

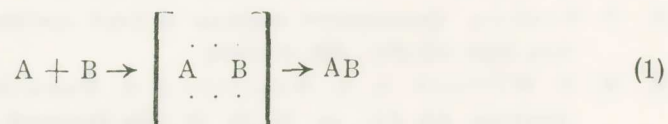
ΣΥΝΕΔΡΙΑ ΤΗΣ 27^{ΗΣ} ΝΟΕΜΒΡΙΟΥ 1980

ΠΡΟΕΔΡΙΑ ΓΕΩΡΓΙΟΥ Ε. ΜΥΛΩΝΑ

ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ — **Über eine Reaktionsstrahlung im Mikrowellenbereich**, von *G. Karagounis - D. Bersis* *. Ἀνεκρινώθη ὑπὸ τοῦ Ἀντεπιστέλλοντος Μέλους τῆς Ἀκαδημίας κ. Γ. Καραγκούνη.

Das Ziel vorliegender Untersuchung was die eventuelle Existenz einer Strahlung im Bereich der Mikrowellen beim Verlauf chemischer Reaktionen nachzuweisen, welche uns auf Grund folgender Überlegungen wahrscheinlich erschien.

Bekanntlich nimmt man bei Reaktionen, welche eine Aktivierungsenergie benötigen, an, dass die Reaktionspartner (A und B) durch den Zustand eines kurzlebigen, energiereichen «Übergangskomplexes» A B passieren von welchem aus sie dann zu den Endprodukten AB übergehen :



Wir nehmen nun an, dass innerhalb des Übergangskomplexes die reagierenden Partner, zumindest an den Reaktionsstellen der Moleküle, eine Gemeinsamkeit sowohl der Elektronen als auch der Energieniveaus besitzen. Die frei sich bewegenden Elektronen besitzen die Energieniveaus beider Partner, deren Höhen überdies durch den

* Γ. ΚΑΡΑΓΚΟΥΝΗ - Δ. ΒΕΡΣΗ, **Περί μιᾶς ἀκτινοβολίας μικροκυμάτων κατὰ τὴν πορείαν χημικῶν ἀντιδράσεων**. (Kiphissia, Leoforos Kiphissias 333).

gemeinsamen Elektronenverband eine gewisse Annäherung erfahren haben. Die Folge hiervon ist, dass im Übergangskomplex Elektronensprünge, d. h. Absorptionen bzw. Emissionen möglich werden die weder dem A noch dem B zukommen.

Das Gesagte kann schärfer gefasst werden durch Anwendung des wellenmechanischen Kastenmodelles des entarteten Elektronengases, wie dies von H. Kuhn¹, N. S. Bayliss² und anderen für den Fall der Berechnung der Energieniveaus von Polyketten geschehen ist. Wir betrachten den Übergangskomplex vereinfachend, als einen eindimensionalen Kasten der Länge L mit unendlich hohen Wänden innerhalb deren sich die Elektronen, die an der Reaktion teilnehmen, sich frei bewegen. Die Lösung der Differentialgleichung von Schrödinger (2)

$$\frac{d^2\Psi}{ds^2} + \frac{8\pi^2m}{h^2} (E - V_s) \Psi = 0 \quad (2)$$

mit den auferlegten Randbedingungen (3) für die potentielle Energie V

$$\text{und} \quad \begin{aligned} V &= 0 && \text{für } 0 < s < L, \\ V &= \infty && \text{für } L < s \text{ und } s < 0 \end{aligned} \quad (3)$$

führt zu der Wellenfunktion (4)

$$\Psi_n = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{\pi s}{L} n \quad (4)$$

auf Grund welcher die Eigenwerte der Energien innerhalb des Kastens nach Gleichung (5) abgeleitet werden,

$$E_n = \frac{h^2 n^2}{8mL^2}. \quad (5)$$

Die Besetzung dieser Energieniveaus mit Elektronen erfolgt dann unter Anwendung des Pauli Prinzipes, wonach keine Elektronen in allen vier Quantenzahlen miteinander übereinstimmen dürfen. Im Falle der Bromaddition an einer Doppelbindung haben wir es mit zwei Elektronen zu tun, einem 2p- Elektron des C- Atomes an der Doppelbindung und eine 4p- Elektron aus des äusseren Schale des Bromatoms. Damit wäre

1. H. Kuhn, Helv. chim. 31, 1441 (1948).

2. N. S. Bayliss, J. chem. Phys. 16, 287 (1948).

das erste Energienniveau mit der Quantenzahl $n = 1$ vollbesetzt, sodass die Energieübergänge notwendigerweise zwischen $n = 1$ und $n = 2$ und zurück erfolgen müssen, entsprechend einer Absorption -bzw. Emission von Strahlung. Die Wellenlänge dieser Strahlung errechnet sich, durch Anwendung von Gleichung (5) zu

$$E_2 - E_1 = \frac{h^2}{8mL^2} (n_2^2 - n_1^2) = h\nu \quad (6)$$

welche nach der Frequenz aufgelöst, die Form annimmt

$$\nu = \frac{h}{8mL^2} \cdot 3 \quad (7)$$

Gleichung (7) kann als ein konstantes Produkt der einzigen Variablen der Frequenz (ν) und der Länge des Kastens (L) ausgedrückt werden, dessen Betrag, für den vorliegenden Fall eines Überganges von $n = 1$ auf $n = 2$ den Wert 0,276 besitzt :

$$\nu \cdot L^2 = \frac{h}{8m} \cdot 3 = 0.276 \quad (8)$$

Setzt man beispielsweise für L den Wert von 500 \AA ein so ergibt sich eine Frequenz von 12 Giga Herz d.i. 12×10^9 Herz. In der unten beschriebenen Mikrowellenapparatur wird mit einer Frequenz von $9,545 \text{ GHz} \pm 10$ Megacycles: Wie bereits erwähnt, das Model erlaubt einen Vorgang in Richtung Emission wie auch Absorption. Da aber der Übergangskomplex ein Zustand relativ hoher Energie ist, der unter Wärmeentwicklung in die Endprodukte übergeht, überwiegt der Vorgang der Emission, die jedoch nur einen geringen Teil des Gesamtenergieabfalles ausmacht.

Zum experimentellen Nachweis der vermuteten Ausstrahlung benutzten wir, in Anlehnung an Publikationen von L. W. Hrubesh, A. S. Laddux Jr und D. C. Johnson³ sowie M. L. Lazarus, S. Novak und

3. L. W. Hrubesh - A. S. Madux Jr - D. C. Johnson, paper No 82, Pittsburg Conference on Analyt. Chemistry March, 1974. Ravi Varma - L. W. Hrubesh, Chemical Analysis by Microwave Rotational Spektroskopie, 1979 J. Wiley & Sons.

E. D. Bullimore⁴, eine unserem Problem angepasste Apparatur, welche aus Fig. 1 ersichtlich ist. Ein Klystron, gespeist durch eine stabilisierte Spannung, sendet in die Wellenleiter (stark gezeichnet) eine Mikrowelle der Frequenz von 9,545 GHz mit einer Bandbreite von 20 Megahertz. Sie wird in zwei Strahlen geteilt, die nach passieren der Attenuators 1 und 2 den Raum R, gelegen in dessen Mitte, von entgegengesetzten Richtungen kommend, aufeinander treffen. An der Stelle sp. wird durch eine runde Öffnung von 8 mm Durchmesser das Reagenzrohr eingeführt in welchem die zu untersuchende Reaktion vor sich geht. Die beiden Strahlen gelangen, nachdem sie durch den Richtungskoppler dirigiert werden, in die Diode, welche die Wechselspannung der Welle aufrichtet und das Gleichnungssignal zum Verstärker führt. Hierauf folgt das Aufschreiben desselben durch den Recorder. Im Gleichgewicht wird die Nullstelle am Recorder beobachtet, worauf die Reaktion im Raume R ausgelöst wird. Erscheint beim Verlauf der Reaktion eine zusätzliche Strahlung oder wird Strahlung absorbiert so wird das Gleichgewicht gestört was als ein Signal am Recorder erscheint. Vor Ausführung der Versuchsreaktionen wurde die Empfindlichkeit der Anordnung dadurch geprüft, dass eine kleine Sendeantenne durch die Öffnung Sp in den Raum R eingeführt wurde und ein Signal von der Stärke von 2×10^{-6} Watt der Frequenz von 9.7 MH gesandt wurde. Der Recorder antwortete mit dem aus Fig. 2 ersichtlichen Ausschlag, was bedeutet, dass die Anordnung eine Gleichgewichtsstörung von weniger als 2 Millionstel Watt bequem anzeigen kann.

Als Reaktionen wählten wir die Addition der Halogene Cl_2 , Br_2 und J_2 an die Doppelbindung von etwa 20 organischen, ungesättigten Molekülen verschiedenster Konstitution. Der Reaktionsverlauf wird aus den Fig. 3, 4, 5 und 6 ersichtlich, welche als Potential — Zeitkurven verstanden sein sollen. Sie zeigen, dass in der Tat Emissions- bzw. Absorptionseffekte bei der Halogenaddition an Doppelbindungen auftreten, und zwar im Bereich der Mikrowellen.

Es sind drei Parameter, welche den Verlauf dieser Kurven charakterisieren. Das Zeitintervall t_2 , welches die Zeit misst vom Augenblick

4. M. J. Lazarus - S. Novak - E. D. Bullimore, Microwave J, 14, 43 (1971).

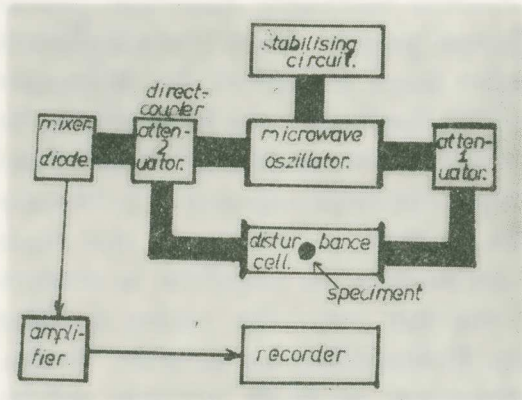


Fig. 1. Blockdiagramm der benutzten Mikrowellenanordnung.

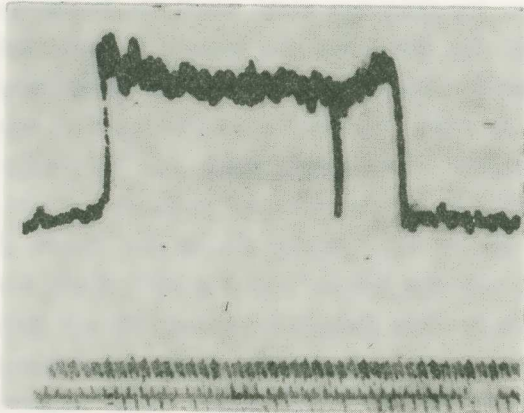


Fig. 2. Ausschlag am Recorder durch ein Signal von 2μ Watt der Frequenz von $9.545 \cdot 10^9$ Herz.

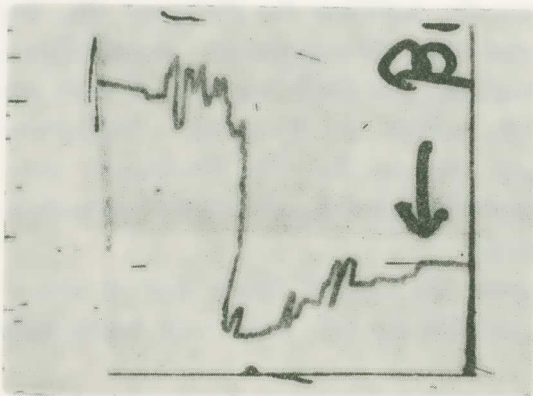


Fig. 3. Br_2 -Addition an Furan.

Fig. 4. Br₂- Addition an Tetralin.

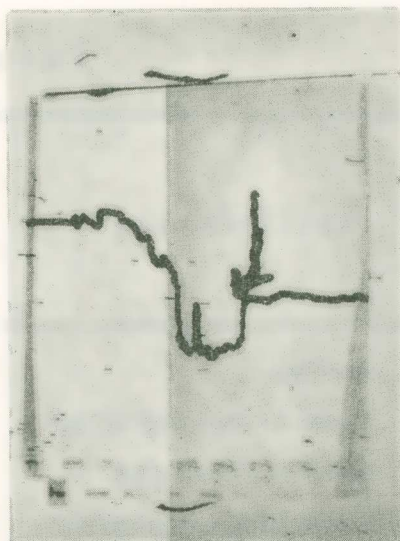


Fig. 5. Br₂- Addition an trans-2-Hexenylbutyrat.

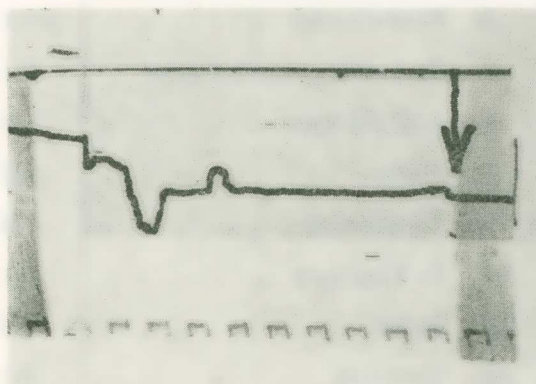
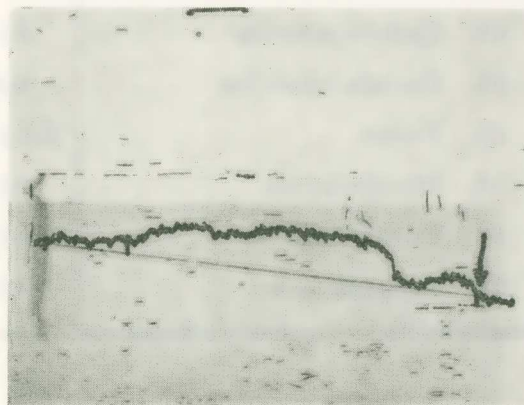


Fig. 6. J₂- Addition an Pyrrol mit nachfolgender Polymerisation.



T A B E L L E

Verbindungen	Reaktionspartner			
	Cl ₂		Br ₂	
	t ₁	t ₂	t ₁	t ₂
1. Anethol	Kein Spektrum		3.9	6.0
2. trans - 2 - Hexylenbutyrat .	0.6	4.6	7.5	12.9
3. cis - Hexylenbutyrat . .			0.6	1.7
4. Allylcyclohexylpropionat .	Kein Spektrum		Kein Spektrum	
5. Zimtalkohol	>0.1	3.8	0.4	4.1
6. Crotonsäuremethylester .	0.1	4.2	2.9	5.0
7. Aethylbuten	0.6	3.3	0.8	8.2
8. Pinen	0.2	2.2	0.8	6.9
9. Terpinolen	0.4	3.2	0.8	7.2
10. d - Limonen	0.1	5.7	1.7	5.4
11. Inden	0.3	4.1	0.6	5.0
12. Tetralin	0.1	2.9	>0.1	6.0
13. Cycloheptatrien	0.1	4.7	1.7	5.1
14. Cyclododekatrien	0.4	4.8		
15. Furan	Kein Spektrum		1.6	4.2
16. Dihydropyran	0.1	2.4	2.1	7.6
17. Cyclohexen	0.1	8.0	0.1	3.3
18. Acenaphthen	>0.1	5.1	>0.1	5.1

der Vermischung der Reaktionspartner bis zum Ende der Reaktion, die Inkubationszeit t_1 , das ist die Zeit die verstreicht vom Moment der Vermischung bis zum Beginn der Reaktion und die Höhe des Signales, von der Nulllinie aus gemessen. In den Tabellen sind die Reaktionspartner mit ihren entsprechenden Zeiten t_1 und t_2 zusammengestellt. Ein vierter sehr wichtiger Parameter ist die genaue Frequenz welche, die Reaktion emittiert. Es ist zu erwarten, dass diese von Verbindung zu Verbindung etwas variiert. Das geht schon aus den Tatsachen der obigen Tabellen hervor wonach für einige Verbindungen kein Signal beobachtet wurde. Wir glauben, dass dieses dadurch zustande kommt, dass das Signal bei einer Frequenz erscheint die ausserhalb der Bandbreite der benutzten Anordnung liegt. Es soll unsere nächste Aufgabe sein eine Anordnung aufzustellen, welche die Signalhöhe bei verschiedenen Frequenzen zu messen gestattet und so eine experimentelle Prüfung von Gleichung (8) ermöglicht.

Wir untersuchten nach der gleichen Methode auch die katalytische H_2O_2 -Zersetzung sowie die H_2 -Bildung aus Metallen und Säuren. Die beobachteten Effekte werden jedoch durch die dielektrische Inhomogenität, welche die Gasentwicklung verursacht teilweise überdeckt bzw. verfälscht.

Π Ε Ρ Ι Λ Η Ψ Ι Σ

Χρησιμοποιούντες τὸ κυματομηχανικὸν πρότυπον τοῦ ηλεκτρονικοῦ ἀερίου διὰ τὸ σύμπλοκον μεταβιβάσεως χημικῶν ἀντιδράσεων καταλήγομεν εἰς μίαν ἀπλῆν ἐξίσωσιν, ἣτις μᾶς δίδει τὴν τάξιν μεγέθους τῆς παραδεχομένης ἀκτινοβολίας κατὰ τὴν χημικὴν ἀντίδρασιν. Περιγράφεται μία συσκευὴ μικροκυμάτων — $9,545 \cdot 10^9$ H. — ἣτις ἐπιτρέπει τὴν ἀνίχνευσιν ἀκτινοβολίας ἰσχύος μικροτέρας τῶν δεκάτων τοῦ ἑκατομμυριοστοῦ τοῦ Watt. Τῇ βοήθειᾳ τῆς συσκευῆς αὐτῆς διεπιστώθη διὰ εἴκοσι ἀντιδράσεις μεταξὺ ἀκορέστων ὀργανικῶν ἐνώσεων καὶ ἀλογόνων, ὅτι πράγματι ὑπάρχουν φαινόμενα ἐκπομπῆς καὶ ἀπορροφῆσεως μικροκυμάτων κατὰ τὴν πορείαν τῆς χημικῆς ἀντιδράσεως.