

FINSKA SUOMEN
KEMISTSAMFUNDETS KEMISTISEURAN
MEDDELANDEN TIEDONANTOJA

REDAKTÖR – TOIMITTAJA
Gösta Brunow

INNEHÅLL – SISÄLTÖ

Terje Enkvist: Preliminär analys av ett prov »mull» från multrum	2
Henrik Konschin, Raija Lunnala and Franciska Sundholm: Protolytic dissociation of electronically excited phenols related to lignin.....	8

Allt från provrör till avancerad elektronik - från APTA



Provröret torde knappast kräva någon presentation. Som ett exempel på elektroniken må här nämnas Coulter Counter.

Coulter Counter modell D Industrial, som är avbildad ovan, kan användas för bestämning av antal och storlek av partiklar inom området 1—75 μm . Tack vare enkel regleringsutrustning samt enkla metoder för tolkning av resultaten, lämpar sig instrumentet t. ex. för användning i laboratorier, tekniska läroinrättningar och universitet. Vårt stora urval jämte våra vidsträckta internationella kontakter garanterar Er snabba leveranser och förmånliga pris.

Kom på besök eller ring oss.

Oy TAMRO Ab
APTA
Nilsägatan 8
00510 Helsingfors 51
Tel. 70877

FINSKA SUOMEN KEMISTSAMFUNDETS KEMISTISEURAN MEDDELANDEN TIEDONANTOJA

82 årg.

1973 N:o 1

82 vuosik.

Utgiven av — Julkalsija — Publisher
Finska Kemistsamfundet — Suomen Kemistiseura — Chemical Society of Finland
Postbox 10476 Postilokero
Helsingfors — Helsinki

Styrelse — Hallitus

HOLGER SJÖBERG — NILS-ERIK ELLFOLK — LARS ANDERSEN — MÄRTA LINDBERG —
GÖSTA BRUNOW — ELSA EHRNROTH — TOR-MAGNUS ENARI — CHRISTINE WALLER —
KARIN SANDELIN

Sekreterare — Sihteeri

MÄRTA LINDBERG, Hemmansvägen 11 A Talontie, Helsingfors 30 Helsinki, tel. 58 26 27 puh.

Kassör — Rahastonhoitaja

BJÖRN HOLM, Kaserng. 16 A 10 Kasarmink. Helsingfors 13 Helsinki, tel. 46 04 11, 63 96 70 puh.

Arkivarie — Arkistonhoitaja

ANJA ANDERSEN, N. Hesperlag. 7 A P. Hesperlank. Helsingfors 26 Helsinki, tel. 49 08 78 puh.

Redaktör — Toimittaja

GÖSTA BRUNOW, Universitetets Kemiska Institut, S. Hesperlagatan 4 Helsingfors 10 Yliopiston
Kemian Laitos, Et. Hesperlankatu 4 Helsinki 10 tel. 44 01 37 puh.

CONTENTS

Terje Enkvist: Preliminär analys av ett prov »mull» från multrum	2
Henrik Konschin, Raija Lunnala and Franciska Sundholm: Protolytic dissociation of electronically excited phenols related to lignin.....	8

Preliminär analys av ett prov »mull» från multrum

Terje Enkvist

Kemiska Institutet, Helsingfors Universitet

Multrum utgör en miljövänlig ersättning för vattenklosetten, som slösar ca 80 liter dricksvatten per person och dag. I ett multrum blandas latrin med sopor och rinner ned i en behållare av polyester-glasfiberplast längs en snedställd yta utsatt för luftsyre. Ympning med trädgårdsjord åstadkommer en aerob biologisk nedbrytning vid ca +15°, ett slags långsam förbränning, där de organiska substanserna oxideras till koldioxid och vatten och de icke flyktiga närsalterna blir kvar i återstoden, den s.k. mullen.

Kemiska analyser av denna »mull» synes ej ha utförts. Med anledning av processens stora betydelse ur miljövårdssynpunkt har undert. låtit utföra en analys av sådan mull. Resultaten är preliminära, men synas dock värda att relatera (tabell 1).

Analysen

Provet av Finska Clivus Ab i samband med båtmässan i Helsingfors vårvintern 1972.

Analyserna utförda av Markkarteringstjänst (Viljavuusalvelu), Tavastvägen 155, Helsingfors 56, i mars 1972.

»Mullen» bestod av en brunaktig saltmassa med en svag lukt av multnande löv. Den innehöll rätt grova fibrer, som liknade rentvättade kartongfibrer. Ett par smärre metallföremål (ett tublock och en liten skruv) plockades bort före analysen.

Tabell 1. Analysresultat.

pH	7,6
Askhalt	63 %
»Humushalt»	23,7 %
Summa	86,7 %
(Resten 13,3 % kan förmodas innehålla främst fukt)	
Volymvikt	735 g/l

Lösligt i sur ammoniumacetatlösning.

Kalcium (Ca ²⁺)	14 000 mg/l	1,9 %
Kalium (K ⁺)	8 200 »	1,12 %
Fosfor (P)	1 500 »	0,20 %
Ledningsförmåga	92	

Lösligt i 2n saltsyra:

Bor (B)	4,2 mg/l	
Koppar (Cu)	32 »	0,0044 %
Mangan (Mn)	145 »	0,020 %
Magnesium (Mg)	960 »	0,13 %

Lösligt i vatten 1. sur ammoniumacetatlösning:

Nitratkväve (N i NO ₃ ⁻)	980 mg/l	0,13 %
Totalfosfor (P tot.)	3 700 »	0,50 %
Totalkväve (N tot.)		0,84 %
Ammoniak-kväve (N i NH ₃)	1 150 »	0,16 %
Nitritkväve (N i NO ₂ ⁻)	3 200 »	0,44 %
Klorid (Cl ⁻)	350 »	0,05 %
Sulfat (SO ₄ ²⁻)	650 »	0,09 %
I saltsyra löslig aluminium (Al)		0,87 %

Beräkning av oredovisade mineralbeståndsdelar

Om man omräknar analysresultaten till motsvarande oxider och NH₃ får man för huvudbeståndsdelarna de värden som ingår i tabell 2.

Tabell 2.

	%
CaO	2,66
K ₂ O	1,35
MgO	0,22
N ₂ O ₆	0,50
N ₂ O ₃	1,19
Al ₂ O ₃	1,64
P ₂ O ₅	1,15
NH ₃	0,19
	<hr/> 8,90

Om man förenklat antar att ammoniakken, men ej nitrit och nitrat avgår vid inaskningen vore de oredovisade mineralbeståndsdelarna $63 - (8,90 - 0,19) = 54,3$ %. Denna substans kan förmodas bestå av silikater från den ursprungligen tillsatta trädgårdsmyllan.

Uppskattning av gödningsvärdet

Om man tar i betraktande endast de viktigaste närsalterna, som innehåller grundämnen kalium, kväve och fosfor, och dessutom löslig kalk som kalcium- och magnesiumoxid, finner man att summan av dem räknat som oxider och NH₃ är

1,35 + 0,50 + 1,19 + 0,19 + 1,15 + 2,66 + 0,22 = 7,26 % av hela mullprovet eller 1,5 % = ca 1/9 av summan oorganisk substans = aska + ammoniak.

På denna närsaltandel, kalciumoxid och magnesiumoxid medräknad, är halten kali (K₂O), fosfor (som P₂O₅) och kväve (som N) den som framgår av tabell 3, i vilken för jämförelse införts också motsvarande värden för ett par slag av Y-lannos-konstgödning.

Tabell 3.

	Multrum-närsalter	Väk. Oulu Y-lannos	Normal super-Y-lannos
K ₂ O	18,6 %	18,0 %	15,0 %
P ₂ O ₅	15,8 »	15,0 »	20,0 »
total N	11,6 »	13,0 »	15,0 »
NO ₃ -N	7,8 ¹⁾ »	5,2 »	4,3 »

¹⁾ Här medräknat också nitritkväve.

Multrum-närsalternas sammansättning motsvarar alltså rätt nära den för »väkevå Oulu-Y-lannos».

Försök att uppskatta multrum-mullens teoretiska sammansättning.

En beräkning av det slag som anges i rubriken är svår på grund av osäkerheten i uppgifterna om ekskrementers och sopors kemiska sammansättning och om proportionen sopor till ekskrement. Den i det följande gjorda beräkningen bygger på till buds stående summariska uppgifter.

Enligt en vid K. tekniska högskolan (KTH) i Stockholm av Lindström utförd undersökning anges intaget i ett multrum per person och dag vara ungefär följande: Urin 1 liter, faeces 250 ml varav ca 200 ml vatten och ca 35 g organisk substans, i proportionerna 9 g kolhydrat, 14 g fett och 12 g äggvita.

Sopor: 200 g, askhalt 5 %, vattenhalt 20 %, fast nedbrytbar substans 75 %. Sopornas främsta beståndsdel är papper av olika slag.

Utbytet multrum-mull ca 20 kg per person och år. Enligt en äldre tysk uppgift innehåller en fullvuxen människas faeces och urin per år 1,14 kg fosfat (P₂O₅), 1,07 kg kali (K₂O) och 5,15 kg total-kväve (N).

Enligt en uppgift av Sunderman och Boerner (1) motsvarar urin per person och dag följande data: Volym 1250 ml, total-kväve 13,20 g, urea 24,3 g, urea-kväve 11,4 g, NH₃ 0,5 g, kreatinin 1,64 g, urinsyra 0,6 g, total mängd aminosyror 1,5 g,

klorider (Cl⁻) 7,0 g, fosfor som fosfat 1,0 g, natrium (Na⁺) 5,0 g, kalium (K⁺) 2,5 g, Ca 0,2 g, Mg 0,15 g, oorganiskt sulfat (SO₄²⁻) 0,80 g.

Multrum-mullens ej obetydliga halt av aluminium kan förmodas härröra från det mest av aluminiumsalter av hartssyror bestående limmet i sopornas papper. En blandning av lika delar basiska hartssyresalter med en resp. två molekyler hartssyra per aluminiumatom kan beräknas innehålla 5,9 % aluminium.

Det förefaller sannolikt att en stor del av kvävet i ekskrementerna i multrum-processen förbrukas vid den biologiska oxidationen. Om vi antar att kvantiteten total-kväve (N) i förhållande till summan av kali (K₂O) och fosfat (P₂O₅) är detsamma

som analysen utvisar (tabell 2) eller $\frac{11,6}{18,6 + 15,8} = 0,336$ bleve

mängden totalkväve per person och år på basen av den ovan nämnda tyska uppgiften 0,337 (1,14 + 1,07) kg = 0,74 kg N eller omräknat till nitratjon NO₃⁻ 3,28 kg.

Om vi antar att 60 % av soporna utgjordes av med aluminiumresinat (5,9 % Al) limmat papper, bleve mängden salt-syrelösligt aluminium i mullen per person och år 0,6 × 0,200 × 365 × 0,059 kg = 43,8 × 0,059 = 2,58 kg Al eller 7,46 kg beräknat som aluminiumhydroxid Al(OH)₃.

Om vi vidare antar att all natriumklorid i multrum-mull härrör från urinen och beräknar mängden ur den angivna siffran för urinens kloridhalt kommer vi till en »teoretisk»

mängd natriumklorid i multrum-mull om $\frac{\text{NaCl}}{\text{Cl}} \cdot 7 \times 0,365 \text{ kg} =$

4,21 kg koksalt per år.

Om vi på basen av de givna uppgifterna och antagandena gör en grov uppskattning av den »teoretiska» sammansättningen av multrum-mullen per år kommer vi till de som ingår i tabell 4.

Tabell 4.

Kg per person och år	Teoretiskt	Funnet
Kali (K ₂ O)	1,07	1,19
Fosfat (P ₂ O ₅)	1,14	1,02
Totalkväve som N	0,74	0,74
omräknat till NO ₃ ⁻	3,28	3,28
Natriumklorid (NaCl)	4,21	0,07
Aluminium omräknat till Al(OH) ₃	7,46	2,22
Oorg. sulfater som Na ₂ SO ₄	0,29	0,08
Övrig substans	2,55	
Summa	20,00	

För att få till stånd en om också mycket grov jämförelse med de funna värdena sätter vi summan funnet kali och fosfat = summan av de »teoretiska värdena» för samma beståndsdelar och räknar om de övriga beståndsdelarna i proportion till denna summa. Vi får då ur de funna analysvärdena de tal i kg per person och år som anges i kolumnen »funnet» i tabell 4.

Diskussion av resultaten

Det som främst faller i ögonen vid jämförelse av de båda kolumnerna i tabell 4 är den mycket stora skillnaden i mängden natriumklorid. I jämförelse därmed är skillnaden i mängderna aluminium beräknat som hydroxid, med betraktande av osäkerheten i de gjorda antagandena, av mindre betydelse.

Då natriumkloriden främst bör härröra från tillförd urin, ligger ett sådant antagande närmast till hands att antingen urin ej alls tillförts till det använda multrummet eller att urinen fått tillfälle att rinna av i vätskeform och ej kommit att vara med om den biologiska processen. Möjligheten av att »mullen» varit utsatt för urlakning med vatten förefaller mindre sannolik därför att i så fall de i vatten ytterst lättlösliga ammoniumsalterna också borde ha lösts ut tillsammans med natriumkloriden. En tänkbar möjlighet vore dock att urlakningen med vatten skett i ett tidigt stadium, innan den biologiska oxidationen hunnit verka så att kvävet i faeces ännu förelåg som äggviteämnen och först senare överförts i ammonium och andra kvävehaltiga salter.

Kloriderna är i allmänhet mindre önskvärda beståndsdelar av gödningsmedel. Urin har dock använts som gödningsmedel i tusentals år så att detta ej bör vara något oöverstigligt hinder för att använda multrum-mull som gödningsmedel.

Det undersökta provet har alltså en sammansättning, som avviker från den för multrum-mull teoretiskt beräknade. Den höga halten oredovisade mineralbeståndsdelar kunde tyda på att proportionen tillförd trädgårdsjord och/eller sand och andra oorganiska beståndsdelar i soporna varit onormalt hög. I övrigt är avvikelserna kvalitativt närmast till fördel: närsaltandelen av provet som uppgår till ca 1/9 av de oorganiska beståndsdelarna, har låg kloridhalt och liknar till sin sammansättning vanlig konstgödning (Y-lannos).

En betänklig sak är dock den betydande halten saltsyrelösligt aluminium, som torde härröra från papperslimmet i de tillförda soporna. I vatten lösta aluminiumjoner anses skada växtrötterna. Analysen ger ej svar på frågan i vad mån aluminiumet är lösligt i vatten.

Sammanfattning

Det undersökta provet multrum-mull innehåller ca 10 % närsalter jämförbara med vanlig konstgödning (Y-lannos). Kloridhalten är mycket låg, vilket kan betyda att urin ej tillförts eller att provet varit utsatt för urlakning med vatten i ett tidigt stadium, vilket vållat förluster av närsalter.

Halten saltsyrelösligt aluminium, som sannolikt härrör från sopornas papperslim, inger vissa betänkligheter. Fortsatta experiment borde uttröna graden av dess skadlighet och möjligheterna att förebygga den.

Med beaktande av multrum-processens stora betydelse vore systematisk, kemisk, kvalitativ och kvantitativ och biologisk undersökning av olika slag av multrum-mull mycket önskvärda.

References

1. F. W. Sunderman and F. Boerner, *Normal Values in Clinical Medicine*, Saunders, Philadelphia 1949.

Protolytic dissociation of electronically excited phenols related to lignin

Henrik Kansch, Raija Lunnala and Franciska Sundholm

Department of Organic Chemistry,
00100 Helsinki 10, Finland.

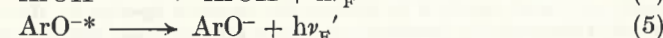
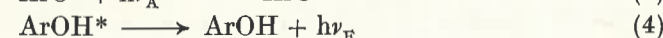
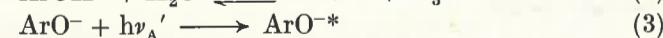
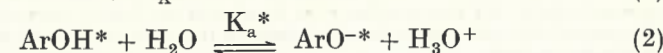
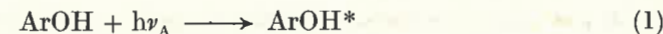
Summary

Several *para* substituted phenols and guaiacols related to lignin have been studied in their electronically excited singlet state, and their pK_a and pK_a^* values at 298 K have been determined by absorption and fluorescence spectroscopy respectively. The lignin models were found to be about six orders of magnitude more acidic in their first excited singlet state than in their ground state. A puzzling difference in behaviour between phenolic and guaiacylic compounds is found only in the excited state. As a result the guaiacylic compounds are one to two orders of magnitude less acidic than phenolic compounds in the excited state, a difference which is not found in the ground state.

Acidities of electronically excited molecules can be studied by fluorescence spectroscopy.^{1,2,3} In many cases very striking changes in acidity are brought about by electronic excitation. A difference in chemical behaviour is, in fact, to be expected since the molecule in the ground state and in the excited state differ from each other both with respect to energy and electron wave function.⁴

The pioneering work by Förster¹ showed that photoexcitation of phenols in aqueous solution results in the fluorescence of both the phenol and the phenolate anion at pH values where no phenolate ions exist under ground state conditions. This means that phenols are significantly stronger acids in their first excited singlet state than in their ground state. In fact, a number of investigations show^{1,2,3,5,6,7} that phenols are several orders of magnitude more acidic in their first excited singlet states than in their ground states. In connection with reactivity studies of phenols related to lignin,^{8,9} it therefore seemed of interest to determine the first excited singlet state protolytic dissociation constants, the pK_a^* values, for a number of *p*-hydroxy-benzyl alcohol derivatives used as lignin models.

The excitation and the relaxation processes for phenols and phenolate ions in solution in the presence of water as a proton acceptor can be described by the following reactions:



In the present investigation the Förster cycle has been used in the determination of equilibrium constant K_a^* , and hence the excited state protolytic dissociation constant pK_a^* . The Förster cycle is based on the equation

$$\Delta H - \Delta H^* = \Delta E - \Delta E' \quad (I)$$

i.e. the enthalpy change, ΔH^* , for the protolytic dissociation in the excited state differs from ΔH in the ground state by an amount which is equal to the difference in the amount of energy absorbed in the dissociation in the excited state and in the ground state respectively.

It is assumed that the entropies for the reactions are the same in the two electronic states, $\Delta S = \Delta S^*$. Thus one gets from equation (I)

$$pK_a - pK_a^* = \frac{\Delta E - \Delta E'}{2.303RT} \quad (II)$$

The average of the absorption and fluorescence maxima of the neutral molecule and the phenolate anion has been used as a measure of the O—O band energy i.e.

$$\Delta E = h\nu = h \frac{\nu_A + \nu_F}{2} \quad (III)$$

for the neutral molecule, and

$$\Delta E' = h\nu' = h \frac{\nu_A' + \nu_F'}{2} \quad (IV)$$

for the phenolate anion, where ν_A , ν_F , ν_A' , and ν_F' will be clear from reactions (1) to (5). The different methods used in the determination of the pK_a values, and the validity of them, have been discussed by several authors.^{6,10}

Experimental

Ground state dissociation constants, pK_a values, were taken from the literature whenever possible. When this was not possible pK_a values were determined spectroscopically as described by Jaffé and Orchin.¹¹ The pK_a values were determined using a 100 ppm stock solution of the phenol in water. The fresh stock solution was diluted 1:10 with the appropriate reagent. The spectra were measured in 0.01 N HCl, 0.01 N NaOH and 0.01 M $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ in water respectively. All the reagents were p.a. grade. The measurements were performed on a Beckman DU spectrometer at 298 K.

The fluorescence spectra were measured on 10 ppm solutions of the phenol in ethanol (Alko AaS spectrograde) and in 0.01 N NaOH in ethanol at 298 K.

Water and organic solvents were checked for spectroscopic purity before the measurements. All the spectra were measured on freshly prepared solutions. Purging of air by bubbling nitrogen through the solutions did not affect the fluorescence spectra.

Corrections of the fluorescence spectra were performed at the University of Helsinki Computing Centre using a program outlined by Drushel, Sommers and Cox¹² and modified to include the emission spectra by Henrik Tylli and Erkki Vehkamäki.¹³ Variations in source intensity and detector response were quoted for using the procedures of Melhuish¹⁴ and Parker and Rees,¹⁵ the results of these measurements have been reported previously.¹⁶

Of the phenols studied the following were available commercially: phenol I, the cresols II—IV, o-oxybenzol alcohol V, p-oxybenzyl alcohol VI and guaiacol VII. These were purified by recrystallization, sublimation or distillation when the boiling points or the melting points were not in agreement with values in the literature.

The benzyl alcohols vanillyl alcohol (3-methoxy-4-oxybenzyl alcohol) IX, 1-(4'-oxyphenyl)-ethanol XI, 1-(3'-methoxy-4'-oxyphenyl)-ethanol (1-guaiacyl ethanol) XIII, and 1-(3'-methoxy-4'-oxyphenyl)-propanol (1-guaiacyl propanol) XV were synthesized by the reduction of the corresponding carbonyl compounds.

Vanillyl alcohol IX. Commercially available vanillin was hydrogenated catalytically at ordinary pressure and room temperature in ethyl acetate solution. 5 % palladium on carbon was used as a catalyst.¹⁷ With strictly controlled hydrogen consumption the yield was quantitative.

The p-oxybenzyl alcohols XI, XII and XV were made by the sodium borohydride reduction at room temperature in water solution of 4-oxy-acetophenone, 3-methoxy-4-oxy-acetophenone and 3-methoxy-4-oxy-propiofenone. One mole of sodium borohydride was dissolved in water and one mole of the carbonyl compound was added in small portions to the stirred solution. The reaction mixture was allowed to stand over night. The desired product was isolated by the extraction with ether after the neutralization of the mixture with carbon dioxide and saturation with ammonium sulphate, and purified by recrystallization from chloroform. The yields were not less than 75 %. This reduction method has been reported previously for 1-guaiacyl ethanol.¹⁸ The carbonyl compounds were synthesized by Fries' rearrangement.¹⁹

The 1-methyl ethers of the 4'-oxybenzyl alcohols 4'-oxybenzyl-alcohol 1-methyl ether VIII, vanillyl alcohol methyl ether X, 1-(4'-oxyphenyl)-ethyl methyl ether XII and 1-guaiacyl ethyl methyl ether XIV were synthesized from the corresponding alcohols.

The alcohol was dissolved in methanol containing a small amount of concentrated hydrochloric acid. After two hours the mixture was neutralized with sodium bicarbonate, filtered and the methanol evaporated *in vacuo*. The products were purified by repeated recrystallization from diethyl ether. The method has been used previously for this type of compound.^{18,20} The yields were not less than 90 %.

All the products were identified by their NMR and IR spectra. The melting points of the compounds not available commercially are collected in table 1.


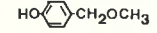
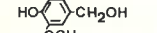
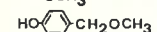
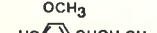
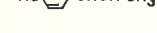
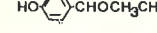
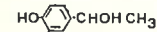
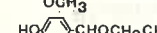
Table 1. Melting points of lignin models. a) value from ref. no. 33, b) value from ref. no. 34, and c) value from ref. no. 20.

Phenol	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV
Melting point °C	82— 85	112— 115	oil	131— 133	103— 105	101.5— 103	53— 55	83.5— 85
Literature		115 ^a				102 ^b	56— 57 ^c	

Results and discussion

The results of the measurements and the calculations are collected in table 2. It is seen that in accordance with the predictions the investigated phenolic compounds are about six orders of magnitude more acidic in the electronically excited first singlet state than in the ground state. Experimentally this fact has been established by several authors.^{1,2,5} Theoretically the phenomenon is less easily accessible.

Table 2. The absorption and the fluorescence maxima for the phenols and the phenolate ions (in cm⁻¹), and the pK_a and pK_a^{*} values at 298 K for the phenols. a) values from ref.no. 35, b) values from ref.no. 36, and c) values from ref.no. 5.

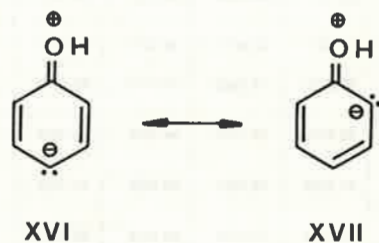
Phenol		ν_A (cm ⁻¹)	ν_F (cm ⁻¹)	ν'_A (cm ⁻¹)	ν'_F (cm ⁻¹)	pK _a	pK _a [*]
phenol	I	36 200	33 900	34 600	28 900	9.99 ^a 10.00	4.1 ^c 3.1
o-cresol	II	36 100	33 600	35 000	28 800	10.27 ^a	5.3 ^c 4.1
m-cresol	III	36 200	33 600	34 400	29 000	10.05 ^a	4.2 ^c 3.3
p-cresol	IV	35 600	32 800	33 500	28 300	10.22 ^a	4.1 ^c 3.3
o-oxybenzyl alcohol	V	36 100	33 100	33 600	28 400	9.92 ^a	2.9 ^c 2.4
p-oxybenzyl alcohol	VI	36 000	33 100	34 300	28 600	9.82 ^a	3.0 ^c 3.3
	VII	35 700	32 700	35 100	28 500	9.98 ^b	5.2 ^c 4.9
	VIII	36 100	33 100	34 400	28 600	9.63	3.1
	IX	35 600	32 300	34 600	28 600	9.84 ^b	4.9
	X	35 500	32 400	34 300	28 400	9.79	4.3
	XI	36 000	33 000	34 300	27 900	9.80	2.7
	XII	36 000	33 100	34 000	28 800	9.79	3.2
	XIII	35 600	32 400	34 400	28 800	9.84	4.8
	XIV	35 700	32 400	34 400	28 600	9.75	4.4
	XV	35 600	32 400	34 700	28 500	9.82 ^b	4.8
						± 0.02	± 0.5

Molecular orbital (MO) theory has been used to describe the enhanced acidity of the excited state compared to that of the ground state. In an early theoretical study Sandorfy²¹ found that the charge distribution of phenol in the excited state favours protolytic dissociation much more than in the ground state.

In self-consistent field (SCF) calculations of the kind described by Pople,²² de Bie and Havinga²³ calculated the charge distribution in phenol in the ground state and in the two lowest excited singlet states S_1 and S_2 . The calculations indicate that the excited state is much more acidic than the ground state.

In accordance with these results Enflo and Tylli²⁴ found in CNDO/2 calculations of various conformations of guaiacol and of planar phenol that the two highest occupied molecular orbitals in guaiacol are essentially π -orbitals in nature, and that they (especially the highest has) have a very large amplitude on the oxygen atoms, whereas the corresponding amplitudes in the two lowest unoccupied molecular orbitals are small. The same was true for the highest occupied and the lowest unoccupied orbitals in phenol.

Using the valence bond models the different acidities of phenols in the ground and in the excited state have been described in terms of resonant structures.^{25,26,27} It has been stated that there is a greater contribution of polar structures of types XVI and XVII in the lowest excited singlet state than in the ground state.



Recently Stenberg and Dutton²⁸ discussed the reactivity of substituted benzenes in the excited singlet and triplet states in terms of a set of valence bond structures. They derive a model with intramolecular charge transfer, where the excited "high energy" electron is transferred to the acceptor group which is supposed to be the electron deficient π -system of the molecule.

The *ortho* methoxyl group in guaiacylic compounds seems to have virtually no effect on the acidity of the phenols in the ground state. This fact has been stated before by several authors in connection with lignin model studies.^{29,30} In contrast to this the results of the present investigation indicate that there is a very pronounced effect of the *ortho* methoxyl group on the acidity of the phenols in the first excited singlet state. The

guaiacylic compounds are 1–2 orders of magnitude less acidic than the corresponding unsubstituted phenols when electronically excited.

The nature of the intramolecular interaction between the hydroxyl group and the methoxyl group in guaiacylic compounds in the ground state in non-polar solvents has been described in terms of a classical hydrogen bond between the proton of the hydroxyl group and the methoxyl group oxygen.²⁹ Dissolution of the guaiacylic compounds in a polar solvent (acetonitrile) markedly influences the infra-red spectra of the compounds in the 3500 cm^{-1} region. The effect on bands in regions with lower wavenumbers is less pronounced. The conclusion was drawn that the intramolecular hydrogen bond changes to an intermolecular bond, a reaction called complex formation,²⁹ and hence the first step in the dissociation reaction.³

We find that the different behaviour of the phenols and the guaiacols should be described as being due to the redistribution of charge during excitation. Thus the electron withdrawing effect of the *ortho* methoxyl group is different in the ground state and in the excited state.

The effect on the acidity of the substituent in the *para* position to the phenolic hydroxyl group is very small. This is consistent with the fact that these types of substituents have small Hammett substituent constants.³¹ The correlation between the acidity in the excited state and the ground state substituents generally does not agree very well with the Hammett equation^{5,6} and therefore such calculations are excluded in the present case. The general conclusion is drawn however, that the alkoxy methyl group has a slightly decreasing effect on the acidity in the excited state as compared to the proton or the alcoholic side chain.

Summarizing, for the compounds in table 2 a major change in the electronic environment of the functional groups on going from S_0 to S_1 is to be expected. Dipole moment studies have indicated partial ionic character to the excited state rather than complete charge transfer.³² Account has to be taken for substituent effects in both cases. Any description of the behaviour of the molecules in terms of contributing structures is likely to be highly imprecise.

Acknowledgements

Financial aid from the State Commission for Sciences is gratefully acknowledged. The sincere thanks of the authors are also due to Professor J. J. Lindberg who discussed these kinds of investigations with one of the authors (FS) already in 1966. We wish to express our thanks to Phil. Lic. H. Tylli for enlightening discussions, and to Phil. Mag. M. Lindqvist for performing the correction of the spectra.

References

1. Förster, th., *Z. Elektrochem.* **54** (1950) 42.
2. Weller, A., *Z. Elektrochem.* **56** (1952) 662.
3. Weller, A., in «*Progress in Reaction Kinetics*» (Ed. G. Porter), vol. I, Pergamon, New York 1961, 187.
4. Streitwieser, A., «*Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*», Wiley, New York and London 1961, chap. 8.
5. Bartok, W., Hartman, R. B. and Lucchesi, P. J., *Photochem. Photobiol.* **4** (1965) 499.
6. Jaffé, H. H. and Lloyd Jones, H., *J. Org. Chem.* **30** (1965) 964.
7. Wehry, E. L. and Rogers, L. B. *J. Amer. Chem. Soc.* **87** (1965) 4234.
8. Sundholm, F., *Soc. Sci. Fennica Comm. Phys. Math.* **36** (1969) 103.
9. Lindberg, J. J., Penttinen, K. and Sundholm, F., *Paper and Timber* **51** (1969) 823.
10. Wehry, E. L. and Rogers, L. B., *Spectrochim. Acta* **21** (1965) 1976.
11. Jaffé, H. H. and Orchin, M., «*Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy*», Wiley, New York and London 1962, 561–572 and references cited therein.
12. Drushel, H. V., Sommers, A. L. and Cox, R. C., *Anal. Chem.* **35** (1963) 2166.
13. Tylli, H. and Vehkamäki, E., to be published.
14. Melhuish, W. H., *J. Phys. Chem.* **64** (1960) 762.
15. Parker, C. A. and Rees, W. T., *Analyst* **85** (1960) 587.
16. Sundholm, F., Konschin, H. and Tylli, H., *Suomen Kemistilehti A* **45** (1972) 77.
17. Vogel, A. I., «*A Textbook of Practical Organic Chemistry*», Longmans, London and Colchester 1961, 950.
18. Räsänen, S. Phil.Lic. Thesis Helsinki University 1970.
19. Coulthard, C., Marshall, J. and Pyman, F., *J. Chem. Soc.* **1930** 280.
20. Rothenberg, S. and Luner, P. in «*Lignin Structure and Reactions*», Adv. Chem. Series **59**, Am. Chem. Soc. 1966, 93.
21. Sandorfy, C., *Comptes Rendus* **232** (1951) 841.
22. Pople, J., *Trans. Faraday Soc.* **49** (1953) 1375.
23. de Bie, D. A. and Havinga, E., *Tetrahedron* **21** (1965) 2359.
24. Enflo, A. and Tylli, H., to be published.
25. Dickens, P. G. and Linnett, J. W., *Quart. Rev. Chem. Soc.* **11** (1957) 291.
26. Jackson, G. and Porter, G., *Proc. Roy. Soc. A* **260** (1961) 13.
27. Becker, H.-D. in «*The Chemistry of the Hydroxyl Group*» (Ed. S. Patai), Interscience, London, New York, Sidney and Toronto 1971, Part 2, 901.
28. Stenberg, V. J. and Dutton, D. R., *Tetrahedron* **28** (1972) 4651.
29. Lindberg, J. J. and Kenttämaa, J., *Suomen Kemistilehti B* **32** (1959) 193.
30. Lindberg, J. J., Nordström, C.-G. and Laurén, R., *Suomen Kemistilehti B* **35** (1962) 182.
31. Jaffé, H. H. *Chem. Revs.* **53** (1953) 191.
32. Suppan, P., *J. Mol. Spectrosc.* **30** (1969) 17.
33. Pearl, I. A., *J. Org. Chem.* **12** (1947) 79.
34. Ashorn, T., *Soc. Sci. Fennica Comm. Phys. Math.* **25** (1961).
35. Kortüm, G., Vogel, V. and Andrussow, K., *Pure Appl. Chem.* **1** (1961) 428.
36. Juslén, C. and Lindberg, J. J., *Finska Kemistsamf. Medd.* **68** (1959) 53.

Vid ökat behov av
C-vitamin och kalcium...



Porevit C 1000[®]

Förpackningar: 10, 3 x 10 och 10 x 10 brustabletter

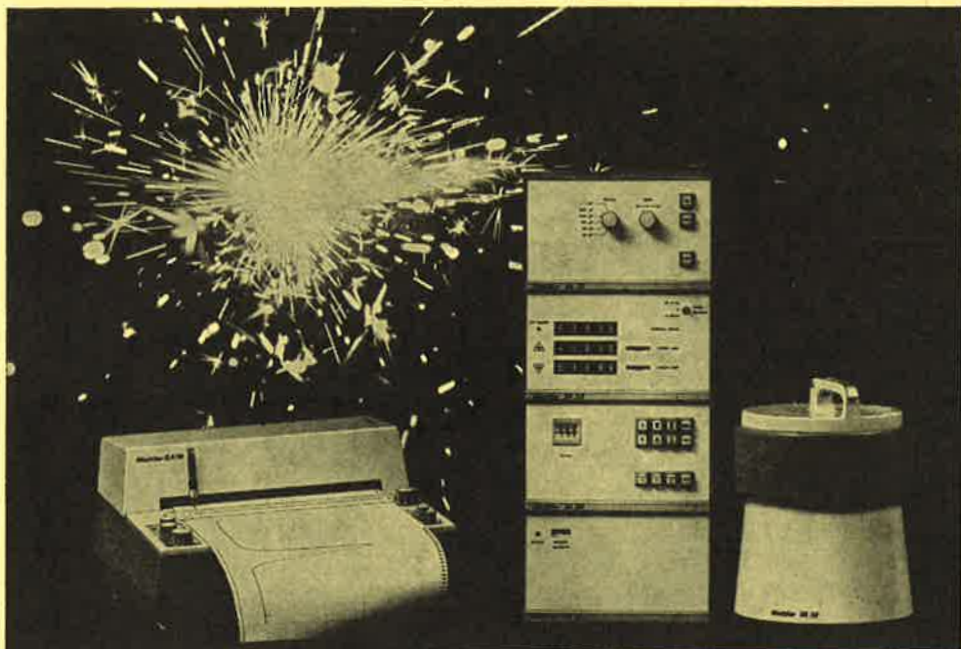
Smakvarianter: apelsin och citron

Receptfritt på alla apotek



S A N D O Z Hallonnäsgatan 8, Helsingfors 21

**If you can find a more sensitive,
more reproducible DTA
than the new Mettler 2000 system, buy it.**



If 0,34 millicalories per second full scale sensitivity isn't enough to convince you, consider our calorimetric reproducibility of $\pm 0,5 \%$. Both mean the new Mettler DTA 2000 system is twice as sensitive *and* reproducible as anyone else's. And it has excellent baseline stability. Noise level is less than 0,001 °C peak-to-peak. A unique, fast and responsive sensor is at the heart of the new Mettler DTA. Mettler is the first to use a vapor-deposited, thin-film thermopile — revolutionary for a commercial instrument. The DTA 2000 system covers a temperature range from -20 to 500 °C, with temperature measure-

ment precision of $\pm 0,1$ °C, and extremely linear selectable heating and cooling rates. Modular design allows convenient further expansion of the system. Its temperature programs can be controlled remotely, and it is completely computer compatible. For quantitative determinations, the system can be readily equipped with our digital data coupling system. Mettler also makes recording vacuum Thermo-analyzers which provide you with simultaneous TG/DTG/DTA/U results from a single sample. Please write for complete details on the DTA 3000 and Thermoanalyzers 1 and 2.

6090.72

G.W.BERG & CO

Fabiansgatan 14
Helsingfors 13
tel. 11541/Miikkulainen - telex 12885

Mettler

THE NEW TECHNOLOGY OF MEASUREMENT

Mettler instrumente AG
CH-8606 Greifensee-Zürich
Switzerland