



Doctoral Thesis

## **Transiente Ionenpaare gebildet aus radikalischen Charge-Transfer-Komplexen in polaren Systemen Pulsradiolyse wässriger OH-Radikal-Reaktionen**

**Author(s):**

Büchler, Heinrich

**Publication Date:**

1976

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000101335> →

**Rights / License:**

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

**TRANSIENTE IONENPAARE GEBILDET AUS  
RADIKALISCHEN CHARGE-TRANSFER-KOMPLEXEN  
IN POLAREN SYSTEMEN PULSRADIOLYSE  
WÄSSRIGER OH-RADIKAL-REAKTIONEN**



**ABHANDLUNG**  
zur Erlangung  
des Titels eines Doktors der Naturwissenschaften  
der  
**EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZÜRICH**

vorgelegt von  
**HEINRICH BÜCHLER**  
Dipl. Chemiker ETHZ  
geboren am 18. April 1948  
von Wetzikon (ZH)

angenommen auf Antrag von  
Prof. Dr. Hs. H. Günthard, Referent  
PD Dr. R. E. Bühler, Korreferent

## 7. ZUSAMMENFASSUNG

In der Reaktion der OH-Radikale mit wässrigen Alkyliodidlösungen wird ein äusserer Charge-Transfer (CT) Komplex  $(RI \cdot OH)_{aq}$  gebildet, der in einem schnellen, vom Lösungsmittel unterstützten, Gleichgewicht mit dem inneren CT-Komplex  $(R^+ \cdot IOH^-)_{aq}$  ist. Dabei reagiert das Alkyliodid als dissoziativer Donor und das OH-Radikal als assoziativer Akzeptor. Die mittels Pulsradiolyse in  $N_2O$  gesättigten wässrigen Alkyliodidlösungen studierten transienten Absorptionen bestehen aus einer vom Alkylrest unabhängigen Bande bei  $352 \pm 2$  nm, die dem komplexierten  $IOH^-$  Ion zugehört, und einer vom Alkylrest abhängigen Bande, die für Methyl- bis Isopropyl-iodid von 310 bis 323 nm variiert. Dieser letztere Peak wird der CT-Bande entweder des äusseren oder des inneren CT-Komplexes zugeordnet. Entsprechend wird der Extinktionskoeffizient der CT-Bande für Aethyliodid mit Maximum bei 315 nm bestimmt als  $\epsilon = 3000 \pm 800 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  oder  $12000 \pm 3000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , je nach Zuordnung zum äusseren oder zum inneren Komplex. In einer detaillierten numerischen Computersimulation des gesamten Reaktionsmechanismus wurden die für den Aufbau und den Zerfall der Transienten wesentlichen Reaktionskonstanten bestimmt. Für das CT-Gleichgewicht zwischen äusserem und

innerem Komplex wurde die Gleichgewichtskonstante bestimmt:  $K=0.25 \pm 0.05$ . Da solche Gleichgewichte existieren, können Radikalreaktionen in polaren Systemen in ionische Reaktionen übergehen.

Um die Zuordnung der alkylrestunabhängigen Bande zum komplexierten  $\text{IOH}^-$  zu festigen, wurde dieses Teilchen in  $\text{N}_2\text{O}$  gesättigten wässrigen Iodidlösungen separat untersucht und der entsprechende Reaktionsmechanismus ebenfalls numerisch simuliert. Dabei wurden ein  $\epsilon_{335}(\text{IOH}^-) = (4.5 \pm 2.0) \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  sowie die wesentlichen Aufbau- und Zerfallsreaktionskonstanten bestimmt. Im Anschluss konnte das spektrale und kinetische Verhalten eines wichtigen Pseudohalogenids ( $\text{HCN}/\text{CN}^-$ ) erarbeitet werden. Damit wurde einer der wenigen Fälle eines kompletten und quantitativ verstandenen Reaktionsmechanismus vorgestellt.