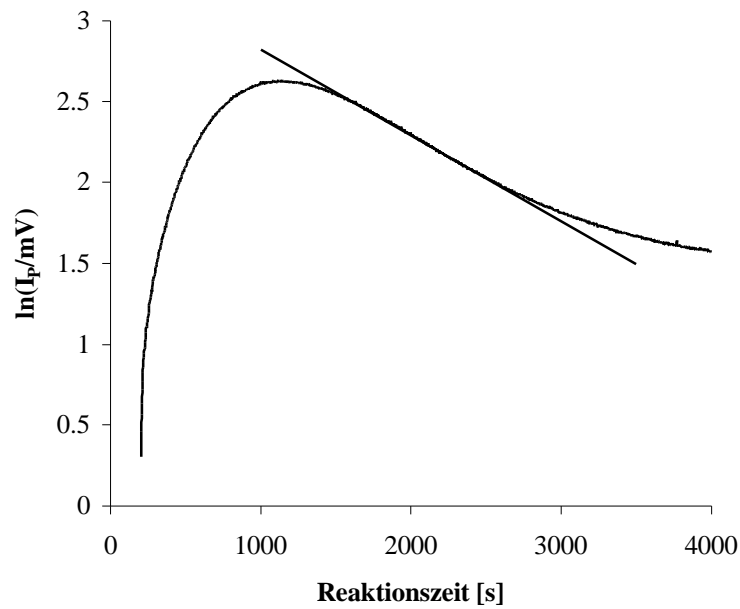
Wie aus Abbildung 4.4.6 zu entnehmen ist, erfolgt der steile Anstieg der  $^1\text{O}_2$ -Phosphoreszenzintensität ( $I_p$ ) wie bei der Perhydrolyse des 4-Nitrobenzoylchlorids (NBC) erst nach einer Induktionsperiode. Da ein Chlorsubstituent in meta-Stellung auf das Carbonylkohlenstoffatom weniger stark positivierend wirkt als eine Nitrogruppe in para-Stellung, sollte die Perhydrolyse von 3-Chlorbenzoylchlorid (CBC) zur 3-Chlorperoxobenzoesäure langsamer erfol-

gen als die Perhydrolyse von 4-Nitrobenzoylchlorid (NBC) zur 4-Nitroperoxobenzoesäure. Damit im Einklang steht das Ergebnis, daß die Induktionsperiode mit  $t = 259$  s länger ist als die Induktionsperiode mit  $t = 69$  s, die für eine 4-Nitrobenzoylchloridlösung mit  $[\text{NBC}] = 0,025$  mol/l und  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,5$  mol/l beobachtet wird.

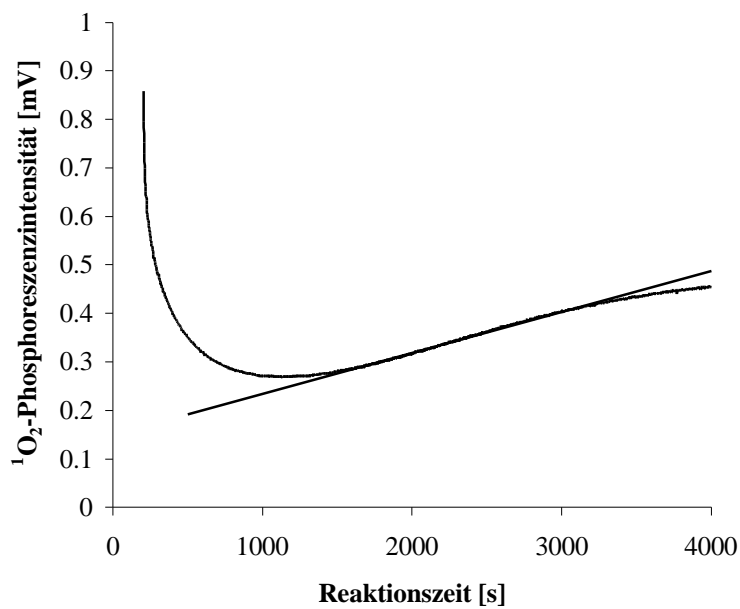
Erwartungsgemäß tritt auch bei der Perhydrolyse des 3-Chlorbenzoylchlorids (CBC) nach einiger Zeit – in Abbildung 4.4.6 nach ca. 5000 s – das „Chloridsignal“ auf. Dieses Signal ist im vorliegenden Beispiel um den Faktor 4 intensiver als dasjenige, das in Abbildung 4.4.2 für die Perhydrolyse von 4-Nitrobenzoylchlorid wiedergegeben ist. Dieses Ergebnis wird auch erwartet, da die Bildungsgeschwindigkeit von Singulett-Sauerstoff im stationären Zustand der  $\text{Cl}^-$ -Ionen katalysierten Zersetzung von Wasserstoffperoxid und damit der  $^1\text{O}_2$ -Phosphoreszenzintensität  $I_P(t)$  für gegebene Wasserstoffperoxidkonzentrationen direkt proportional der  $\text{H}^+$ -Ionen-Konzentration und der  $\text{Cl}^-$ -Ionen-Konzentration ist (siehe hierzu Gleichung 4.4.1 auf Seite 187). Im Fall von 4-Nitrobenzoylchlorid (NBC) wurde eine Konzentration von  $[\text{NBC}] = 0,025$  mol/l eingesetzt und im vorliegenden Beispiel eine 3-Chlorbenzoylchloridkonzentration von  $[\text{CBC}] = 0,5$  mol/l, das heißt im Fall des 3-Chlorbenzoylchlorids (CBC) ist das Produkt  $[\text{H}^+]\cdot[\text{Cl}^-]$  nach vollständigem Umsatz von 3-Chlorbenzoylchlorid (CBC) um den Faktor 4 größer als im Fall des 4-Nitrobenzoylchlorids (NBC). Nicht plausibel erklärt werden kann allerdings die Beobachtung, daß das „Chloridsignal“ ab  $t \geq 5500$  s noch ein wenig ansteigt.

In den folgenden zwei Punkten unterscheiden sich die Perhydrolyse von 3-Chlorbenzoylchlorid (CBC) und von 4-Nitrobenzoylchlorid (NBC) deutlich voneinander:

1. Während sich bei der Perhydrolyse von 4-Nitrobenzoylchlorid (NBC) die  $^1\text{O}_2$ -Phosphoreszenzintensitätsabnahme nach Durchschreiten des Maximums bis zum Chloridsignal in eindeutiger Weise nur durch eine Reaktion erster- beziehungsweise pseudo-erster Ordnung beschreiben läßt, gilt dies für die Perhydrolyse von 3-Chlorbenzoylchlorid (CBC) nicht mehr.



**Abb. 4.4.7:** Auftragung von  $\ln(I_p/mV)$  über die Zeit  $t$  für die Kurve aus Abbildung 4.4.6  
[CBC] = 0,05 mol/l; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 0,5 mol/l; THF; T = 25 °C



**Abb. 4.4.8:** Auftragung von  $(I_p/mV)^{-1/2}$  über die Zeit  $t$  für die Kurve aus Abbildung 4.4.6  
[CBC] = 0,05 mol/l; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 0,5 mol/l; THF; T = 25 °C



Wie die Abbildung 4.4.7 und die Abbildung 4.4.8 zeigen, wird für die  $^1\text{O}_2$ -Phosphoreszenzabnahme zwischen dem  $I_p(t)$ -Maximum und dem Chloridsignal sowohl für die Auftragung von  $\ln(I_p/mV)$  über der Reaktionszeit  $t$  als auch für die Auftragung von  $(I_p/mV)^{1/2}$  über der Reaktionszeit  $t$  eine Gerade gefunden. Das wird für alle untersuchten Lösungen mit  $0,025 \text{ mol/l} \leq [\text{CBC}] \leq 0,075 \text{ mol/l}$  und jeweils deutlichem Überschuß an Wasserstoffperoxid beobachtet. Man kann also im Fall der Perhydrolyse von 3-Chlorbenzoylchlorid (CBC) nicht mehr eindeutig unterscheiden, ob die Reaktion, die für die  $^1\text{O}_2$ -Phosphoreszenzabnahme zwischen dem  $I_p(t)$ -Maximum und dem „Chloridsignal“ verantwortlich ist, nach pseudo-erster Ordnung oder nach einer Reaktion zweiter Ordnung abläuft.

2. Für die Perhydrolyse von 4-Nitrobenzoylchlorid wurde nur in einem einzigen Fall für die Singulett-Sauerstoffkonzentration, die aus der Fläche der extrapolierten Phosphoreszenz-Zeit-Kurven (siehe Abbildung 4.4.2) berechnet wird, ein Wert ermittelt, der die 0,5 Äquivalente bezogen auf die eingesetzte 4-Nitrobenzoylchloridkonzentration deutlich überschritt. Im Gegensatz dazu werden für die Perhydrolyse von 3-Chlorbenzoylchlorid aus den Flächen der extrapolierten Phosphoreszenz-Zeit-Kurven Singulett-Sauerstoff-Äquivalentwerte im Bereich von 0,8 bis 1,5 gefunden. Für die Fläche unter der extrapolierten Kurve in Abbildung 4.4.6 wurde ein Wert von

$$F = \int_{259 \text{ s}}^{12000 \text{ s}} I_p(t) dt = (38,409 \pm 1,536) \text{ V} \cdot \text{s}$$

bestimmt. Hieraus berechnet sich mit  $a = 1,0 \cdot 10^8 \text{ V} \cdot \text{s} \cdot (\text{mol/l})^{-1}$ ,  $k_p = 0,45 \text{ s}^{-1}$  und  $\tau_{\Delta}^{\#} = 15,7 \cdot 10^{-6} \text{ s}$  für die Singulett-Sauerstoffkonzentration ein Wert von

$$[^1\text{O}_2] = \frac{F}{a \cdot k_p \cdot \tau_{\Delta}} = (5,44 \pm 0,24) \cdot 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

Dies entspricht  $\text{äq} = (1,09 \pm 0,05)$  Äquivalenten.

Berechnet man die Fläche unter der in Abbildung 4.4.6 gezeigten Phosphoreszenz-Zeit-Kurve zwischen  $t = 259 \text{ s}$  und  $t = 5000 \text{ s}$ , das heißt bis zu der Zeit, bei der der Übergang in das „konstante Chloridsignal“ beginnt, dann ergibt sich eine Fläche von  $F = (27,490 \pm 1,100) \text{ V} \cdot \text{s}$  und für die Singulett-Sauerstoffkonzentration ein Wert von  $[^1\text{O}_2] = (3,89 \pm 0,16) \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$  und damit ein Äquivalentwert von  $\text{äq} = (0,77 \pm 0,03)$ .

Für eine Lösung mit einer 3-Chlorbenzoylchloridkonzentration von  $[\text{CBC}] = 0,025 \text{ mol/l}$  und einer Wasserstoffperoxidkonzentration von  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,5 \text{ mol/l}$  wurde für die Singulett-Sauerstoffkonzentration – berechnet aus der Fläche unterhalb der extrapolierten Phosphoreszenz-Zeit-Kurve – ein Wert von  $3,02 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$  ermittelt. Das entspricht ca. 1,21 Äquivalenten. Im Vergleich dazu wurde bei gleich großen Konzentrationen der Edukte für 4-Nitrobenzoylchlorid

<sup>#</sup> Die Lebensdauer wurde mit Hilfe der Angaben aus Kapitel 3.5 berechnet.

rid (NBC) eine Singuletttsauerstoffkonzentration von  $[^1\text{O}_2] = 1,38 \cdot 10^{-2}$  mol/l (dies entspricht 0,55 Äquivalenten) bestimmt.

Wie aus der Tabelle 4.4.1 hervorgeht, nimmt die freigesetzte Singuletttsauerstoffmenge – jeweils berechnet aus der Fläche unter der extrapolierten Phosphoreszenz-Zeit-Kurve – für eine gegebene 3-Chlorbenzoylchloridkonzentration mit steigender Wasserstoffperoxidkonzentration zu. Weiterhin gilt, daß für einen gegebenen Überschuß an Wasserstoffperoxid die Äquivalente des freigesetzten Singuletttsauerstoff mit abnehmender 3-Chlorbenzoylchloridkonzentration zunehmen.

[CBC] mol/l	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] mol/l	Induktionszeit s	Fläche <sup>a)</sup> V·s	$\tau_{\Delta}$ <sup>b)</sup> s	[ <sup>1</sup> O <sub>2</sub> ] mol/l	Äquivalente
0,025	0,375	325	14,471	$17,1 \cdot 10^{-6}$	$1,88 \cdot 10^{-2}$	0,75
0,025	0,50	298	22,005	$16,2 \cdot 10^{-6}$	$3,02 \cdot 10^{-2}$	1,21
0,025	0,75	242	28,857	$14,7 \cdot 10^{-6}$	$4,37 \cdot 10^{-2}$	1,75
0,05	0,50	259	38,409	$15,7 \cdot 10^{-6}$	$5,45 \cdot 10^{-2}$	1,09
0,05	0,75	174	42,670	$14,7 \cdot 10^{-6}$	$6,45 \cdot 10^{-2}$	1,29
0,05	1,00	155	48,000	$13,4 \cdot 10^{-6}$	$7,95 \cdot 10^{-2}$	1,59

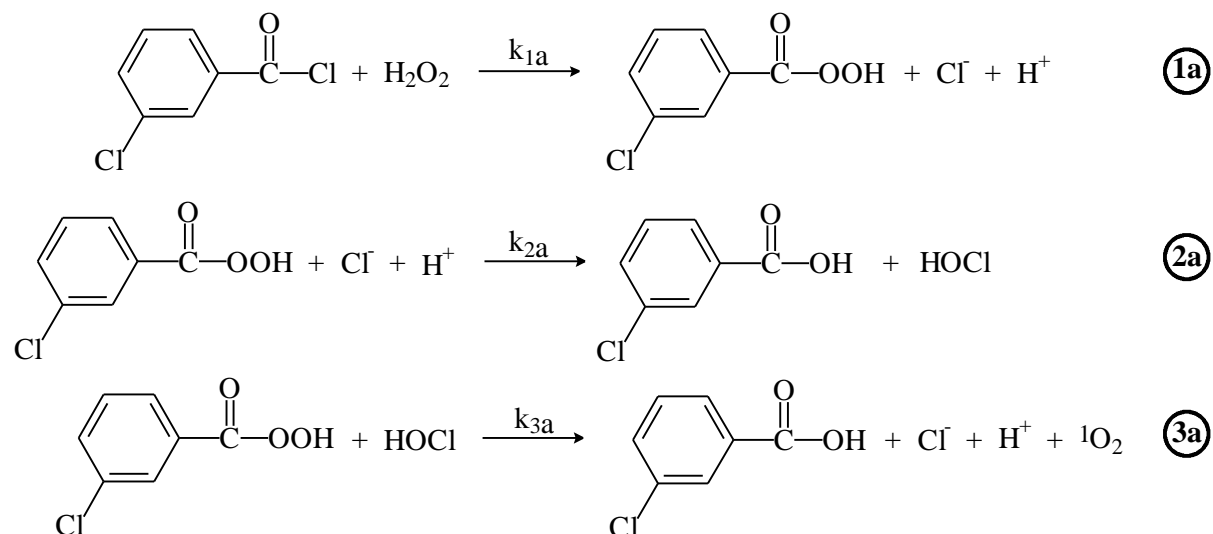
**Tabelle 4.4.1:** Induktionszeit, Fläche, Singuletttsauerstoffkonzentration und Äquivalente für die Perhydrolyse des 3-Chlorbenzoylchlorids (CBC) bei unterschiedlichen 3-Chlorbenzoylchlorid- und Wasserstoffperoxidkonzentrationen, berechnet aus den extrapolierten Phosphoreszenz-Zeit-Kurven (siehe hierzu zum Beispiel Abbildung 4.4.6).

<sup>a)</sup> Der Fehler der Flächenbestimmung beträgt etwa 4 %

<sup>b)</sup> Die jeweilige Lebensdauer wurde wie in Kapitel 3.5 beschrieben berechnet. Berücksichtigt wurde dabei nur die Lebensdauer von THF und Wasser. Da bei dieser Berechnung die jeweils eingesetzten Volumina eine Rolle spielen, das Gesamtvolumen immer 2 ml betrug und es sich bei dem 3-Chlorbenzoylchlorid ebenfalls um eine Flüssigkeit handelt, kommt es bei der Wasserstoffperoxidkonzentration von  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,50$  mol/l zu zwei verschiedenen Lebensdauern.

Aus diesen Werten läßt sich ableiten, daß bei der Perhydrolyse von 3-Chlorbenzoylchlorid in dem Zeitraum ab der Induktionsperiode und der Zeit, an der der Übergang zum „Chloridsignal“ stattfindet, nicht nur ein Wasserstoffperoxid-Molekül pro 3-Chlorbenzoylchlorid-Molekül involviert ist, wie im Fall der Perhydrolyse von 4-Nitrobenzoylchlorid.

Im Fall der Perhydrolyse von 3-Chlorbenzoylchlorid wird die freigesetzte Singuletttsauerstoffmenge offensichtlich nicht mehr wie im Fall von 4-Nitrobenzoylchlorid durch die folgenden Reaktionen 1a bis 3a bestimmt.

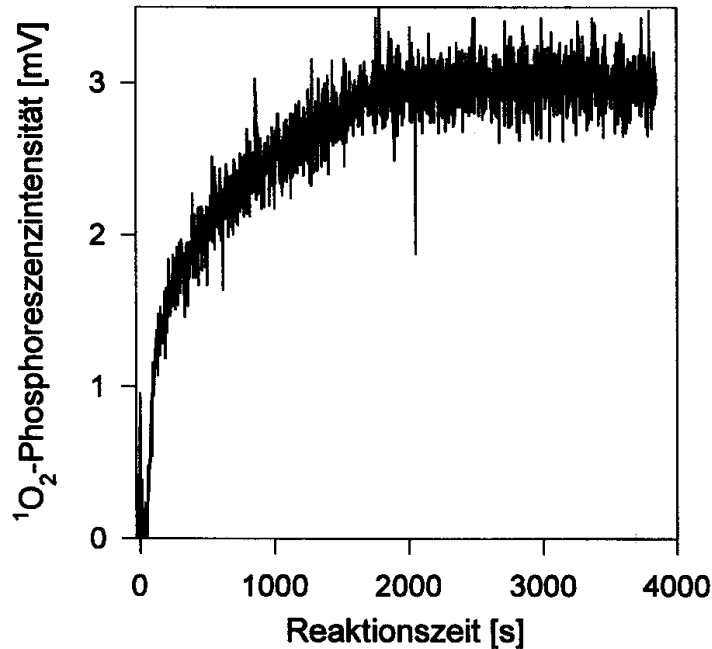


**Reaktionsschema 4.4.3:** Reaktionsmechanismus für die Perhydrolyse des 3-Chlorbenzoylchlorids analog zur Perhydrolyse des 4-Nitrobenzoylchlorids, der in der Form vermutlich nicht abläuft.

Die Tatsache, daß die Oxidationswirkung der 3-Chlorperoxobenzoesäure geringer ist als die der 4-Nitroperoxobenzoesäure führt offenbar dazu, daß die Reaktion 5 des Reaktionsschemas 4.4.2 auf Seite 184 mit der Reaktion 2a des Reaktionsschemas 4.4.3 konkurriert und, wenn Wasserstoffperoxid im großen Überschuß vorliegt, sogar die Reaktion 4 des Reaktionsschemas 4.4.2 mit zur Bildung von Singulett-Sauerstoff beiträgt. Die Reaktion 7 des Reaktionsschemas 4.4.2 dürfte wie im Fall der Perhydrolyse von 4-Nitrobenzoylchlorid (NBC) auch bei der Perhydrolyse von 3-Chlorbenzoylchlorid (CBC) keine Rolle spielen.

Um näheren Aufschluß über die Reaktionen 2a und 3a zu erhalten, wurden auch Versuche mit 3-Chlorperoxobenzoesäure (CPBS) in Gegenwart von Salzsäure durchgeführt. Diese Untersuchungen erlauben allerdings auch keine quantitative Erfassung der Geschwindigkeitskonstanten.

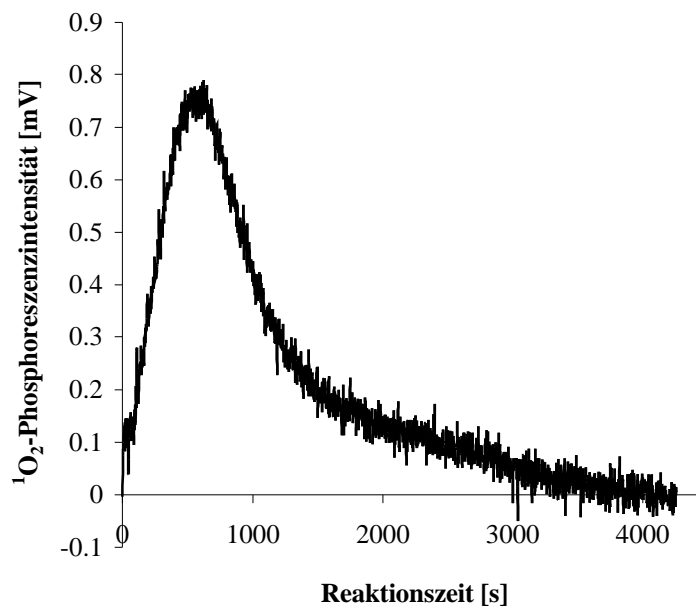
Wie von Bender gefunden wurde, wird, wie aus Abbildung 4.4.9 hervorgeht, in dem System Wasserstoffperoxid/HCl in THF mit  $[\text{HCl}] = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$  und  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/l}$  ein Singulett-Sauerstoffsignal beobachtet, das von  $t = 0 \text{ s}$  bis ca.  $t = 2000 \text{ s}$  ansteigt und ab  $t = 2000 \text{ s}$  den stationären Zustand für die durch  $\text{Cl}^-$ -Ionen katalysierte Zersetzung von Wasserstoffperoxid erreicht (Bender 2000 b).



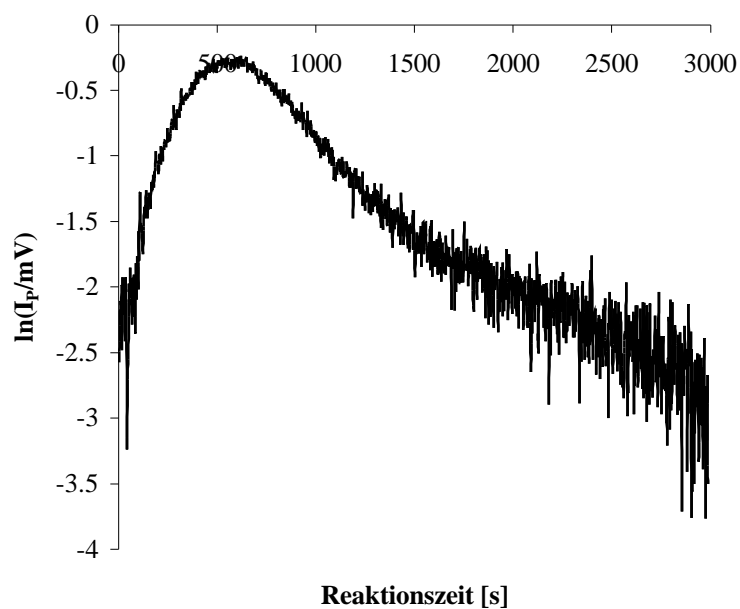
**Abb. 4.4.9:**  $^1\text{O}_2$ -Phosphoreszenzintensität  $I_P$  als Funktion von der Zeit  $t$  für die Reaktion zwischen HCl und Wasserstoffperoxid von Bender (Bender 2000 b)  
 $[\text{HCl}] = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/l}$ ; THF;  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$

Überraschender Weise wurde für das System 3-Chlorperoxobenzoesäure (CPBS)/HCl in THF mit  $[\text{HCl}] = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$  und  $[\text{CPBS}] = 2,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/l}$  kein Singulett-Sauerstoffsignal beobachtet. Erst bei Erhöhung der 3-Chlorperoxobenzoesäure- und Salzsäurekonzentration konnte ein Singulett-Sauerstoffsignal detektiert werden.

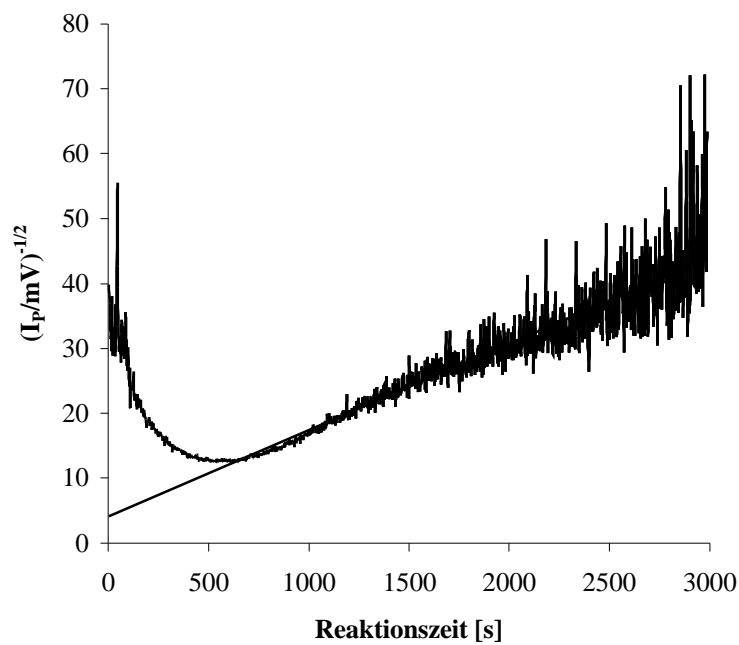
Abbildung 4.4.10 zeigt das schwache Singulett-Sauerstoffsignal, das in einer THF-Lösung mit einer 3-Chlorperoxobenzoesäurekonzentration von  $[\text{CPBS}] = 0,5 \text{ mol/l}$  und einer Salzsäurekonzentration von  $[\text{HCl}] = 0,05 \text{ mol/l}$  registriert wurde. Wie aus Abbildung 4.4.11 hervorgeht, kann die Abnahme der Phosphoreszenz-Zeit-Kurve nach dem Maximum  $I_P(t)$ -Maximum bei  $t = 560 \text{ s}$  nicht durch eine monoexponentielle Funktion beschrieben werden. Die Abnahme der Phosphoreszenz-Zeit-Kurve ab  $t = 560 \text{ s}$  läßt sich vielmehr durch eine Reaktion zweiter Ordnung beschreiben, wie die Auftragung von  $(I_P(t)/\text{mV})^{-1/2}$  über der Reaktionszeit  $t$  in Abbildung 4.4.12 demonstriert.



**Abb. 4.4.10:**  $^1\text{O}_2$ -Phosphoreszenzintensität  $I_p$  als Funktion von der Zeit  $t$  für die Reaktion zwischen 3-Chlorperoxobenzoesäure (CPBS) und Salzsäure in THF  
[CPBS] = 0,5 mol/l; [HCl] = 0,05 mol/l; THF; T = 25 °C



**Abb. 4.4.11:** Auftragung von  $\ln(I_p/\text{mV})$  über die Zeit  $t$  für die Kurve aus Abbildung 4.4.10  
[CPBS] = 0,5 mol/l; [HCl] = 0,05 mol/l; THF; T = 25 °C



**Abb. 4.4.12:** Auftragung von  $(I_p/mV)^{-1/2}$  über die Zeit  $t$  für die Kurve aus Abbildung 4.4.6

[CPBS] = 0,5 mol/l; [HCl] = 0,05 mol/l; THF; T = 25 °C

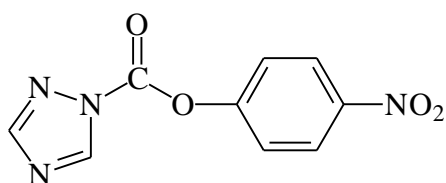
Eine Reaktion zweiter Ordnung für die Singulett-Sauerstoffbildung ist jedoch mit dem Reaktionsschema 4.4.3 unter den gegebenen Bedingungen mit  $[CPBS] \gg [HCl]$  nicht vereinbar.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Perhydrolyse von 4-Nitrobenzoylchlorid (NBC) und 3-Chlorbenzoylchlorid (CBC) allein mit Hilfe der  $^1O_2$ -Phosphoreszenzmethodologie nicht in Einzelheiten aufgeklärt werden kann.

## **4.5 Reaktion der Carbonsäureestern mit Wasserstoffperoxid in Tetrahydrofuran**

Bei den in den Kapitel 4.3 und Kapitel 4.4 untersuchten Verbindungen trat immer wieder das unerwünschte „Chloridsignal“ auf. Um dieses zu vermeiden, wurde versucht, das Chlor durch eine andere gute, elektronenziehende Abgangsgruppe auszutauschen. Nähere Angaben über die Perhydrolyse dieser Verbindungen werden in den nachfolgenden Kapiteln beschrieben.

### **4.5.1 Reaktion von 1,2,4-Triazol-N-carbonsäure-4-nitrophenylester mit Wasserstoffperoxid in Tetrahydrofuran**



1,2,4-Triazol-N-carbonsäure-4-nitrophenylester (TCNPE)

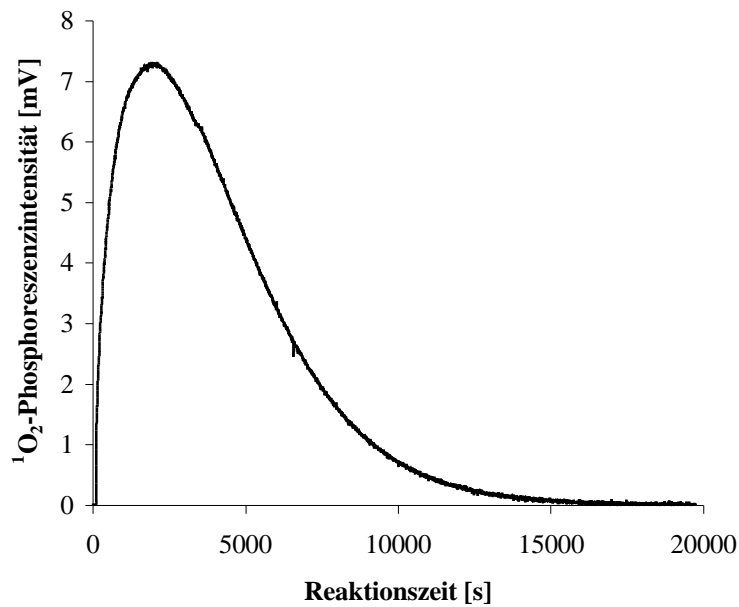
Aus den Ergebnissen der in den Kapitel 4.3 und Kapitel 4.4. beschriebenen Untersuchungen lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

1. Bei der Perhydrolyse der untersuchten Chlorameisensäureester wird intermediär der entsprechende Monoperoxokohlensäure-O-alkyl/benzyl-ester gebildet.
2. Da bei der Perhydrolyse der Chlorameisensäureester HCl freigesetzt wird, kommt es zum Cl<sup>-</sup>-Ionen-katalysierten Zerfall des restlichen Wasserstoffperoxids.
3. Wegen der höheren Oxidationswirkung des Monoperoxokohlensäure-O-alkyl/benzyl-esters im Vergleich zu der des Wasserstoffperoxids wird in der sauren Lösung auch der durch Cl<sup>-</sup>-Ionen katalysierte Zerfall der Peroxosäuren stattfinden.
4. Da in den Systemen Chlorameisensäureester/Wasserstoffperoxid die äußerst reaktive Hypochlorige Säure (HOCl) gebildet wird, schneiden diese Systeme für die Anwendung in der Praxis aus. Hypochlorige Säure (HOCl) darf heute in Deutschland nicht mehr als Bleichmittel beziehungsweise Oxidationsmittel eingesetzt werden.

Die unter den Punkten 2 - 4 geschilderten Nachteile der Perhydrolyse der Chlorameisensäureester lassen sich vermeiden, wenn anstelle eines Chloratoms im Chlorameisensäureester ein Substituent eingeführt wird, der bei der Reaktion mit Wasserstoffperoxid leicht abgespalten wird. Ein solcher Substituent ist 1,2,4-Triazol, wie erstmals von Staab am Beispiel des 1,1'-Carbonyl-di-1,2,4-triazols aufgezeigt wurde (Staab 1962).

1,2,4-Triazol ist zwar eine stärkere Base als das Cl<sup>-</sup>-Ion und somit die schwächere Abgangsgruppe, allerdings ist die Basizität von 1,2,4-Triazol trotzdem so gering ( $pK_B = 11,5$  (Staab 1970)), daß es mit zu den besten Abgangsgruppen zu zählen ist. Dies bestätigen auch die Untersuchungen zur Perhydrolyse von 1,2,4-Triazol-N-carbonsäure-4-nitrophenylester

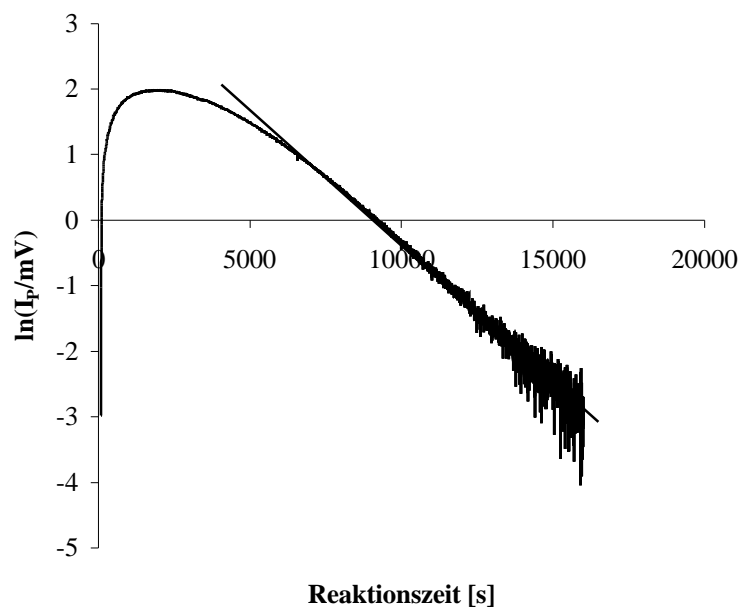
(TCNPE). Bender untersuchte als erster im Detail die Reaktion des 1,2,4-Triazol-N-carbonsäure-4-nitrophenylesters (TCNPE) mit einem zehnfachen Überschuß von Wasserstoffperoxid in Tetrahydrofuran (THF) (Bender 1999, Bender 2000 b).



**Abb. 4.5.1:**  $^1\text{O}_2$ -Phosphoreszenzintensität  $I_P$  als Funktion von der Zeit für die Reaktion zwischen 1,2,4-Triazol-N-carbonsäure-4-nitrophenylester (TCNPE) und Wasserstoffperoxid  
[TCNPE] = 0,052 mol/l;  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  = 0,52 mol/l; THF; T = 20 °C

Aus Abbildung 4.5.1 ist zu ersehen, daß bei dieser Reaktion kein „Chloridsignal“ mehr auftritt. Der Verlauf der Kurve ist konsistent mit der Annahme, daß die Umsetzung von 1,2,4-Triazol-N-carbonsäure-4-nitrophenylester (TCNPE) mit Wasserstoffperoxid als eine Folge von zwei Reaktionen pseudo-erster Ordnung abläuft.

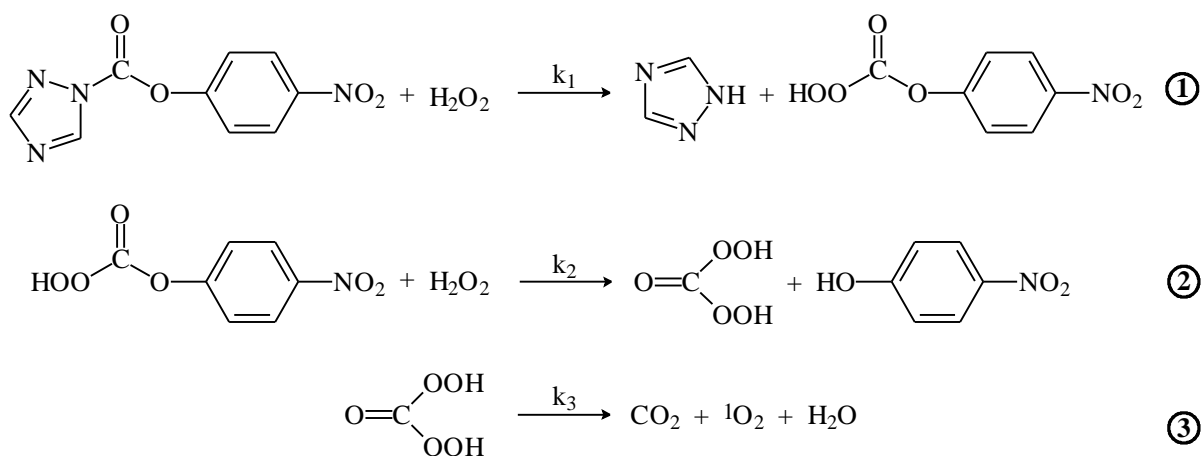




**Abb. 4.5.2:** Auftragung von  $\ln(I_p/mV)$  über die Zeit für der Kurve aus Abbildung 4.5.1

$[TCNPE] = 0,052 \text{ mol/l}$ ;  $[H_2O_2] = 0,52 \text{ mol/l}$ ; THF;  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$

Aus den Untersuchungen von Bender läßt sich der in dem vereinfachten Schema 4.5.1 wiedergegebene Reaktionsablauf ableiten. Hiernach wird im ersten Schritt wie auch im System Chlorameisensäure-4-nitrophenylester/Wasserstoffperoxid der Monoperoxokohlensäure-O-4-nitrophenylester (MPNPE) gebildet, der dann im zweiten Schritt wiederum mit Wasserstoffperoxid reagiert. Sehr wahrscheinlich bildet sich dabei die Diperoxokohlensäure, aus der letztlich entsprechend der Reaktionsgleichung 3 Singulett-Sauerstoff freigesetzt wird.



**Reaktionsschema 4.5.1:** Reaktionsmechanismus für die Reaktion des 1,2,4-Triazol-N-carbonsäure-4-nitrophenylesters mit Wasserstoffperoxid nach Bender (Bender 1999)

Aus dem Kurvenverlauf der Phosphoreszenz-Zeit-Kurven lassen sich nach dem bereits mehrfach besprochenen Verfahren die Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung  $k_{1a}$  und

$k_s$  für den langsameren beziehungsweise den schnelleren Reaktionsschritt ermitteln. Die daraus berechneten Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung  $k_{la}$  und  $k_s$  stimmen mit den von Bender ermittelten Werten sehr gut überein.

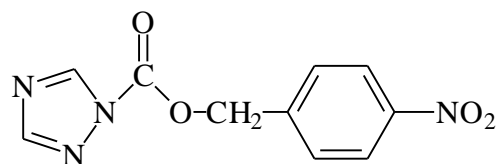
Geschwindigkeitskonstanten von	$k_{la}(\text{TCNPE})$ [(mol/l) <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]	$k_s(\text{TCNPE})$ [(mol/l) <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]
Bender	$7,1 \cdot 10^{-4} \pm 0,7 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-3} \pm 0,2 \cdot 10^{-3}$
eigene Werte	$8,1 \cdot 10^{-4} \pm 0,3 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-3} \pm 0,7 \cdot 10^{-3}$

**Tabelle 4.5.1:** Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung für die Reaktion des 1,2,4-Triazol-N-carbonsäure-4-nitrophenylesters (TCNPE) mit Wasserstoffperoxid in THF bei T = 20 °C;  
für die eigenen Werte gilt weiterhin: [TCNPE] =  $5,2 \cdot 10^{-2}$  mol/l; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] =  $5,2 \cdot 10^{-1}$  mol/l

Für das System Chlorameisensäure-4-nitrophenylester/Wasserstoffperoxid wurde von Bender für die Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung für die schnelle Reaktion ein Wert von  $k_s = (4,0 \pm 0,6) \cdot 10^{-2} \text{ (mol/l)}^{-1} \text{ s}^{-1}$  ermittelt. Dieser Wert ist um den Faktor 25 - 35 größer als der  $k_s$ -Wert des Systems TCNPE/Wasserstoffperoxid. Daraus folgt, daß das Cl<sup>-</sup>-Ion 25 - 35 mal schneller abgespalten wird als 1,2,4-Triazol.

Aus diesem Befund läßt sich ableiten, daß für die hier untersuchten Chlorameisensäure-methyl-, -ethyl- und -benzyl-ester, bei denen die Chloridabspaltung schon vergleichsweise langsam erfolgt, nicht zu erwarten ist, daß in den entsprechenden 1,2,4-Triazol-N-carbonsäure-ester/Wasserstoffperoxid Systemen die Bildung von Singulett-Sauerstoff mit Hilfe der <sup>1</sup>O<sub>2</sub>-Phosphoreszenzmethode nachgewiesen werden kann.

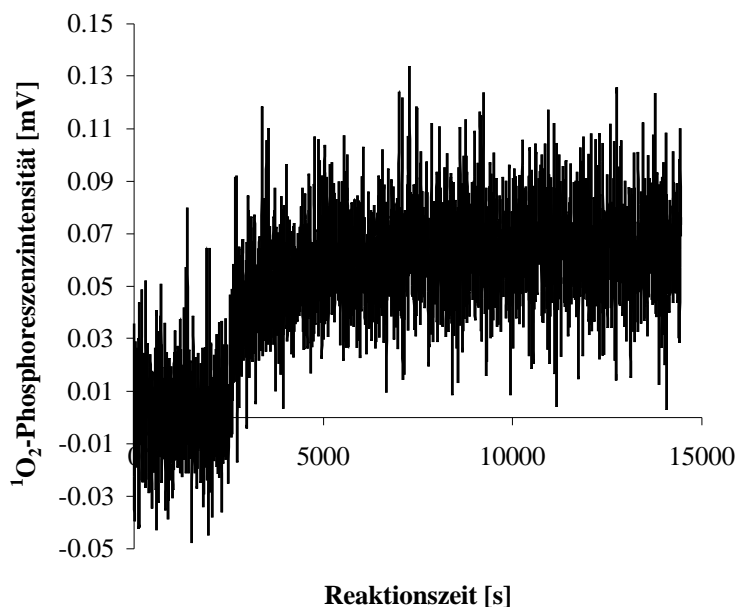
#### 4.5.2 Reaktion von 1,2,4-Triazol-N-carbonsäure-4-nitrobenzylester mit Wasserstoffperoxid in Tetrahydrofuran



1,2,4-Triazol-N-carbonsäure-4-nitrobenzylester (TCNBE)

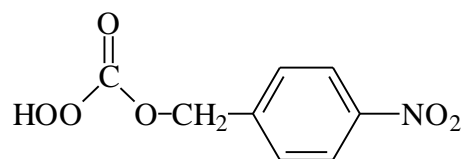
Im Vergleich zu den im vorherigen Abschnitt zuletzt angesprochenen Chlorameisensäureestern ist der Chlorameisensäure-4-nitrobenzylester wesentlich reaktiver. Es ist daher a priori nicht auszuschließen, daß bei der Perhydrolyse des 1,2,4-Triazol-N-carbonsäure-4-nitrobenzylesters (TCNBE) Singulett-Sauerstoff nachgewiesen werden kann.

Bei einer Ausgangskonzentration des 1,2,4-Triazol-N-carbonsäure-4-nitrobenzylesters (TCNBE) von  $[\text{TCNBE}] = 0,05 \text{ mol/l}$  und einem zehnfachen Überschuß an Wasserstoffperoxid wird bei  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  das in Abbildung 4.5.3 gezeigte  $^1\text{O}_2$ -Signal beobachtet.



**Abb. 4.5.3:**  $^1\text{O}_2$ -Phosphoreszenzintensität  $I_p$  als Funktion von der Zeit für die Reaktion zwischen 1,2,4-Triazol-N-carbonsäure-4-nitrobenzylester (TCNBE) und Wasserstoffperoxid  
 $[\text{TCNBE}] = 0,05 \text{ mol/l}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,5 \text{ mol/l}$ ; THF,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

Nach einer Induktionsperiode von ca. 2600 s kann die Bildung von Singulett-Sauerstoff detektiert werden. Ab 5000 s bis 15000 s verläuft das Signal bei ca. 0,7 mV parallel zur Zeitachse. Offensichtlich liegt erst nach ungefähr 2600 s der intermediär gebildete Monoperoxokohlensäure-O-4-nitrobenzylester (MPNBE)



Monoperoxokohlensäure-O-4-nitrobenzylester (MPNBE)

in ausreichender Konzentration vor, so daß dessen Reaktion mit Wasserstoffperoxid zu einer bestimmaren Bildungsgeschwindigkeit von Singulett-Sauerstoff führt. Stellt man in Rechnung, daß der Monoperoxokohlensäure-O-4-nitrobenzylester (MPNBE) eine höhere Oxidationswirkung aufweisen sollte als die bereits von Coates näher untersuchte O-Benzylmonoperoxokohlensäure (Coates 1974), dann kommt das System TCNBE/Wasserstoffperoxid für Epoxidierungsreaktionen zweifellos in Betracht.

Coates konnte in seiner Arbeit bereits zeigen, daß die O-Benzylmonoperoxokohlensäure ein besseres Epoxidierungsreagenz gegenüber trans-Stilben ist als die Peroxobenzoesäure.

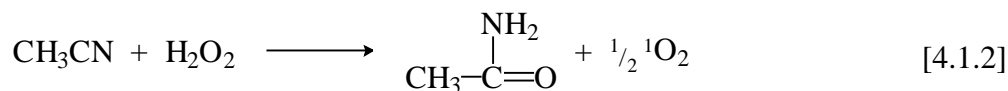
## 5 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit stützt sich auf Untersuchungen, die auf der direkten Nachweismethode von Singulett-Sauerstoff über die  $^1\text{O}_2$ -Phosphoreszenzemission bei 1270 nm beruhen. Über zeitabhängige Messungen konnten größtenteils die jeweiligen Reaktionsmechanismen der Perhydrolyse der hier verwendeten Substanzen ermittelt werden. Zu diesen Substanzgruppen zählen:

- Nitrile
- Natriumcyanat
- Amide
- Chlorameisensäureester
- Benzoylsäurechloride.

Erste Untersuchungen über die Reaktion von Wasserstoffperoxid mit Nitrilen wurden bereits 1885 von Radziszewski durchgeführt (Radziszewski 1885). Über den Mechanismus der Radziszewski-Reaktion bestand jedoch bis heute noch keine endgültige Gewißheit. Ein Ziel dieser Arbeit war es, zur Klärung dieses Reaktionsmechanismus beizutragen. Im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen über die Radziszewski-Reaktion zwischen Acetonitril und Wasserstoffperoxid in Wasser mittels der zeitabhängigen Singulett-Sauerstoffphosphoreszenz konnte gezeigt werden, daß im Gegensatz zu dem bisher allgemein akzeptierten Mechanismus von Wiberg (Wiberg 1953) der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Radziszewski-Reaktion weder von der Nitril- noch von der Wasserstoffperoxidkonzentration abhängig ist, und daß die von Radziszewski angegebene stöchiometrische Reaktionsgleichung, wonach zwei Wasserstoffperoxidmoleküle bei der Perhydrolyse involviert sein sollen, nicht zutreffend ist.

Diese kinetischen Daten, die Ergebnisse der gasvolumetrischen Messungen und auch die über die direkte Nachweismethode bestimmte Menge an freigesetztem Singulett-Sauerstoff sind konsistent mit der Annahme, daß i) die stöchiometrische Reaktionsgleichung [4.1.2] gültig ist



und daß ii) der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in wäßrig alkalischer Lösung der heterolytische Zerfall der intermediär gebildeten Peroxoiminoessigsäure ist, der nach einer Reaktion zweiter Ordnung abläuft und stark vom pH-Wert abhängig ist.

Außer der Perhydrolyse von Acetonitril wurden auch die Perhydrolyse von weiteren Nitrilen durchgeführt; unter anderem von Cyanamid und von sogenannten Nitrilquats wie (Trimethylcyanomethyl)-ammonium-chlorid und Di-(N-methylmorpholinium-acetonitril)-sulfat.

Durch Messungen der pH-Abhängigkeit des thermischen Zerfalls der Peroxoiminosäuren im Bereich von  $9,0 < \text{pH} < 12$  war es erstmals möglich, die  $\text{pK}_S$ -Werte der intermediär gebildeten Peroxosäuren (beziehungsweise Peroxoiminosäurekationen) abzuschätzen. Weiterhin konnten auch die Konstanten für den heterolytischen Zerfall  $k_Z$  ermittelt werden.

Für die untersuchten Nitrile beziehungsweise die intermediär gebildeten Peroxoiminosäuren konnten die folgenden Werte bestimmt werden:

Nitril	Peroxoiminosäure (PIS)	$\text{pK}_S^{\text{PIS}}$	$k_Z$ [(mol/l) <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]
Acetonitril	Peroxoiminoessigsäure (PIES)	11,0	$1,0 \cdot 10^{-3}$
(Trimethylcyanomethyl)-ammonium-chlorid	N-(Peroxoiminoessigsäure)-trimethylammoniumkation (PIESTMA <sup>+</sup> )	9,8	$1,9 \cdot 10^{-1}$
Di-(N-methylmorpholinium-acetonitril)-sulfat	N-(Methyl-peroxoiminoessigsäure)-morpholiniumkation (MPIESM <sup>+</sup> )	9,9	1,7
Cyanamid	Aminoperoxoiminoameisensäure	10,0	$4,6 \cdot 10^{-1}$

**Tabelle 5.1:** Säurekonstanten und Zerfallskonstanten der in wäßriger Pufferlösung untersuchten Peroxoiminosäuren

Bei einem Vergleich der Peroxoiminoessigsäure (PIES) mit der Peroxoessigsäure (PES) fällt auf, daß sich die Zerfallskonstanten dieser Peroxosäuren mit  $k_Z^{\text{PIES}} = 1,0 \cdot 10^{-3}$  beziehungsweise  $k_Z^{\text{PES}} = (2 - 5) \cdot 10^{-3} \text{ (mol/l)}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (Koubek 1963, Evans 1985, Böhme 1991) nicht wesentlich voneinander unterscheiden. Jedoch zeigen die  $\text{pK}_S$ -Werte, daß die Peroxoiminoessigsäure (PIES) mit einem  $\text{pK}_S$ -Wert von 11,0 eine deutlich schwächere Säure ist als die Peroxoessigsäure (PES) mit einem  $\text{pK}_S$ -Wert von 8,2 (Curci 1992). Diese Ergebnisse machen deutlich, daß die Peroxoiminoessigsäure (PIES) für Epoxidierungsreaktionen bei einem pH-Wert von ca. 7 deutlich besser geeignet ist als die Peroxoessigsäure (PES), da bei einem pH-Wert von ca. 7 die Zerfallsreaktion der Peroxoiminoessigsäure (PIES) im Gegensatz zur Peroxoessigsäure (PES) nicht mehr als Konkurrenzreaktion abläuft.

Vergleicht man die zudem untersuchten Peroxoiminosäuren miteinander, so fällt auf, daß die  $\text{pK}_S$ -Werte dieser Säuren alle relativ ähnlich sind und damit alle untersuchten Peroxoiminosäuren für Epoxidierungsreaktionen bei  $\text{pH} = 7$  besser geeignet sind als die herkömmlichen Peroxosäuren wie zum Beispiel die Peroxoessigsäure (PES). Jedoch zeigen die Zerfallskonstanten  $k_Z$  große Unterschiede. Das N-(Methyl-peroxoiminoessigsäure)-morpholiniumkation (MPIESM<sup>+</sup>) zerfällt mit seinem stark elektronenziehenden Morpholinium-Rest am schnellsten, während die Peroxoiminoessigsäure ohne weitere elektronenziehende Reste am langsamsten reagiert.

Die Radziszewski-Reaktion wurde für Acetonitril sowohl in Abwesenheit wie auch in Gegenwart von Ketonen untersucht. Es wurde gefunden, daß die Zerfallsreaktion der Peroxoiminoessigsäure durch Ketone beschleunigt wird. Für Aceton als Keton konnte gezeigt werden, daß das Zeitgesetz bei einem gegebenen pH-Wert im Gegensatz zur unkatalysierten Reaktion erster Ordnung bezüglich der Acetonitrilkonzentration ist. Für reaktivere Ketone als Aceton wie zum Beispiel Fluoraceton wird das Zeitgesetz so komplex, daß eine quantitative Auswertung allein anhand der Singulett-Sauerstoffbildung nicht mehr möglich ist.

Im Rahmen der Untersuchung der Nitrile wurde auch die Perhydrolyse des anorganischen Natriumcyanats untersucht. In alkalischen Pufferlösungen wird auch hierbei Singulett-Sauerstoff beobachtet. Allerdings erfolgt dessen Bildung nach einem anderen Mechanismus als bei den Nitrilen. Die Untersuchungen der Perhydrolyse von Natriumcyanat im pH-Bereich von 8-12 in Gegenwart eines großen Überschusses an Wasserstoffperoxid haben gezeigt, daß die Perhydrolyse nach einer Folge von zwei Reaktionen pseudo-erster beziehungsweise erster Ordnung abläuft. Die ermittelte Menge an freigesetztem Singulett-Sauerstoff offenbart, daß pro mol Natriumcyanat ein mol Wasserstoffperoxid verbraucht wird, also folgende stöchiometrische Gleichung gilt:



Die Meßergebnisse sind mit der Annahme konsistent, daß in der ersten Reaktion pseudo-erster Ordnung die bisher unbekannte Peroxocarbaminsäure ( $\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{O})\text{OOH}$ ) gebildet wird, die dann unter Bildung von Ammoniak und dem instabilen Kohlenstoffperoxid ( $\text{CO}_3$ ) zerfällt. Kohlenstoffperoxid ( $\text{CO}_3$ ) wird als die Verbindung angesehen, deren Zerfall zur Bildung von Kohlenstoffdioxid und Singulett-Sauerstoff führt.

Einen weiteren Bestandteil dieser Arbeit stellt die Untersuchung der Perhydrolyse von Acetamid dar, bei der allerdings lediglich bei einem großen Überschuß an Wasserstoffperoxid auswertbare  $^1\text{O}_2$ -Phosphoreszenz-Zeit-Kurven gefunden werden konnten. Bei basischen pH-Werten unterhalb von  $\text{pH} = 10$  wurde eine Reaktion zweiter Ordnung beobachtet. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist hierbei die heterolytische Zerfallsreaktion der intermediär gebildeten Peroxoessigsäure. Auf diese Weise konnte die Zerfallskonstante der intermediär gebildeten Peroxoessigsäure (PES)  $k_Z^{\text{PES}} = 4,8 \cdot 10^{-3} (\text{mol/l})^{-1} \text{s}^{-1}$  ermittelt werden. Dieser Wert stimmt sehr gut mit den Literaturdaten von  $k_Z^{\text{PES}} = (2 - 5) \cdot 10^{-3} (\text{mol/l})^{-1} \text{s}^{-1}$  überein (Koubek 1963, Evans 1985, Böhme 1991).

Für Messungen oberhalb von  $\text{pH} = 11$  erfolgt die Bildung des Singulett-Sauerstoffs nicht mehr durch den heterolytischen Zerfall der Peroxoessigsäure sondern vielmehr durch die Reaktion des intermediär gebildeten Peroxoessigsäureanions mit einem Molekül Wasserstoffperoxid. Für diese Reaktion konnte bei  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  und einem pH-Wert von 11,0 eine Geschwindigkeitskon-

stante von  $k_4(\text{Acetamid}) = 2,1 \cdot 10^{-5} \text{ (mol/l)} \cdot \text{s}^{-1}$  ermittelt werden. Diese Konstante stimmt mit der von Evans bei 25 °C und einem pH-Wert von 10,8 bestimmten Wert von  $k = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ (mol/l)}^{-1} \text{s}^{-1}$  gut überein (Evans 1985 a).

In der vorliegenden Arbeit wurde weiterhin die Perhydrolyse in THF von folgenden Chlorameisensäureestern in Abwesenheit und Gegenwart von Pyridin studiert: Chlorameisensäure-4-nitrophenylester (CANPE), Chlorameisensäuremethylester (CAME), Chlorameisensäureethylester (CAEE), Chlorameisensäurebenzylester (CABE), Chlorameisensäure-4-nitrobenzylester (CANBE) und Chlorthioameisensäure-O-4-fluorphenylester (CTAFPE). Die ersten Messungen auf diesem Gebiet wurden von Bender durchgeführt (Bender 2000 a, Bender 2000 b). Er konnte für den Chlorameisensäure-4-nitrophenylester (CANPE) zeigen, daß die Perhydrolyse dieses Esters in Abwesenheit von Pyridin über die Bildung von Monoperoxokohlensäure-O-4-nitrophenylester führt, der in einer Säure-katalysierten Esterspaltung unter Freisetzung von Singulett-Sauerstoff weiterreagiert und daß danach ein konstantes  $^1\text{O}_2$ -Phosphoreszenzsignal, das sogenannte „Chloridsignal“ zu beobachten ist, das eindeutig auf die in saurer Lösung durch Chloridionen katalysierte Zerfallsreaktion von Wasserstoffperoxid zurückzuführen ist. Von den hier untersuchten Estern wurde nur für den Chlorameisensäure-4-nitrobenzylester (CANBE) ein vergleichbares Verhalten beobachtet. Bei den übrigen Estern wurde bei der Perhydrolyse nur das „Chloridsignal“ gemessen. Die Induktionszeit, das heißt die Zeit nach der ein Singulett-Sauerstoffsignal beobachtet wird, korreliert mit der Stärke der elektronenziehenden Estergruppe. Im Fall des Chlorthioameisensäure-O-4-fluorphenylesters (CTAFPE) wurde bei  $T = 60 \text{ °C}$  ein Singulett-Sauerstoffsignal beobachtet (siehe hierzu Tabelle 4.3.6 auf Seite 179 dieser Arbeit). Unter Zugrundelegung der Dauer der Induktionsperiode kann folgende Reihenfolge der Reaktivität für die Ester aufgestellt werden:

Chlorthioameisensäure-O-4-fluorphenylester (CTAFPE) < Chlorameisensäureethylester (CAEE) < Chlorameisensäuremethylester (CAME) < Chlorameisensäurebenzylester (CABE) < Chlorameisensäure-4-nitrobenzylester (CANBE) < Chlorameisensäure-4-nitrophenylester (CANPE)

Bekanntlich wird die Hydrolyse von Säurechloriden oder Säureanhydriden durch Pyridin erheblich beschleunigt. Es lag nahe, auch die Perhydrolyse der genannten Ester in Gegenwart von Pyridin zu untersuchen.

Es konnte gezeigt werden, daß die Perhydrolyse des Chlorameisensäuremethylesters (CAME), Chlorameisensäureethylesters (CAEE), Chlorameisensäurebenzylesters (CABE) und Chlorameisensäure-4-nitrobenzylesters (CANBE) durch Pyridin sehr stark beschleunigt wird. Nach Zugabe von Pyridin wird ohne Induktionsperiode ein intensives  $^1\text{O}_2$ -Phosphoreszenzsignal beobachtet, das nach einer Reaktion pseudo-erster Ordnung abklingt. Die kineti-



schen Daten sind konsistent mit der Annahme, daß bei den genannten Estern intermediär das N-Peroxocarboxylpyridiniumkation gebildet wird und daß pro mol Ester zwei mol Wasserstoffperoxid verbraucht werden. Das N-Peroxocarboxylpyridiniumkation ist auf Grund des in  $\alpha$ -Stellung zur Peroxocarboxylgruppe stehenden positiv geladenen Stickstoffatoms ein starkes Oxidationsmittel.

Die Perhydrolyse des Chlorthioameisensäure-O-4-fluorphenylesters (CTAFPE) war bei  $T = 25\text{ C}$  auch in Gegenwart von Pyridin nicht an Hand von freigesetztem Singulett-Sauerstoff zu beobachten. Überraschender Weise kann bei der Perhydrolyse des Chlorameisensäure-4-nitrophenylesters (CANPE) in Gegenwart von Pyridin kein Singulett-Sauerstoffsignal mehr detektiert werden.

Ferner wurde in der vorliegenden Arbeit die Umsetzung von Säurechloriden mit Wasserstoffperoxid untersucht, bei der ebenfalls intermediär eine Peroxosäure gebildet wird. Bei einem Überschuß an Wasserstoffperoxid wurde nach einer Induktionsperiode ein Kurvenverlauf gefunden, der einer Folge zweier Reaktionen entspricht. Jedoch war es nicht möglich, den Reaktionsmechanismus tatsächlich aufzuklären. Die unterschiedliche Reaktivität der untersuchten Carbonsäurechloride gegenüber Wasserstoffperoxid kann mit der unterschiedlich starken Positivierung des Carbonylkohlenstoffatoms in Zusammenhang gebracht werden.

## 6 Literaturverzeichnis

- Adam, W.; *Chemie in unserer Zeit*, 6, **1981**, 190-196
- Adam, W.; *Chemiker-Zeitung*, 3, **1975**, 142-155
- Akiba, K., Simamura, O.; *Chem. Ind.*, 17, **1964**, 705-706
- Akiba, K., Simamura, O.; *Tetrahedron*, 26, **1970 a**, 2519-2526
- Akiba, K., Simamura, O.; *Tetrahedron*, 26, **1970 b**, 2527-2531
- Amell, A. R.; *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 78, **1956**, 6234-6238
- Aubry, J. M., Cazin, B., Duprat, F.; *J. Org. Chem.*, 54, **1989**, 726-728
- Aubry, J. M., Cazin, B.; *Inorg. Chem.*, 27, **1988**, 2013-2014
- Aubry, J. M.; *J. Am. Chem. Soc.*, 107, **1985**, 5844-5849
  
- Bach, R. D., Willis, C. L., Lang, T. J.; *Tetrahedron*, 35, **1979**, 1239-1245
- Bafna, S. L., Gold, V.; *J. Chem. Soc.*, **1953**, 1406-1409
- Ball, D. L., Edwards, J. O.; *J. Am. Chem. Soc.*, 78, **1956**, 1125-1129
- Ball, D. L., Edwards, J. O.; *J. Phys. Chem.*, 62, **1958**, 343-345
- Ball, R. E., Edwards, J. O., Haggett, M. L., Jones, P.; *J. Am. Chem. Soc.*, 89, **1967**, 2331-2333
- Bamford, C. H., Tipper, C. F. H.; *Comprehensive Chemical Kinetics*, Volume 10: Ester Formation and Hydrolysis and Related Reactions; Elsevier Publishing Company, Amsterdam, **1972**, 264
- Bard, A. J., Parson, R., Jordan, J.; *Standard potentials in aqueous solutions*, **1985**, Marcel Dekker Inc., New York (IUPAC) ch. 4 and ch. 8
- Becker, H. G. O.; *Einführung in die Photochemie*, 2. Aufl., Georg Thieme Verlag Stuttgart; New York, **1983**, S. 421
- Bender, C., Brauer, H.-D.; *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1999**, 2579-2587
- Bender, C., Brauer, H.-D.; *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **2000 a**, 535-543
- Bender, C.; *Dissertation*, Frankfurt a. M., **2000 b**, Nucleophile Aktivierung von Wasserstoffperoxid. Bildung von reaktiven Peroxointermediaten aus Derivaten der Kohlen- und der Chlorameisensäure
- Bender, M. L., Turnquest, B. W.; *J. Am. Chem. Soc.*, 79, **1957**, 1656-1662
- Beyer, H., Walter, W.; *Lehrbuch der organischen Chemie*, 18. Aufl., Hirzel Verlag Stuttgart, **1998**
- Birkofer, L., Richter, P., Ritter, A.; *Chem. Ber.*, **1960**, 2804-2809
- Böhme, K., Brauer, H.-D.; *Inorg. Chem.*, 31, **1992**, 3468-3471
- Böhme, K.; *Dissertation*, Frankfurt a. M., **1991**, Bildung von Singulett-Sauerstoff bei Reaktionen mit Wasserstoffperoxid und Peroxosäuren
- Boyer, R. F., Lindstrom, C. G., Darby, B., Hyllarides, M.; *Tetrahedron Lett.*, 47, **1975**, 4111-4114

- Brauer, H.-D., Wagener, H.; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 79, **1975**, 597-604
- Buschmann, H.-J., Fuldner, H.-H., Knoche, W.; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 84, **1980**, 41
- Cahill, A. E., Taube, H.; *J. Am. Chem. Soc.*, 74, **1952**, 2312-2318
- Carlson, R. G., Behn, N. S., Cowles, C.; *J. Org. Chem.*, Vol. 36, **1971**, 3832-3833
- Christen, H. R.; *Grundlagen der organischen Chemie*, 6. Aufl., Otto Salle Verlag GmbH & Co., Frankfurt am Main, Verlag Sauerländer AG, Aarau, **1985**, 590
- Coates, R. M., Williams, J. W.; *J. Org. Chem.*, 39, **1974**, 3054-3056
- Curci, R., Edwards, J. O.; ed. Strukul, R., *Catalytic Oxidation with Hydrogen Peroxide as Oxidant*, Kluwer Academic Publisher, Netherland, **1992**, ch. 3, 45-95
- D'Ans, J., Frey, W.; *Chem. Ber.*, 45, **1912**, 1845-1853
- Edwards, J. O., Fleischauer, P. D.; *Inorg. Chem. Acta, Rev.* 2, **1968**, 53-63
- Edwards, J. O., Pater, R. H., Curci, R., Di Furia, F.; *Photochem. Photobiol.*, 30, **1979**, 63-70
- Egorov, S. Y., Kamalov, V. F., Koroteev, N. I., Krasnovsky Jr., A. A., Toleutaev, B. N., Zinukov, S. V.; *Chem. Phys. Lett.*, 163, **1989**, 421-424
- Esser, H., Rastädter, K., Reuter, G.; *Chem. Ber.*, 89, **1956**, 685-688
- Evans, D. F., Upton, M. W.; *J. Chem. Soc. DaltonTrans.*, **1985 a**, 1151-1153
- Evans, D. F., Upton, M. W.; *J. Chem. Soc. DaltonTrans.*, **1985 b**, 2525-2529
- Fersht, A. R., Jencks, W. P.; *J. Am. Chem. Soc.*, 91, **1969**, 2125-2126
- Frost, A. A., Pearson, R. G.; *Kinetik und Mechanismen homogener chemischer Reaktionen*, Verlag Chemie, GmbH, **1964**
- Gallopo, A. R., Edwards, J. O.; *J. Org. Chem.*, 46, **1981**, 1684-1688
- Gold, V., Hilton, J., Jefferson, E. G.; *J. Chem. Soc.*, **1954**, 2756-2764
- Goodman, J. F., Robson, P., Wilson, E. R.; *Trans. Faraday Soc.*, 58, **1962**, 1846-1851
- Goodman, J. F., Robson, P.; *J. Chem. Soc.*, **1963**, 2871-2875
- Greenwood, N. N., Earnshaw, A.; *Chemie der Elemente*, Korrigierter Nachdruck der 1. Auflage, VCH Verlagsgesellschaft mbH Weinheim, **1990**, 379
- Holleman, A. F., Wiberg, E.; *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 91. - 100. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, New York, **1985**, 424, 720
- Hurst, J. R., McDonald, J. D., Schuster, G. B.; *J. Am. Chem. Soc.*, 104, **1982**, 2065-2067
- Hurst, J. R., Schuster, G. B.; *J. Am. Chem. Soc.*, 105, **1983**, 5756-5760
- Jencks, W. P., Gilchrist, M.; *J. Am. Chem. Soc.*, 90, **1968**, 2622-2637
- Jensen, M. B.; *Acta Chem. Scand.*, 12, **1958**, 1657-1670
- Jensen, M. B.; *Acta Chem. Scand.*, 13, **1959**, 659-664

- Kautsky, H., de Bruin, H.; *Naturwissenschaften*, 19, **1931**, 1043
- Khan, A. U., Kasha, M.; *J. Am. Chem. Soc.*, 92, **1970**, 3293-3300
- Klotz, R., Marian, C. M., Peyerimhoff, S. D.; *Chem. Phys.*, 89, **1984**, 223-236
- Koubek, E., Haggett, M. L., Battaglia, C. J., Ibne-Rasa, K. M., Pyun, H. Y., Edwards, J. O.; *J. Am. Chem. Soc.*, 85, **1963**, 2263-2268
- Koubek, E., Levey, G., Edwards, J. O.; *Inorg. Chem.*, 3, **1964**, 1331-1332
- Koubek, E., Welsch, J. E.; *J. Org. Chem.*, 33, **1968**, 445-446
- Kuhn, M., Mecke, R.; *Angew. Chem.*, 72, **1960**, 2519
  
- Lang, T., Wolber, G. J., Bach, R. D.; *J. Am. Chem. Soc.*, 103, **1981**, 3275-3282
- Lange, A., Brauer, H.-D.; *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1996**, 805-811
- Lange, A., Hild, M., Brauer, H.-D.; *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1999**, 1343-1350
- Lange, A.; *Dissertation*, Frankfurt a. M., **1997**, Untersuchung des ketonkatalysierten Zerfalls von Peroxosäuren anhand der Singulett-Sauerstoff-Phosphoreszenzemission
- Lechtken, P.; *Chemie in unserer Zeit*, 1, **1974**, 11-16
- Lewis, G. N.; *J. Am. Chem. Soc.*, 38, **1916**, 762-785
- Lewis, G. N.; *J. Am. Chem. Soc.*, 46, **1924**, 2027-2032
- Lewis, S. N.; in Augustine, R. L., *Oxidation, Techniques and Application in Organic Synthesis*, Bd. 1, M Dekker Inc., New York, **1969**, 213-258
- Lister, M. W.; *Can. J. Chem.*, 33, **1955**, 426-440
- Livingston, R. S., Bray, W. C.; *J. A. Chem. Soc.*, 47, **1925**, 2069-2082
- Long, C., Kearns, D. R.; *J. Chem. Phys.*, 59, **1973**, 5729-5736
  
- McIsaac, J. E., Ball, R. E., Behrman, E. J.; *J. Org. Chem.*, 36, **1971**, 3048-3050
- McKeown, E., Waters, W. A.; *J. Chem. Soc. (B)*, **1966**, 1040-1046
- McKeown, E., Waters, W. A.; *Nature*, 203, **1964**, 1063
- Montgomery, R. E.; *J. Am. Chem. Soc.*, 96, **1974**, 7820-7821
- Müller, R., Wehlage, T., Trieselt, W., Oftring, A., Kappes, E., Oetter, G., Boeckh, D., Ettl, R., Hettche, A.; WO 96/36686, **1996**
- Murray, R. W.; *Chem. Rev.*, 89, **1989**, 1187-1201
  
- Nitsch, C., Jeschke, R., DE 196 49 375 A 1, **1998**
  
- Organikum, 18. Auflage, **1990**, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin. 76
  
- Payne, G. B., Deming, P. H., Williams, P. H.; *J. Org. Chem.*, 26, **1961 b**, 659-663
- Payne, G. B., Williams, P. H.; *J. Org. Chem.*, 26, **1961 a**, 651-659
- Payne, G. B.; *Tetrahedron*, 18, **1962**, 763-765
- Prileschajew, N.; *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 42, **1909**, 4811-4815
  
- Radziszewski, B.; *Chem. Ber.*, 18, **1885**, 355-356

- Rebeck, J., McCready, R., Wolf, S., Mossman, A.; *J. Org. Chem.*, 44, **1979**, 1485-1493
- Rebeck, J., Wolf, S., Mossman, A.; *J. Org. Chem.*, 43, **1978**, 180-181
- Reinhardt, G., Löffler, M.; *Tenside Surf. Det.*, 34, **1997**, 404-409
- Rowland, R. L., Rodman, A., Schumacher, J. N., Roberts, D. L., Cook, L., C., Walker, W. E.; *J. Org. Chem.*, 29, **1964**, 16-21
  
- Sauer, M. C. V., Edwards, J. O.; *J. Phys. Chem.*, 75, **1971**, 3004-3011
- Sauer, M. C. V., Edwards, J. O.; *J. Phys. Chem.*, 76, **1972**, 1283-1288
- Sawaki, Y., Ogata, Y.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 54, **1981**, 793-799
- Schmidt, R. Afshari, E.; *J. Phys. Chem.*, 94, **1990**, 4377-4378
- Schmidt, R., Bodesheim, M.; *J. Phys. Chem.*, 99, **1995**, 15919-15924
- Schmidt, R., Bodesheim, M.; *Chem. Phys. Lett.*, 213, **1993**, 111-116
- Schmidt, R., Brauer, H.-D.; *J. Am. Chem. Soc.*, 109, **1987**, 6976-6981
- Schmidt, R., Shafii, F., Hild, M.; *J. Phys. Chem. A*, 103, **1999**, 2599-2605
- Schulz, M., Liebsch, S., Kluge, R.; *J. Org. Chem.*, 62, **1997**, 188-193
- Scurlock, R. D., Nonell, S., Braslavsky, S. E., Ogilby, P. R.; *J. Phys. Chem.*, 99, **1995**, 3521-3526
- Silbert, L. S., Siegel, E., Swern, D.; *J. Org. Chem.*, 27, **1962**, 1336-1342
- Staab, H. A., Einführung in die theoretische organische Chemie, 4. Auflage, **1970**, VCH (Weinheim)
- Staab, H. A.; *Angew. Chem.*, 74, 12, **1962**, 407-423
- Streitwieser, A., Heathcock, C. H.; *Organische Chemie*, 1. Aufl., VCH, Weinheim, **1990**, 160, 571-572, 591
- Swern, D.; *Organic Peroxides*, ed. D.Swern, Wiley-Interscience, New York, **1970**, Bd. 1, ch. VI, 313-474
- Swern, D.; *Organic Peroxides*, ed. D.Swern, Wiley-Interscience, New York, **1971**, Bd. 2, ch. V, 355-533
- Sykes, P.; *Reaktionsmechanismen der Organischen Chemie*, 9. Aufl., VCH, Weinheim, **1988**, 68-71, 147-148, 279-281, 286
  
- Ugi, I., Beck, F.; *Chem. Ber.*, 94, **1961**, 1839-1850
  
- Vilkas, M.; *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1959**, 1401-1406
  
- Warwel, S., Klaas, bürgerlicher Name Rüsck, M.; DE 197 38 442 A 1, **1999**
- Weigert, W. M., Merk, W., Offermanns, H., Prescher, G., Schreyer, G., Weiberg, O; *Chemiker-Zeitung*, 99, **1975**, Nr. 3, 106-120
- Wiberg, K. B.; *J. Am. Chem. Soc.*, 75, **1953**, 3961-3964
- Wiberg, K. B.; *J. Am. Chem. Soc.*, 77, **1955**, 2519-2522
- Wilkinson, F., Helman, W. P., Ross, A. B.; *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 24, **1995**, 663-1021

## 7 Anhang

### 7.1 Fehlerrechnung

Für mehrfach durchgeführte Messungen wurden mittels der nachfolgenden Gleichungen der Mittelwert  $\bar{x}$  und die Standardabweichung  $\sigma$  berechnet.

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad \text{Gleichung 7.1.1}$$

Der mittlere Meßwert setzt sich folglich aus n Einzelmessung  $x_i$  zusammen.

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad \text{Gleichung 7.1.2}$$

In dieser Arbeit gab es häufig lineare Zusammenhänge. Für Werte, die sich aus einer Ausgleichsgeraden der Form  $y = ST x + OA$  ergeben, gelten die folgenden Zusammenhänge:

$$ST = \frac{\sum x_i \sum y_i - n \sum x_i y_i}{(\sum x_i)^2 - n \sum x_i^2} \quad \text{Gleichung 7.1.3}$$

$$OA = \frac{\sum x_i \sum x_i y_i - \sum y_i \sum x_i^2}{(\sum x_i)^2 - n \sum x_i^2} \quad \text{Gleichung 7.1.4}$$

Hierin steht ST für die Steigung und OA ist der jeweilige Ordinatenabschnitt. Für ihre Standardabweichung ergibt sich:

$$\sigma_{ST} = \sigma_y \sqrt{\frac{n}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}} \quad \text{Gleichung 7.1.5}$$

$$\sigma_{OA} = \sigma_y \sqrt{\frac{\sum x_i^2}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}} \quad \text{Gleichung 7.1.6}$$

Ist das Endresultat eine Verknüpfung aus mehreren fehlerbehafteten Meßwerten, so wird das Fehlerfortpflanzungsgesetz angewendet. Das Endergebnis Q ist eine Funktion der Meßwerte:

$$Q = f(x, y, \dots) \quad \text{Gleichung 7.1.7}$$

und hat folgenden Fehler:

$$\sigma_{mQ} = Q \sqrt{\left(\frac{1}{Q} \frac{\partial Q}{\partial x}\right)^2 \sigma_{mx}^2 + \left(\frac{1}{Q} \frac{\partial Q}{\partial y}\right)^2 \sigma_{my}^2 + \dots} \quad \text{Gleichung 7.1.8}$$

Das Resultat wird somit wie folgt angegeben:

$$Q = f(\bar{x}, \bar{y}, \dots) \pm \sigma_{mQ} \quad \text{Gleichung 7.1.9}$$

Hierin bezeichnet  $\sigma_m$  den mittleren Fehler und wird für x nach folgender Formel berechnet:

$$\sigma_{mx} = \frac{\sigma_x}{\sqrt{n}} \quad \text{Gleichung 7.1.10}$$

## 7.2 Kinetische Gesetze

### 7.2.1 Auswertung nach einer Reaktion erster Ordnung mittels der Singulett-Sauerstoff-phosphoreszenz

Die oben hergeleiteten Gleichungen müssen noch etwas erweitert werden, da im Rahmen dieser Arbeit nur die Bildung von Singulett-Sauerstoff zur Bestimmung der Reaktionsordnung beziehungsweise zur Ermittlung des Reaktionsmechanismus herangezogen wurde. Für die Bildung von Singulett-Sauerstoff ergibt sich für eine Reaktion erster Ordnung:

$$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[{}^1O_2]}{dt} = k \cdot [A] \quad \text{Gleichung 7.2.1}$$

Nach Integration erhält man folgendes Zeitgesetz:

$$\ln \frac{[A]}{[A](0)} = k \cdot t \quad \text{Gleichung 7.2.2}$$

Setzt man dieses nun in Gleichung 7.2.1 und Gleichung 7.2.1 in Gleichung 2.1.10 ein, ist nach weiterer Umformung der folgende Zusammenhang gültig:

$$\ln(I_p) = \ln(c \cdot k \cdot A(0)) + k \cdot t \quad \text{Gleichung 7.2.3}$$

mit

$$c = a \cdot k_p \cdot \tau_\Delta \quad \text{Gleichung 7.2.4}$$

Bei einer Reaktion erster Ordnung erhält man laut Gleichung 7.2.3 nach Auftragen von  $\ln(I_p)$  gegen die Zeit t eine Gerade, die die Steigung k besitzt, und somit der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion entspricht.

### **7.2.2 Auswertung nach einer Reaktion zweiter Ordnung mittels der Singulett-Sauerstoff-phosphoreszenz**

Für eine Reaktion zweiter Ordnung geht man genauso vor wie für eine Reaktion erster Ordnung. Es wird angenommen, daß aus 2 Molekülen Edukt A nur ein Molekül Singulett-Sauerstoff gebildet werden kann. Es gilt:

$$-\frac{1}{2} \frac{d[A]}{dt} = \frac{d[{}^1O_2]}{dt} = k[A]^2 \quad \text{Gleichung 7.2.5}$$

Diese Gleichung behält auch ihre Gültigkeit, wenn zwei Edukte A und B zu Singulett-Sauerstoff reagieren. Voraussetzung hierfür ist allerdings, daß beide in gleicher Konzentration eingesetzt werden und auch zu gleichen Teilen abreagieren. Nach Integration ergibt sich daraus:

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A](0)} = 2 \cdot k \cdot t \quad \text{Gleichung 7.2.6}$$

Durch Auflösen nach [A] und Einsetzen in Gleichung 7.2.5 beziehungsweise Gleichung 2.1.10 führen weiteren Umformungen zu:

$$I_p = a \cdot k_p \cdot \tau_\Delta \cdot k \cdot \left( \frac{1}{2 \cdot k \cdot t + \frac{1}{[A](0)}} \right)^2 \quad \text{Gleichung 7.2.7}$$

Durch Einsetzen von Gleichung 7.2.4, ziehen der Wurzel und bilden des Kehrwertes erhält man:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\sqrt{I_p}} &= \frac{2 \cdot k \cdot t}{\sqrt{c \cdot k}} + \frac{1}{\sqrt{c \cdot k} \cdot [A](0)} \\ &= 2 \cdot t \cdot \sqrt{\frac{k}{c}} + \frac{1}{\sqrt{c \cdot k} \cdot [A](0)} \end{aligned} \quad \text{Gleichung 7.2.8}$$

Die Auftragung von  $1/(I_p)^{0,5}$  gegen t ergibt für eine Reaktion zweiter Ordnung eine Gerade mit der Steigung  $ST=2 \cdot (k/c)^{0,5}$  und dem Ordinatenabschnitt  $OA=1/((c \cdot k)^{0,5} \cdot [A](0))$ . Bei Kenntnis der Konstanten c (siehe Kapitel 3.4) kann auf diese Weise aus der Steigung also direkt die Geschwindigkeitskonstante k bestimmt werden. Eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten k ist die Eliminierung der Konstanten c, da nicht auszuschließen ist, daß diese Konstante nicht mit einem systematischen Fehler behaftet ist. Dividiert man die Steigung ST durch den Ordinatenabschnitt OA, kürzt sich c heraus und man erhält:



$$\frac{ST}{OA} = 2 \cdot k \cdot [A](0) \quad \text{Gleichung 7.2.9}$$

beziehungsweise nach auflösen nach k:

$$k = \frac{ST}{2 \cdot OA \cdot [A](0)} \quad \text{Gleichung 7.2.10}$$

### **7.2.3 Auswertung einer Folge von zwei Reaktion erster Ordnung mittels der Singulett-sauerstoffphosphoreszenz**

Reaktionen erster Ordnung werden zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten, wie in Kapitel 7.2.1 beschrieben, ausgewertet. Bestimmt wird auf diese Weise die langsamste Konstante also auch nur der langsamste Reaktionsschritt. Für die Bildung von Singulett-sauerstoff erhält man für eine Folge von zwei Reaktionen erster Ordnung die folgende Gleichung:

$$\frac{d[{}^1O_2]}{dt} = [A](0) \cdot \frac{k_2 \cdot k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 \cdot t} - e^{-k_2 \cdot t}) \quad \text{Gleichung 7.2.11}$$

Für das sich daraus ergebene Phosphoreszenzsignal  $I_P$  gilt mit Gleichung 2.1.10 und Gleichung 7.2.4:

$$I_P = c \cdot [A](0) \cdot \frac{k_2 \cdot k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 \cdot t} - e^{-k_2 \cdot t}) \quad \text{Gleichung 7.2.12}$$

Wird diese Gleichung nun differenziert und die erste Ableitung  $I_P(t)'$  gleich Null gesetzt, ergibt sich daraus die Lage des Maximums der Phosphoreszenz-Zeit-Kurve nach folgender Gleichung

$$t_{\max} = \frac{1}{k_2 - k_1} \cdot \ln \frac{k_2}{k_1} \quad \text{Gleichung 7.2.13}$$

Ist eine Geschwindigkeitskonstante und das zeitliche Maximum der Meßkurve bekannt, kann anhand der Gleichung 7.2.13 die zweite Geschwindigkeitskonstante der schnelleren Reaktion bestimmt werden.

### 7.2.4 Ableitung des Zeitgesetzes für den Keton-katalysierten Zerfall der Peroxoiminoessigsäure

Die nachfolgende Ableitung für den Keton-katalysierten Zerfall der Peroxoiminoessigsäure (PIES) bezieht sich auf die bereits in Kapitel 4.1.2 wiedergegebenen Reaktionsmechanismen 4.1.3, 4.1.4 und 4.1.5.

Für die Bildung von Singulett-Sauerstoff gilt nach Reaktion 7 des Reaktionsschemas 4.1.5:

$$\frac{d[{}^1\text{O}_2]}{dt} = k_7 \cdot [\text{Di}] \cdot [\text{PIES}^-] \quad \text{Gleichung 7.2.14}$$

Für die Bildungsgeschwindigkeit des Dioxirans (Di) gilt weiterhin:

$$\frac{d[\text{Di}]}{dt} = k_6 \cdot [\text{II}] - k_7 \cdot [\text{Di}] \cdot [\text{PIES}^-] = 0 \quad \text{Gleichung 7.2.15}$$

Die Gleichung 7.2.15 kann gleich null gesetzt werden, da es sich um einen quasi-stationären Zustand handelt, was bedeutet, daß die Bildungs- und Zerfallsgeschwindigkeit der Zwischenprodukte annähernd gleich ist.

Wird Gleichung 7.2.15 umgeformt und in Gleichung 7.2.14 eingesetzt, ergibt sich:

$$\frac{d[{}^1\text{O}_2]}{dt} = k_6 \cdot [\text{II}] \quad \text{Gleichung 7.2.16}$$

Weiterhin gilt:

$$\frac{d[\text{II}]}{dt} = k_5 \cdot [\text{I}] \cdot [\text{OH}^-] - (k_{-5} \cdot [\text{H}_2\text{O}] + k_6) = 0 \quad \text{Gleichung 7.2.17}$$

mit

$$k_{-5} \cdot [\text{H}_2\text{O}] \gg k_6 \quad \text{Gleichung 7.2.18}$$

Daraus ergibt sich für [II]:

$$[\text{II}] = \frac{k_5 \cdot [\text{I}] \cdot [\text{OH}^-]}{k_{-5} \cdot [\text{H}_2\text{O}]} \quad \text{Gleichung 7.2.19}$$

Mit folgender Vereinfachung

$$K_5 = \frac{k_5}{k_{-5} \cdot [\text{H}_2\text{O}]} \quad \text{Gleichung 7.2.20}$$

kann für die  ${}^1\text{O}_2$ -Bildungsgeschwindigkeit auch der nachfolgende Ausdruck geschrieben werden:

$$\frac{d[{}^1\text{O}_2]}{dt} = K_5 \cdot k_6 \cdot [\text{I}] \cdot [\text{OH}^-]. \quad \text{Gleichung 7.2.21}$$

Die Bildung des Zwischenproduktes I kann durch die folgende Formel wiedergegeben werden:

$$\frac{d[\text{I}]}{dt} = k_4 \cdot [\text{KET}]_{\text{gl}} \cdot [\text{PIES}] + k_{-5} \cdot [\text{II}] \cdot [\text{H}_2\text{O}] - k_{-4} \cdot [\text{I}] - k_5 \cdot [\text{I}] \cdot [\text{OH}^-] = 0. \quad \text{Gleichung 7.2.22}$$

Hierin steht  $[\text{KET}]_{\text{gl}}$  für die Gleichgewichtskonzentration an.

Nach dem Einsetzen von Gleichung 7.2.19 und Auflösen nach der Konzentration des Zwischenproduktes I, nimmt Gleichung 7.2.22 die folgende Form an:

$$[\text{I}] = K_4 \cdot [\text{KET}]_{\text{gl}} \cdot [\text{PIES}] \quad \text{Gleichung 7.2.23}$$

mit

$$K_4 = \frac{k_4}{k_{-4}}. \quad \text{Gleichung 7.2.24}$$

Für die  ${}^1\text{O}_2$ -Bildungsgeschwindigkeit erhält man mit Gleichung 7.2.21 und Gleichung 7.2.23:

$$\frac{d[{}^1\text{O}_2]}{dt} = K_4 \cdot K_5 \cdot k_6 \cdot [\text{OH}^-] \cdot [\text{KET}]_{\text{gl}} \cdot [\text{PIES}]. \quad \text{Gleichung 7.2.25}$$

Die Gesamtkonzentration der Peroxoiminoessigsäure setzt sich wie folgt zusammen:

$$[\text{PIES}]_{\text{T}} = [\text{PIES}] + [\text{PIES}^-]. \quad \text{Gleichung 7.2.26}$$

Mit Hilfe der Säurekonstante  $K_s^{\text{PIES}}$  ergibt sich für die Konzentration an undissoziierter Peroxoiminoessigsäure (PIES):

$$[\text{PIES}] = \frac{[\text{PIES}]_{\text{T}} \cdot [\text{H}^+]}{([\text{H}^+] + K_s^{\text{PIES}})}. \quad \text{Gleichung 7.2.27}$$

Setzt man Gleichung 7.2.27 in Gleichung 7.2.25 ein, zeigt die  ${}^1\text{O}_2$ -Bildungsgeschwindigkeit folgende Abhängigkeit:

$$\begin{aligned} \frac{d[{}^1\text{O}_2]}{dt} &= K_4 \cdot K_5 \cdot k_6 \cdot [\text{OH}^-] \cdot [\text{KET}]_{\text{gl}} \cdot [\text{PIES}]_{\text{T}} \cdot \frac{[\text{H}^+]}{([\text{H}^+] + K_s^{\text{PIES}})} \\ &= K_4 \cdot K_5 \cdot k_6 \cdot \frac{K_w}{([\text{H}^+] + K_s^{\text{PIES}})} \cdot [\text{KET}]_{\text{gl}} \cdot [\text{PIES}]_{\text{T}} \end{aligned} \quad \text{Gleichung 7.2.28}$$

in der  $K_w$  für das Ionenprodukt des Wassers steht. Für die Bildungsgeschwindigkeit der Peroxoiminoessigsäure gilt weiterhin:

$$\frac{d[\text{PIES}]_{\text{T}}}{dt} = k_3 \cdot [\text{CH}_3\text{CN}] \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{gl}} + k_{-4} \cdot [\text{I}] - k_{-3} \cdot [\text{PIES}] - k_4 \cdot [\text{KET}]_{\text{gl}} \cdot [\text{PIES}] = 0$$

Gleichung 7.2.29

Durch Einsetzen von Gleichung 7.2.23 und 7.2.24 erhält man für die Gesamtkonzentration an Peroxoiminoessigsäure:

$$[\text{PIES}]_{\text{T}} = K_3 \cdot [\text{CH}_3\text{CN}] \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{gl}}$$

Gleichung 7.2.30

mit

$$K_3 = \frac{k_3}{k_{-3}}$$

Gleichung 7.2.31

Dadurch ergibt sich für die  $^1\text{O}_2$ -Bildungsgeschwindigkeit der folgende Zusammenhang:

$$\frac{d[{}^1\text{O}_2]}{dt} = K_3 \cdot K_4 \cdot K_5 \cdot k_6 \cdot \left( \frac{K_w}{[\text{H}^+] + K_s^{\text{PIES}}} \right) \cdot [\text{KET}]_{\text{gl}} \cdot [\text{CH}_3\text{CN}] \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{gl}} \quad \text{Gleichung 7.2.32}$$

Nach Einführung des pH-abhängigen Faktors  $F_{\text{pH}}$

$$F_{\text{pH}}' = \frac{K_w}{([\text{H}^+] + K_s^{\text{PIES}})}$$

Gleichung 7.2.33

und der Zusammenfassung aller Konstanten zu einer gemeinsamen Konstanten  $k_{\text{exp}}$

$$k_{\text{exp}} = K_3 \cdot K_4 \cdot K_5 \cdot k_6 \cdot F_{\text{pH}}' \cdot [\text{KET}]_{\text{gl}} \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{gl}}$$

Gleichung 7.2.34

wird Gleichung 7.2.32 zu:

$$\frac{d[{}^1\text{O}_2]}{dt} = k_{\text{exp}} \cdot [\text{CH}_3\text{CN}]$$

Gleichung 7.2.35

Für die Gesamtkonzentration an Keton  $[\text{KET}]_{\text{T}}$  gilt unter Berücksichtigung der Reaktionsschemata 4.1.3 und 4.1.4:

$$[\text{KET}]_{\text{T}} = [\text{KET}]_{\text{gl}} + [\text{Diol}] + [\text{Diol}^-] + [\text{HPP}] + [\text{HPP}^-]$$

Gleichung 7.2.36

Für die Diolanion-Konzentration  $[\text{Diol}^-]$  gilt:

$$[\text{Diol}^-] = \frac{K_{\text{Ia}} \cdot [\text{Diol}]}{[\text{H}^+]}$$

Gleichung 7.2.37

und für die Konzentration des 2-Hydroxy-2-hydroperoxopropananions  $[\text{HPP}^-]$

$$[\text{HPP}^-] = \frac{K_{2a} \cdot [\text{HPP}]}{[\text{H}^+]}. \quad \text{Gleichung 7.2.38}$$

Setzt man Gleichung 7.2.37 und 7.2.38 in Gleichung 7.2.36 ein, so erhält man den folgenden Term:

$$[\text{KET}]_T = [\text{KET}]_{\text{gl}} + \left(1 + \frac{K_{1a}}{[\text{H}^+]}\right) \cdot [\text{Diol}] + \left(1 + \frac{K_{2a}}{[\text{H}^+]}\right) \cdot [\text{HPP}]. \quad \text{Gleichung 7.2.39}$$

Weiterhin gilt:

$$K_1 = \frac{[\text{Diol}]}{[\text{KET}]_{\text{gl}}} \quad \text{Gleichung 7.2.40}$$

und somit

$$[\text{Diol}] = K_1 \cdot [\text{KET}]_{\text{gl}} \quad \text{Gleichung 7.2.41}$$

beziehungsweise

$$K_2 = \frac{[\text{HPP}]}{[\text{KET}]_{\text{gl}} \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{gl}}} \quad \text{Gleichung 7.2.42}$$

und

$$[\text{HPP}] = K_2 \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{gl}} \cdot [\text{KET}]_{\text{gl}}. \quad \text{Gleichung 7.2.43}$$

Setzt man Gleichung 7.2.41 und 7.2.43 in Gleichung 7.2.39 ein, ergibt sich nach Umformung für die Ketongleichgewichtskonzentration  $[\text{KET}]_{\text{gl}}$ :

$$[\text{KET}]_{\text{gl}} = \frac{[\text{KET}]_T}{1 + K_1 \cdot \left(1 + \frac{K_{1a}}{[\text{H}^+]}\right) + K_2 \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{gl}} \cdot \left(1 + \frac{K_{2a}}{[\text{H}^+]}\right)}. \quad \text{Gleichung 7.2.44}$$

Für die Gesamtkonzentration an undissoziiertem Wasserstoffperoxid  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  kann analog wie bei der Gesamtkonzentration des Ketons  $[\text{KET}]_T$  verfahren werden und es gilt in Anlehnung an das Reaktionsschema 4.1.4:

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = [\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{gl}} + [\text{HPP}] + [\text{HPP}^-]$$

$$= [\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{gl}} + \left(1 + \frac{K_{2a}}{[\text{H}^+]}\right) \cdot [\text{HPP}]$$

Gleichung 7.2.45

$$= [\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{gl}} + \left(1 + \frac{K_{2a}}{[\text{H}^+]}\right) \cdot K_2 \cdot [\text{KET}]_{\text{gl}} \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{gl}}$$

$$= [\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{gl}} \cdot \left(1 + K_2 \cdot [\text{KET}]_{\text{gl}} \cdot \left(1 + \frac{K_{2a}}{[\text{H}^+]}\right)\right)$$

Für die Gleichgewichtskonzentration an Wasserstoffperoxid  $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{gl}}$  kann unter Berücksichtigung der Gleichung 7.2.45 und der Säurekonstante des Wasserstoffperoxids  $K_S^{\text{H}_2\text{O}_2}$  auch geschrieben werden:

$$[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{gl}} = \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{T}} \cdot [\text{H}^+]}{\left(K_S^{\text{H}_2\text{O}_2} + [\text{H}^+]\right) \cdot \left(1 + K_2 \cdot [\text{KET}]_{\text{gl}} \cdot \left(1 + \frac{K_{2a}}{[\text{H}^+]}\right)\right)}$$

Gleichung 7.2.46

Zu weiteren Angaben und Diskussionen sei an dieser Stelle auf das Kapitel 4.1.2 verwiesen.

### **7.2.5 Ableitung des Zeitgesetzes für die Pyridin-katalysierte Perhydrolyse der Chlorameisensäureester**

Die nachfolgende Ableitung des Zeitgesetzes für die Pyridin-katalysierte Perhydrolyse des Chlorameisensäureesters wird exemplarisch für den Chlorameisensäureethylester (CAEE) in Anlehnung an den Reaktionsmechanismus 4.3.3 Seite 157 beschrieben. Die Ableitung gilt allerdings auch für alle weiteren besprochenen Chlorameisensäureester.

Im nachfolgenden steht CAEE für den Chlorameisensäureethylester und die Römischen Ziffern I, II beziehungsweise III für die jeweilige Verbindung, die auf diese Weise in dem Reaktionsschema 4.3.3 gekennzeichnet wurde.

Nach dem Reaktionsmechanismus 4.3.3 kann nur in der Reaktion 5 Singulett-Sauerstoff gebildet werden. Für die Bildungsgeschwindigkeit gilt dann folglich:

$$\frac{d[{}^1\text{O}_2]}{dt} = k_5[\text{III}]$$

Gleichung 7.2.47

Weiterhin gilt für die Bildungsgeschwindigkeit der Diperoxokohlensäure (III):

$$\frac{d[\text{III}]}{dt} = k_4 \cdot [\text{H}_2\text{O}_2] \cdot [\text{II}] - k_5 \cdot [\text{III}] = 0 \quad \text{Gleichung 7.2.48}$$

Die Gleichung 7.2.48 kann gleich null gesetzt werden, da es sich um einen quasi-stationären Zustand handelt. Ein quasi-stationärer Zustand liegt vor, wenn die zeitlich Konzentrationsänderung der Zwischenprodukte vernachlässigbar klein gegenüber der Konzentrationsänderung der Ausgangsstoffe und Endprodukte ist. Anders ausgedrückt bedeutet es auch, daß die Bildungs- und Zerfallsgeschwindigkeit der Zwischenprodukte annähernd gleich ist. Dieses sollte für die Konzentration des Zwischenproduktes (Diperoxokohlensäure (III)) zutreffen.

Wird Gleichung 7.2.48 in Gleichung 7.2.47 eingesetzt, erhält man:

$$\frac{d[{}^1\text{O}_2]}{dt} = k_4 \cdot [\text{H}_2\text{O}_2] \cdot [\text{II}] \quad \text{Gleichung 7.2.49}$$

Für die Bildungsgeschwindigkeit der N-Pyridiniumperoxoameisensäure (II) gilt Gleichung 7.2.50.

$$\frac{d[\text{II}]}{dt} = k_3 \cdot [\text{H}_2\text{O}_2] \cdot [\text{I}] - k_4 \cdot [\text{H}_2\text{O}_2] \cdot [\text{II}] = 0 \quad \text{Gleichung 7.2.50}$$

Setzt man diese Gleichung 7.2.50 in die Gleichung 7.2.49 ein, so ergibt sich für die  ${}^1\text{O}_2$ -Bildungsgeschwindigkeit:

$$\frac{d[{}^1\text{O}_2]}{dt} = k_3 \cdot [\text{H}_2\text{O}_2] \cdot [\text{I}] \quad \text{Gleichung 7.2.51}$$

Weiterhin gilt für die Bildungsgeschwindigkeit des Zwischenproduktes I:

$$\frac{d[\text{I}]}{dt} = k_2 \cdot [\text{CAEE}] \cdot [\text{Pyridin}]_{\text{gl}} - k_3 \cdot [\text{H}_2\text{O}_2] \cdot [\text{I}] = 0 \quad \text{Gleichung 7.2.52}$$

Mit Gleichung 7.2.51 und 7.2.52 ergibt sich letztendlich die Gleichung 7.2.53.

$$\frac{d[{}^1\text{O}_2]}{dt} = -\frac{d[\text{CAEE}]}{dt} = k_2 \cdot [\text{CAEE}] \cdot [\text{Pyridin}]_{\text{gl}} \quad \text{Gleichung 7.2.53}$$

### **7.3 Zusammensetzung der Puffer**

Für Messungen in Abhängigkeit des pH Werts wurden Puffer verwendet, deren Zusammensetzung in der folgenden Tabelle wiedergegeben ist:

pH	c(NaHCO <sub>3</sub> ) [mol/l]	c(NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) [mol/l]	c(Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ) [mol/l]	c(NaOH) [mol/l]
8,0	---	0,2	---	0,19
8,5	---	0,2	---	0,1972
9,1	0,25	0,03	---	---
9,3	0,25	---	---	0,045
9,9	0,25	---	---	0,13
10,0	0,25	---	---	0,145
10,5	0,25	---	---	0,20
11,0	---	---	0,2	0,05
12,0	---	---	0,2	0,17

**Tabelle 7.3.1:** Zusammensetzung der wäßrigen Pufferlösung

In allen Puffern war zusätzlich Dequest in einer Konzentration von  $0,1 \cdot 10^{-3}$  mol/l enthalten, um den radikalischen Zerfall der Peroxoverbindungen auszuschließen.

Wurden die eigenen Untersuchungen in Analogie zu den Versuchen von Wiberg durchgeführt, so wurde in einer Aceton-Wasser-Lösung der pH-Wert von pH = 8,2 durch di-Kaliumhydrogenphosphat-tri-hydrat (K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O) mit [K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O] = 0,05 mol/l und Salzsäure mit [HCl] = 0,005 mol/l eingestellt.



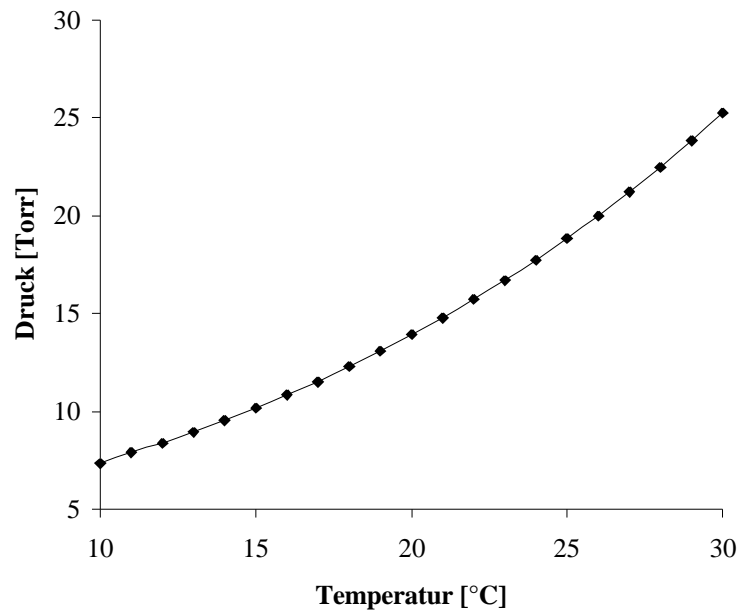
## 7.4 Wichtige Daten

### 7.4.1 Dampfdruck der Natriumchloridlösung

In der nachfolgenden Tabelle 7.4.1 ist die Temperaturabhängigkeit des Dampfdrucks über einer gesättigten Natriumchloridlösung aufgelistet.

Temperatur T [°C]	Dampfdruck $p_{\text{Sperr}}$ [Torr]
10	7,34
11	7,93
12	8,38
13	8,95
14	9,55
15	10,18
16	10,86
17	11,52
18	12,30
19	13,10
20	13,93
21	14,80
22	15,73
23	16,70
24	17,74
25	18,84
26	19,99
27	21,21
28	22,48
29	23,83
30	25,25

**Tabelle 7.4.1:** Temperaturabhängigkeit des Sättigungsdampfdrucks einer gesättigten Natriumchloridlösung



**Abb. 7.4.1:** Auftragung des Dampfdrucks einer gesättigten Natriumchloridlösung über der Temperatur

### 7.4.2 Freie Standardbildungsenthalpien wichtiger Verbindungen

Verbindung	$\Delta G_{298}^{\circ}$ [kJ/mol]
HOCl	-79,90
H <sup>+</sup>	0,00
Cl <sup>-</sup>	-131,06
Cl <sub>2</sub>	7,20
H <sub>2</sub> O	-237,18

**Tabelle 7.4.2:** Freie Standardbildungsenthalpien (Bard 1985)

## 7.5 Meßergebnisse

### 7.5.1 Meßergebnisse der Reaktion zwischen Acetonitril und Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Fluoracetone

In der Tabelle 7.5.1 finden sich die Meßwerte für die in Kapitel 4.1.2 beschriebenen Radziszewski-Reaktion von Acetonitril mit Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Fluoracetone.

Konzentration CH <sub>3</sub> CN [mol/l]	Konzentration H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [mol/l]	Konzentration Fluor- acetone [mol/l]	k <sub>exp</sub> [s <sup>-1</sup> ]
0,3	0,3	0,3	2,9·10 <sup>-4</sup>
0,3	0,3	6,9	2,8·10 <sup>-4</sup>
0,3	0,3	1,0	2,4·10 <sup>-4</sup>
0,3	0,3	1,5	2,06·10 <sup>-4</sup>
0,9	0,9	0,9	4,7·10 <sup>-4</sup>
0,1	0,1	1,0	1,59·10 <sup>-4</sup>
0,2	0,2	1,0	2,1·10 <sup>-4</sup>
1,0	0,1	0,1	6,0·10 <sup>-4</sup>

**Tabelle 7.5.1:** Meßwerte der Reaktion zwischen Acetonitril, Wasserstoffperoxid und Fluoracetone bei pH = 10,0 und T = 30°C

### 7.5.2 Meßergebnisse der Reaktion zwischen Chlorameisensäureethylester und Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Pyridin im Lösungsmittel THF

In der nachfolgenden Tabelle 7.5.2 sind die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung k<sub>exp</sub> (CAEE), die daraus berechneten Halbwertszeiten τ<sub>1/2</sub>, die Anzahl der Halbwertszeiten Z(τ<sub>1/2</sub>), für die die Reaktion nach pseudo-erster Ordnung abläuft, und die berechnete Konzentration an Singulett-Sauerstoff aufgeführt.

[Pyridin] in mol/l	$k_{\text{exp}}'$ (CAEE) in $\text{s}^{-1}$	$\tau_{1/2}$ in s	$Z(\tau_{1/2})$
0,1	$3,9 \cdot 10^{-4}$	1777	6,0
0,2	$5,1 \cdot 10^{-4}$	1359	7,0
0,25	$6,0 \cdot 10^{-4}$	1155	6,0
0,5	$9,4 \cdot 10^{-4}$	737	7,0
1,0	$1,6 \cdot 10^{-3}$	433	6,5
1,5	$2,1 \cdot 10^{-3}$	330	7,0
2,5	$3,6 \cdot 10^{-3}$	192	5,2

**Tabelle 7.5.2:** Meßergebnisse der Reaktion zwischen Chlorameisensäureethylester (CAEE) und Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Pyridin bei Variation der Pyridinkonzentration

[CAEE] = 0,05 mol/l; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 0,5 mol/l; 0,1 mol/l ≤ [Pyridin] ≤ 2,5 mol/l; THF; 25 °C; Pyridinzugabezeit: 1800 s

In der Tabelle 7.5.3 sind die Werte der Reaktion zwischen Chlorameisensäureethylester (CAEE) und Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Pyridin bei Variation der Wasserstoffperoxidkonzentration wiedergegeben.

c(CAEE) [mol/l]	c(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) [mol/l]	c(Pyridin) [mol/l]	$I_{\text{P(max)}}$ [mV]	$t_{\text{max}}$ [s]	$k_{\text{exp}}'$ (CAEE) [s <sup>-1</sup> ]
0,05	0,05	0,05	7,7	144	$3,3 \cdot 10^{-3}$
0,05	0,25	0,05	13,5	335	$6,8 \cdot 10^{-4}$
0,05	0,5	0,05	13,8	275	$3,1 \cdot 10^{-4}$
0,05	0,5	0,05	13,3	180	$3,7 \cdot 10^{-4}$
0,05 <sup>a</sup>	0,5	0,05	11,6	346	$2,6 \cdot 10^{-4}$
0,05 <sup>b</sup>	0,5	0,05	8,4	385	$3,1 \cdot 10^{-4}$
0,05 <sup>b</sup>	0,5	0,05	10,4	187	$3,0 \cdot 10^{-4}$
0,05	1,0	0,05	16,3	343	$2,8 \cdot 10^{-4}$
0,05	1,0	0,05	14,2	200	$2,8 \cdot 10^{-4}$
0,05	1,5	0,05	10,3	404	$2,3 \cdot 10^{-4}$
0,05	2,5	0,05	3,9	305	$1,2 \cdot 10^{-4}$

**Tabelle 7.5.3:** Meßwerte für die Reaktion zwischen Chlorameisensäureethylester(CAEE), Wasserstoffperoxid und Pyridin bei Variation der Wasserstoffperoxidkonzentration in THF bei 25°C mit einer Pyridinzugabezeit von 1800 s

(<sup>a</sup> Pyridinzugabezeit = 4035 s, <sup>b</sup> Pyridinzugabezeit = 0 s)

In der Tabelle 7.5.4 sind die Werte der Reaktion zwischen Chlorameisensäureethylester (CAEE) und Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Pyridin bei Variation der Chlorameisensäureethylesterkonzentration [CAEE] wiedergegeben.

[CAEE] in mol/l	$k_{\text{exp}}'$ (CAEE) in $\text{s}^{-1}$
0,05	$1,1 \cdot 10^{-3}$
0,1	$9,8 \cdot 10^{-4}$
0,2	$8,9 \cdot 10^{-4}$
0,25	$9,8 \cdot 10^{-4}$

**Tabelle 7.5.4:** Meßergebnisse für die Reaktion zwischen Chlorameisensäureethylester (CAEE) und Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Pyridin bei Variation der Chlorameisensäureethylesterkonzentration  
 $0,05 \text{ mol/l} \leq [\text{CAEE}] \leq 0,25 \text{ mol/l}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2,5 \text{ mol/l}$ ;  $[\text{Pyridin}]_g = 0,5 \text{ mol/l}$ ; THF;  $25^\circ\text{C}$ ; Pyridinzugabezeit: 1800 s

### 7.5.3 Meßergebnisse der Reaktion zwischen Chlorameisensäurebenzylester und Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Pyridin im Lösungsmittel THF

In der Tabelle 7.5.5 sind die Werte der Reaktion zwischen Chlorameisensäurebenzylester (CABE), Wasserstoffperoxid und Pyridin bei Variation der Wasserstoffperoxidkonzentration wiedergegeben.

c(CABE) [mol/l]	c(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) [mol/l]	c(Pyridin) [mol/l]	$I_{\text{P(max)}}$ [mV]	$t_{\text{max}}$ [s]	$k_{\text{exp}}'$ [s <sup>-1</sup> ]
0,05	0,05	0,05	9,6	160,0	$5,20 \cdot 10^{-3}$
0,05	0,25	0,05	12,7	144,2	$1,29 \cdot 10^{-3}$
0,05	0,5	0,05	22,5	75,6	$7,48 \cdot 10^{-4}$
0,05 <sup>a</sup>	0,5	0,05	6,65	81,1	$6,12 \cdot 10^{-4}$
0,05 <sup>b</sup>	0,5	0,05	26,3	107,1	$5,29 \cdot 10^{-4}$
0,05	1,0	0,05	28,3	42,8	$5,93 \cdot 10^{-4}$
0,05	1,5	0,05	16,6	185,8	$3,67 \cdot 10^{-4}$
0,05	2,5	0,05	5,2	375,4	$2,10 \cdot 10^{-4}$

**Tabelle 7.5.5:** Meßwerte für die Reaktion zwischen Chlorameisensäurebenzylester (CABE), Wasserstoffperoxid und Pyridin bei Variation der Wasserstoffperoxidkonzentration in THF bei  $25^\circ\text{C}$  mit einer Pyridinzugabezeit von 1800 s

(<sup>a</sup> Pyridinzugabezeit = 0 s, <sup>b</sup> Pyridinzugabezeit = 875 s)

In der Tabelle 7.5.6 sind die Werte der Reaktion zwischen Chlorameisensäurebenzylester (CABE) und Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Pyridin bei Variation der Pyridinkonzentration wiedergegeben.

c(CABE) [mol/l]	c(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) [mol/l]	c(Pyridin) [mol/l]	I <sub>P(max)</sub> [mV]	t <sub>max</sub> [s]	k <sub>exp</sub> ' [s <sup>-1</sup> ]
0,05	0,5	0,05	22,5	75,6	7,48·10 <sup>-4</sup>
0,05	0,5	0,2	34,0	26,6	1,07·10 <sup>-3</sup>
0,05	0,5	0,2	28,3	36,1	1,05·10 <sup>-3</sup>
0,05	0,5	0,5	41,7	18,4	2,03·10 <sup>-3</sup>
0,05	0,5	0,5	28,3	26,6	1,69·10 <sup>-3</sup>
0,05	0,5	1,0	37,6	14,4	3,05·10 <sup>-3</sup>
0,05	0,5	1,5	57,4	14,5	4,82·10 <sup>-3</sup>
0,05	0,5	1,5	49,2	42,8	3,72·10 <sup>-3</sup>
0,05	0,5	2,5	> 100		7,02·10 <sup>-3</sup>

**Tabelle 7.5.6:** Meßwerte für die Reaktion zwischen Chlorameisensäurebenzylester (CABE), Wasserstoffperoxid und Pyridin bei Variation der Pyridinkonzentration in THF bei 25°C mit einer Pyridinzugabezeit von 1800 s

#### **7.5.4 Meßergebnisse der Reaktion zwischen Chlorameisensäure-4-nitrobenzylester und Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Pyridin im Lösungsmittel THF**

Die nachfolgende Tabelle 7.5.7 enthält die Geschwindigkeitskonstanten k<sub>exp</sub>'(CANBE) der Reaktion zwischen Chlorameisensäure-4-nitrobenzylester, Wasserstoffperoxid und Pyridin in THF bei 25 °C.

c(CANBE) [mol/l]	c(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) [mol/l]	c(Pyridin) [mol/l]	k <sub>exp</sub> ' [s <sup>-1</sup> ]
0,05 <sup>a</sup>	0,5	0,05	1,8·10 <sup>-3</sup>
0,05 <sup>b</sup>	0,5	0,05	1,3·10 <sup>-3</sup>

**Tabelle 7.5.7:** Meßwerte für die Reaktion zwischen Chlorameisensäure-4-nitrobenzylester (CANBE), Wasserstoffperoxid und Pyridin in THF bei 25°C

<sup>a</sup> Pyridinzugabezeit: 960 s

<sup>b</sup> Pyridinzugabezeit: 5180 s

### **7.5.5 Meßergebnisse der Reaktion zwischen 4-Nitrobenzoylchlorid und Wasserstoffperoxid in THF**

In der nachfolgenden Tabelle werden die Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung für die in Kapitel 4.4.1 beschriebene Reaktion zwischen 4-Nitrobenzoylchlorid (NBC) und Wasserstoffperoxid wiedergegeben.

Konzentration NBC [mol/l]	Konzentration H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [mol/l]	k <sub>la</sub> '(NBC) s <sup>-1</sup>	k <sub>s</sub> '(NBC) s <sup>-1</sup>
0,025	0,25	1,9·10 <sup>-3</sup>	3,9·10 <sup>-3</sup>
0,025	0,375	2,2·10 <sup>-3</sup>	3,8·10 <sup>-3</sup>
0,025	0,50	2,1·10 <sup>-3</sup>	4,6·10 <sup>-3</sup>
0,025	0,75	1,8·10 <sup>-3</sup>	7,1·10 <sup>-3</sup>
0,013	0,39	1,5·10 <sup>-3</sup>	3,4·10 <sup>-3</sup>
0,0195	0,39	1,8·10 <sup>-3</sup>	3,6·10 <sup>-3</sup>
0,026	0,39	2,1·10 <sup>-3</sup>	4,0·10 <sup>-3</sup>
0,039	0,39	2,6·10 <sup>-3</sup>	4,9·10 <sup>-3</sup>
0,065	0,39	3,0·10 <sup>-3</sup>	5,7·10 <sup>-3</sup>

**Tabelle 7.5.8:** Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung k<sub>la</sub>'(NBC) und k<sub>s</sub>'(NBC) für die Reaktion zwischen 4-Nitrobenzoylchlorid (NBC) und Wasserstoffperoxid in THF bei 25 °C

k<sub>s</sub>'(NBC) wurde mit Hilfe folgender Gleichung berechnet:

$$t_{\max} = \frac{1}{k_2 - k_1} \cdot \ln \frac{k_2}{k_1}.$$

**Gleichung 7.2.13**

## **Danksagung**

Herrn Professor Dr. H.-D. Brauer danke ich für seine zahlreichen Ratschläge und die Bereitstellung sämtlicher Arbeitsmaterialien, die diese Doktorarbeit erst ermöglicht haben.

Weiterhin möchte ich Herrn Prof. Dr. R. Schmidt für seine Hilfestellung bei der Lösung experimenteller und theoretischer Probleme danken.

Bei der gesamten Arbeitsgruppe von Prof. Brauer und Prof. Schmidt möchte ich mich ebenfalls bedanken für das gute Arbeitsklima und die kollegiale Zusammenarbeit. Mein besonderer Dank gilt hierbei Herrn Dr. Bender und Herrn Dr. Eckhardt.

An dieser Stelle möchte ich auch meinen Eltern danken, die mir eine aussichtsreiche Zukunft ermöglicht haben und immer für mich da sind.

Besonders dankbar bin ich auch meinem Partner und allen meinen Freunden für die vielfältige Unterstützung.



# Lebenslauf

<u>Persönliche Daten:</u>	Name:	Beate Eilers
	Geboren am:	11.11.1970
	Geburtsort:	Braunschweig
	Familienstand:	ledig
<u>Berufspraxis:</u>	seit 11.2001	Tätigkeit als Clinical Research Associate bei der ICON Clinical Research GmbH Langen
<u>Promotion:</u>	02.1997	Beginn der Dissertation bei Prof. Dr. H.-D. Brauer am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie an der Johann Wolfgang Goethe Universität Frankfurt am Main
<u>Weiterbildung:</u>	05.2001- 11.2001	Qualifizierung im Telelearning Center der Bad Homburger Akademie
	11.2000- 01.2001	Berufswegeplanung bei der Ifas AG
<u>Studium:</u>	10.1990- 01.1997	Diplomchemie an der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig
	01.1996- 01.1997	Diplomarbeit bei Prof. Dr. H. Cammenga am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Technischen Universität Carolo- Wilhelmina zu Braunschweig
	15.01.1997	Erwerb des Diploms in Chemie
<u>Schulausbildung:</u>	1983- 1990	Gymnasium Martino-Katharineum in Braunschweig
	09.05.1990	Erhalt der Allgemeinen Hochschulreife
	1981- 1983	Orientierungsstufe in Wendeburg
	1977- 1981	Grundschule in Braunschweig-Völkenrode