

Colloquium Spectroscopicum Internationale

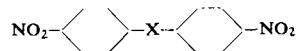
18. bis 22. Juni 1962, College Park, Maryland (USA)

Aus den Vorträgen:

Elektronenspinresonanz-Untersuchungen über die Geschwindigkeit der intramolekularen Elektronenübertragung in freien Radikalen

A. H. Maki und J. E. Harriman, Cambridge, Mass. (USA)

Negative Radikalionen vom Typ



(X = CH₂, (CH₂)₂, O oder S) wurden elektrolytisch erzeugt. Aus der Hyperfeinstruktur der Elektronenspinresonanz-Spektren lassen sich Schlüsse über die Beweglichkeit des ungepaarten Elektrons im Molekül ziehen. Bei schneller Beweglichkeit beobachtet man die dem ganzen Molekül zuzuordnende Hyperfeinstruktur, während bei langsamem Übergang des Elektrons von einer Hälfte des Moleküls zur anderen die Hyperfeinstruktur nur einer Molekühlhälfte auftritt. Beim 4,4-Dinitrobiphenyl und bei X=CH₂ hat das Radikalelektron im ganzen Molekül eine hohe Beweglichkeit, während es bei den Verbindungen mit X = O, S, (CH₂)₂ mehr in einer Hälfte des Moleküls lokalisiert ist. Im Zwischenbereich werden Hyperfeinstrukturen beobachtet, die weder dem einen noch dem anderen Extremfall entsprechen. Sie sind vom Lösungsmittel und der Temperatur abhängig. Die anomale Hyperfeinstruktur und die Wechselwirkung der Radikale mit den Lösungsmitteln, durch die das unpaarerte Elektron in einer Molekühlhälfte mehr oder weniger festgehalten wird, wurden theoretisch interpretiert.

Elektronenspinresonanz-Untersuchungen an kurzlebigen organischen Radikalen

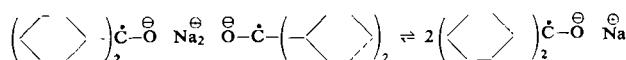
W. Fessenden, Pittsburgh, Penn. (USA).

Durch Bestrahlung von flüssigen Kohlenwasserstoffen mit Elektronen im Hohlraumresonator wurde eine für Elektronenspinresonanz-Messungen ausreichende Gleichgewichtskonzentration von einfachen Alkyrradikalen erzeugt. Es ergab sich, daß alle α -Kopplungskonstanten etwa gleich groß sind, während die β -Kopplungskonstanten proportional dem \cos^2 des Winkels zwischen der Achse der p-Atombahn des unpaarerten Elektrons und der C-C-H-Ebene sind. Meßbare Kopplungen mit γ -Protonen wurden in zwei Fällen beobachtet. In einigen Fällen lieferte eine Änderung der Kopplungskonstanten mit der Temperatur Information über die innere Konfiguration der Radikale. Weiterhin konnte der Vortragende zeigen, daß die Radikale durch einen Prozeß zweiter Ordnung rekombinieren und die Zeitkonstanten dieser Reaktionen messen. Schließlich treten bei den für die einfachen Alkyrradikale charakteristischen großen Kopplungskonstanten (20–45 Gauss) Effekte zweiter Ordnung in der Hyperfeinstruktur auf, die gemessen und theoretisch erklärt werden konnten.

Elektronenspinresonanz-Untersuchungen an Metallketen

N. Hirota, Saint Louis, Mo. (USA)

Die Untersuchung von Metallketen, gebildet aus Benzophenon, Xanthan und Fluoren und einwertigen positiven Ionen im Äther, ergab, daß diese in Lösung als Ionenpaare vorliegen. Das Dissoziationsgleichgewicht

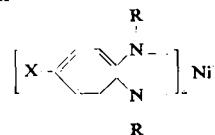


wurde in verschiedenen Lösungsmitteln (Dimethoxyäthan, Tetrahydrofuran) untersucht. Im festen Lösungsmittel (Methyltetrahydrofuran bei -77 °K) besteht das Spektrum der Dimeren aus dem Dublett, das durch die magnetische Dipolkopplung von zwei statistisch orientierten Spins $1/2$ hervorgerufen wird. An diesen Systemen wurden auch Doppelquantenübergänge $\Delta M = \pm 2$ beobachtet. Die ebenfalls untersuchten Metallketyle zweiwertiger positiver Ionen sind Bi-radikale. Aus der Analyse der Hyperfeinstruktur konnte geschlossen werden, daß die beiden Spins jeweils in einer Hälfte des Moleküls lokalisiert sind und daß nur eine geringe Kopplung zwischen ihnen besteht.

Untersuchungen über die Verteilung der Spindichte in konjugierten Molekülen durch Messung der kernmagnetischen Resonanz

D. R. Eaton, A. D. Josey, W. D. Phillips und R. E. Benson, Wilmington, Del. (USA)

Die Untersuchung der Verteilung der Spindichte ungepaarter Elektronen durch Messung der kernmagnetischen Resonanz hat gegenüber der Analyse der Hyperfeinstruktur von Elektronenspinresonanz-Spektren den Vorteil, daß die Spektren einfacher zu interpretieren sind und daß die Vorzeichen der Spindichte direkt gemessen werden. Trotzdem sind solche Messungen bisher nicht gelungen, weil die Linienbreite der Signale bei den meisten paramagnetischen Verbindungen so groß ist (einige Gauss), daß keine Strukturen aufgelöst werden können. Den Vortragenden ist es gelungen, in Metallkomplexen des zweiwertigen Nickels von der Form



eine System zu finden, dessen elektronische Relaxationszeit so kurz ist, daß ihre verbreiternde Wirkung auf die kernmagnetischen Resonanzsignale herausgemittelt wird. In diesem System wurden als R und X viele verschiedene Reste substituiert und so die Ausdehnung der Eigenfunktion des unpaarnten Elektrons in diese Reste gemessen. Die dabei auftretenden großen chemischen Verschiebungen – bei Protonen bis zu 200 ppm – führen zu Spektren erster Ordnung, die einfach zu interpretieren sind und eine direkte Messung der Spin-Spin-Kopplungskonstanten erlauben.

Kern-Kern-Doppelresonanz

J. J. Lambe, Dearborn, Mich. (USA)

Es wurde eine Methode der Kern-Kern-Doppelresonanz in paramagnetischen Substanzen beschrieben, die in gewisser Analogie zur Elektron-Kern-Doppelresonanz steht, jedoch keine Mikrowellen benutzt. Es wurden dieselben Hyperfeinstruktur-Frequenzen eingestrahlt wie bei der Elektronen-Kern-Doppelresonanz, jedoch die Abnahme (10–70 %) der Intensität der Kernresonanz eines im Überschluß vorhandenen Wirtskernes beobachtet. Diese kommt dadurch zu Stande, daß die in Form von Elektronen-Kern-Doppelresonanz-Frequenzen eingestrahlte Energie durch einen Spin-Spin-Kopplungsmechanismus auf das Spin-System der Wirtskerne abfließt, dieses aufheizt und somit das kernmagnetische Resonanzsignal der Wirtskerne schwächt. Die Methode ist geeignet zur Messung von Hyperfeinstruktur-Kopplungskonstanten besonders in Festkörpern, deren Spektren sich durch normale Elektronenspinresonanz nicht auflösen lassen. Erste Messungen liegen vor am ⁵³Cr im Rubin und an dem freien Radikal der Bernsteinsäure. [VB 631]