

durch Korrelation zwischen den beobachteten Intensitäten verursacht. Proportionalitätsfehler der s-Skala sind selbstverständlich nicht berücksichtigt. Es ist ziemlich sicher, daß für den aus einer gut getrennten Bande bestimmten Atomabstand die s-Skala der hauptsächliche Fehler für den r-Wert ist. Die Standardabweichung für einen solchen Abstand beträgt mit Sicherheit weniger als 1,40%. Für die u-Werte sind Skalenfehler wahrscheinlich gegenüber den anderen erwähnten Fehlern zu vernachlässigen. Größe und Auswirkung dieser

Fehler sind schwer abzuschätzen; wir meinen aber, daß man den u-Wert mindestens für genügend verschiedene C-C-Bindungsabstände auf wenige Prozent genau ermitteln kann. Für sich überlagernde Abstände sind die r- und u-Werte voneinander abhängig, und die Fehlergrenzen müssen entsprechend erweitert werden.

Eingegangen am 9. November 1964 [A 451]  
Übersetzt von Dr. J. Rudolph, Heidelberg

## Zur Anwendung der paramagnetischen Elektronenresonanz in der organischen Chemie

VON DR. F. SCHNEIDER, DIPLOM-PHYSIKER K. MÖBIUS UND DIPLOM-PHYSIKER M. PLATO  
AEG-FORSCHUNGSINSTITUT, BERLIN-REINICKENDORF

*Die Anwendungsmöglichkeiten der paramagnetischen Elektronenresonanz (EPR) in der organischen Chemie sind durch neue Methoden zur Radikalerzeugung, wie Belichten, Elektrolyseren oder Ablauenlassen von Startreaktionen in Durchflußsystemen wesentlich erweitert worden. Neuere Arbeitsgebiete sind die Untersuchung von Triplett-Zuständen, Donator-Acceptor-Komplexen, kurzlebigen Radikalzwischenstufen und Reaktionskinetiken. – Es werden die Grundlagen der für eine optimale Auswertung von EPR-Spektren erforderlichen molekultheoretischen Berechnungen von Radikalen mit  $\pi$ -Elektronensystemen skizziert. Für kompliziertere Moleküle bewähren sich bei den Autoren erhältliche Programme für elektronische Rechner. Aus den EPR-Meßdaten Intensität, Linienbreite, Hyperfeinstruktur-Aufspaltung und g-Faktor lassen sich Radikalausbeuten, Ionenwertigkeiten, Rotationsfrequenzen in Rotameren, Elektronendichte-Verteilungen, Elektronegativitäten, innermolekulare Torsionswinkel, Lösungsmittelleinflüsse (infolge Wasserstoffbrücken) und  $\pi$ -Bahnenergien bestimmen.*

### I. Einleitung

Unter den in der analytischen Chemie benutzten physikalischen Meßmethoden nahm die Absorptionsspektroskopie immer einen bedeutenden Platz ein. Neben der klassischen Ultraviolett- und Infrarot-Absorptionsspektroskopie sind in den letzten Jahren die magnetische Elektronenresonanz und die Kernresonanz in den Vordergrund getreten. Aus zwei Gründen wurde allerdings die paramagnetische Elektronenresonanz (EPR)[\*] bisher nicht so allgemein verwendet wie die Infrarot- und Kernresonanz-Spektroskopie: Infrarot- und Kernresonanz-Spektroskopie waren universeller anwendbar, und die Spektren können durch Vergleich mit Spektren bekannter Substanzen identifiziert werden. Die einzelnen Linien oder Bänder dieser Spektren sind für bestimmte Atomgruppen charakteristisch, so daß die Spektren komplizierter Moleküle aus denen einfacherer Verbindungen zusammengesetzt werden können. Für das Infrarot und die magnetische Kernresonanz konnten daher umfangreiche Spektrensammlungen angelegt werden,

[\*] Die häufig gebrauchte Abkürzung ESR (von Elektronen-Spinresonanz) ist weniger universell als die Bezeichnung EPR, weil die erste den Bahnmagnetismus nicht mit erfaßt.

die eine routinemäßige empirische Auswertung ermöglichen.

EPR-Spektren dagegen erhält man nur von paramagnetischen Substanzen mit ungepaarten Elektronen, wobei die Form der EPR-Spektren noch vom Bau des Gesamt-moleküls abhängt. Deshalb muß das EPR-Spektrum jeder Substanz gesondert analysiert werden. Mit neuen Techniken kann man heute jedoch paramagnetische Modifikationen von sehr vielen Molekülklassen herstellen [1] (siehe Abschn. III), und die Theorie, die den Zusammenhang zwischen Meßdaten und den Molekül-eigenschaften gibt, ist vervollkommen worden.

Zur Theorie der paramagnetischen Elektronenresonanz sei hier nur so viel gesagt, wie zum Verständnis der ersten Abschnitte erforderlich ist (Näheres siehe Abschn. IV): Dazu kann man vom Bohrschen Atommodell ausgehen, nach dem die Elektronen den Atomkern auf bestimmten

[1] Dies zeigt beispielsweise eine 1962 begonnenen Spektren-sammlung, die bereits 1200 Arbeiten über EPR-Spektroskopie enthält: Fortlaufender Literaturdienst – NMR-, EPR-, NQR-Spektroskopie. Butterworth, London, und Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr.

Bahnen umkreisen und sich außerdem um ihre eigene Achse drehen (Spin). Bahnumlauf und Rotation bedingen elektrische Kreisströme, die ein magnetisches Dipolfeld erzeugen. Dem Elektron ist also ein magnetisches Dipolmoment  $\mu$  zugeordnet, das zum Teil vom Bahndrehimpuls und zum Teil vom Spin herrührt.

Bringt man ein Atom in ein äußeres Magnetfeld  $H$ , so ändert sich seine Gesamtenergie um die potentielle Energie des magnetischen Dipols im Feld  $H$ , die vom Winkel zwischen  $H$  und  $\mu$  abhängt. Wegen der Richtungsquantelung sind nur diskrete Winkel möglich, so daß der ursprüngliche Energiezustand  $E_0$  im Magnetfeld nach Gleichung (1) in diskrete Niveaus aufspaltet. ( $g$  ist der spektroskopische Aufspaltungsfaktor,  $\mu_B$  das Bohrsche Magneton und  $m_j$  die magnetische Gesamtdrehimpuls-Quantenzahl).

$$E_s = E_0 + g \cdot \mu_B \cdot m_j \cdot H \quad (1)$$

Für die experimentell bequem herstellbaren Magnetfelder um 3000 Oe ist die Energiedifferenz  $\Delta E = g\mu_B H$  zwischen zwei benachbarten Einstellungen des magnetischen Dipolmoments gleich der Energie eines Mikrowellenquants mit  $v_0 \approx 9000$  MHz. Deshalb werden Übergänge zwischen den einzelnen Energiezuständen dann induziert, wenn man das Atom in einem Magnetfeld  $H_0$  mit einer Mikrowelle der Frequenz  $v_0$  bestrahlt, die durch die Resonanzbedingung (2) gegeben

$$\hbar v_0 = g \cdot \mu_B \cdot H_0 \quad (2)$$

ist. Dabei gilt die Auswahlregel  $\Delta m_j = \pm 1$ , d.h. es finden sowohl Übergänge von höherem zu niedrigerem Energieniveau statt, bei denen Energie frei wird, als auch Übergänge in umgekehrter Richtung, bei denen Energie verbraucht wird. Da sich mehr Atome in den energieärmeren Zuständen befinden, wird im Mittel Energie verbraucht. Diese Absorption bezeichnet man als paramagnetische Elektronenresonanz. Wegen der Wechselwirkung der ungepaarten Elektronen eines Atoms untereinander (Feinstruktur-Aufspaltung) oder mit den magnetischen Momenten benachbarter Kerne (Hyperfeinstruktur-Aufspaltung) können EPR-Spektren sehr liniенreich sein.

EPR-Spektren wertet man in drei Schritten aus. Zuerst werden aus den Registrierkurven die das Spektrum charakterisierenden Größen entnommen: Linienbreite  $\Delta H$ , Linienform  $f(H)$ , Zahl  $n$  und relative Amplitude  $A_i$  der Einzellinien sowie die Feldstärke  $H_0$  (aus der Spektrenmitte) und die Abstände  $\delta H_i$  der Linien untereinander. Aus diesen Größen werden im zweiten Schritt  $g$ -Faktor, Spindichten, Radikalkonzentration und Relaxationszeiten bestimmt [1a]. Im dritten Schritt schließlich werden aus den abgeleiteten Größen Aussagen über den Molekülaufbau und den Ablauf chemischer Reaktionen gewonnen. Die Hyperfeinstruktur der Spektren beispielsweise ermöglicht eine sehr genaue Bestimmung der Bahnverteilung des ungepaarten Elektrons und damit der Reaktivität der einzelnen Stellen des Moleküls. Aus der Zahl der Linien und deren relativer Intensität kann

[1a] F. Schneider u. K. Möbius, Z. Naturforsch. 18b, 1111 (1963).

auf die Molekülstruktur geschlossen werden. Aus der Temperaturabhängigkeit der Spektren lassen sich die Frequenzen der inneren Rotation von Molekülteilen bestimmen. Feinheiten der Spektren schließlich ermöglichen Aussagen über die Planarität der Moleküle, die Elektronegativität und Torsionswinkel von Substituenten, die Bahnenergie der  $\pi$ -Elektronen und die Lage der Energieterme des Moleküls (vgl. Abschn. V).

## II. EPR-Spektrometer

Aus den EPR-Spektren organischer Radikale ergibt sich immer  $g \approx 2$ . Die Absorptionslinien sind 17 mOe bis etwa 3 Oe breit und oft sehr schwach; die Registriergeräte müssen deshalb hohe Empfindlichkeit mit größtem Auflösungsvermögen verbinden. Bei allen käuflichen EPR-Apparaturen wird die Probensubstanz mit einer Mikrowellenfrequenz  $v_0$  bestrahlt und gleichzeitig einem Magnetfeld  $H$  ausgesetzt, das sich linear mit der Zeit ändert. Gemessen wird die absorbierte Mikrowellenenergie, wenn  $H$  gleich der durch die Resonanzbedingung (2) gegebenen Feldstärke  $H_0$  wird. Zur Steigerung der Empfindlichkeit wird dem Feld  $H$  ein Wechselfeld  $H_1 \cos 2\pi v_1 t$  überlagert, dessen Amplitude  $H_1$  klein gegen die Breite der Absorptionslinie ist. Die Größe des Signals ist bei diesem Verfahren nicht der Höhe der Absorptionskurve, sondern ihrer Steigung proportional; man erhält also nicht die Absorptionskurve selbst, sondern deren Ableitung. Zur Untersuchung organischer Radikale haben sich Spektrometer mit  $v_0 \approx 9000$  MHz (X-Band),  $v_1 \approx 100$  kHz und Magneten mit 12 bis 30 cm Poldurchmesser bewährt [\*\*].

Gute EPR-Apparaturen erlauben den Nachweis von  $2 \cdot 10^{11}$  ungepaarten Spins bei einer Linienbreite von 1 Oe [2]. Bei einem mittleren wirksamen Probenvolumen von 0,1 ml können Radikale also noch in Konzentrationen von  $10^{-8}$  bis  $10^{-9}$  Mol/l nachgewiesen werden, allerdings nicht mehr, wenn polare Lösungsmittel wie Wasser benutzt werden müssen [3]. Das Auflösungsvermögen  $H_0/\Delta H$  beträgt etwa 105; das bedeutet, daß zwei Linien noch getrennt werden können, wenn sie einen Mindestabstand von 30 mOe haben. Da die Gesamtbreite der EPR-Spektren organischer Radikale etwa 30 bis 50 Oe beträgt, können maximal 1000 Linien aufgelöst werden.

Die Probentemperatur kann bei den kommerziellen Spektrometern von  $-170$  bis  $+300^\circ\text{C}$  variiert werden [4]; außerdem gibt es Zusatzgeräte für Arbeiten bei der Temperatur des flüssigen Heliums. Zur Untersuchung kurzlebiger Radikale wurde die Mischtechnik entwickelt [5], die den Nachweis von Radikalen von nur 1 msec. Lebensdauer ermöglicht. Kurzlebige Ionenradikale werden in Elektrolysezellen direkt im Meßresonator erzeugt [5a].

Die Leistungsfähigkeit der Geräte kann nur ausgenutzt werden, wenn alle Effekte ausgeschaltet werden, die zu einer Linienverbreiterung führen, insbesondere müssen alle Lösungen sauerstoff-frei sein [6, 7].

[\*\*] Die größeren Magnete bedingen keine Erhöhung der Empfindlichkeit oder des Auflösungsvermögens, sie werden aber gebraucht, wenn z.B. für gleichzeitige optische Messungen mehr Raum zwischen den Polschuhen des Magneten erforderlich ist.

[2] Solche Geräte werden z. B. von den Firmen AEG oder Varian angeboten.

[3] F. Schneider, Z. Instrumentenkunde 71, 315 (1963); 72, 11 (1964).

[4] W. Heinze, AEG-Mitt. 53, 284 (1963).

[5] T. J. Stone u. W. A. Waters, J. chem. Soc. 1964, 213.

[5a] A. H. Maki u. D. H. Geske, J. chem. Physics 30, 1356 (1959).

[6] K. H. Hausser, Naturwissenschaften 11, 251 (1960).

[7] K. Möbius, Z. angew. Physik 17, 534 (1964).

### III. Radikalerzeugung und Anwendung der EPR-Spektroskopie

#### 1. Stabile Radikale

Eine Übersicht über EPR-Untersuchungen an freien Radikalen mit  $\pi$ -Elektronensystemen geben *Ingram* [8], *Blois* [9], *Symons* [10], *Adams* [11], *Kivelson* [12] und *Foster* [13].

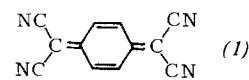
Bemerkenswerte Fortschritte sind in letzter Zeit bei der EPR-Untersuchung von Triplett-Zuständen erzielt worden, besonders im Zusammenhang mit Donator-Acceptor-Komplexen. Bei Molekülen im Triplett-Zustand koppeln zwei Elektronenspins zu einem resultierenden Spin  $S = 1$ , während bei Biradikalen, wie sie sich etwa von p-substituierten Polyphenylen ableiten, die beiden ungepaarten Elektronen räumlich so weit getrennt sind, daß nur noch eine schwache Wechselwirkung besteht und sich die Spins unabhängig voneinander im Magnetfeld einstellen.

Infolge der starken Spin-Bahn-Wechselwirkung der beiden Elektronenspins bei Triplett-Zuständen spalten die Energieniveaus bereits ohne Magnetfeld auf, so daß die Niveaus  $m_s = \pm 1$  vom Niveau  $m_s = 0$  [\*] getrennt werden. Wegen dieser Nullfeld-Aufspaltung sind die durch EPR-Übergänge  $\Delta m_s = \pm 1$  entstehenden zwei Feinstrukturlinien stark anisotrop und können häufig nur an orientierten Triplett-Molekülen beobachtet werden, die in Wirtseinkristallen eingebaut sind [14]. In Lösungen oder Gläsern sind die Feinstrukturlinien stark verbreitert und konnten bisher nur selten nachgewiesen werden [15].

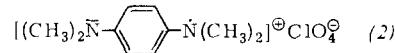
Aber auch an statistisch „orientierten“ Molekülen lassen sich Triplett-Zustände durch Übergänge mit  $\Delta m_s = \pm 2$  nachweisen, die bei „halbem Magnetfeld“ (doppeltem g-Faktor) auftreten [16]. Diese Übergänge sind zwar Intensitätsschwächer, aber vergleichsweise isotrop, da sie das Niveau  $m_s = 0$  nicht einschließen. Mit dieser Technik, bei der sich Wirtseinkristalle erübrigen, wurden bereits angeregte Triplett-Zustände an phosphoreszenzfähigen Kohlenwasserstoffen EPR-spektroskopisch untersucht [17]. Aber auch der Triplett-Grundzustand an Methylenen und Nitrenen wurde durch EPR-Messungen bestätigt, so z.B. am Diphenylmethylen und Phenylnitren ( $C_6H_5-\dot{N}^+$ ) [15].

- [8] D. J. E. *Ingram*: Free Radicals. Butterworths, London 1958.  
[9] M. S. *Blois*: Free Radicals in Biological Systems. Academic Press, New York 1961.  
[10] M. C. R. *Symons* in V. *Gold*: Advances in Physical Organic Chemistry. Academic Press, London 1963.  
[11] R. N. *Adams*, J. electroanalyst. Chem. 8, 151 (1964).  
[12] D. *Kivelson* u. C. *Thomson*, Annu. Rev. physic. Chem. 15, 197 (1964).  
[13] H. *Foster*, Analytic. Chem. 36, 266 R (1964).  
[\*] Bei organischen Radikalen ist  $m_J = m_s$  (magnetische Spinz quantenzahl).  
[14] C. A. *Hutchison jr.* u. B. W. *Mangum*, J. chem. Physics 34, 908 (1961).  
[15] W. A. *Yager*, E. *Wasserman* u. R. M. R. *Cramer*, J. chem. Physics 37, 1148 (1962).  
[16] J. H. *van der Waals* u. M. S. *de Groot*, Molecular Physics, 3, 190 (1960).  
[17] G. v. *Foerster*, Z. Naturforsch. 18a, 620 (1963).

Eine interessante Umwandlung zwischen Singulett-, Dublett- und Triplett-Zuständen zeigen die festen organischen Donator-Acceptor-Komplexe (DA-Komplexe), die häufig den Charakter von Ionenradikalsalzen haben. Sie entstehen aus starken Elektronenacceptoren (A) wie 3,6-Bis-(dicyanmethylen)-1,4-cyclohexadien (1) oder



Tetracyanäthylen und Donatoren (D) wie  $(C_6H_5)_3PCH_3$ ,  $(C_6H_5)_3AsCH_3$  oder Cs [17a]. Die magnetischen Eigenschaften dieser Komplexe wechseln vom Dublett-Paramagnetismus ( $S = 1/2$ ) über Triplett-Paramagnetismus ( $S = 1$ ) zum Diamagnetismus ( $S = 0$ ), allein durch Temperaturerniedrigung von etwa 400 °K auf wenige °K; parallel dazu ändert sich die elektrische Leitfähigkeit von Halbleiter- auf Isolatorwerte. Auch die Ionenradikalsalze des paramagnetischen N,N,N',N'-Tetramethyl-p-phenylenediamin-Kations, z. B. das Wursters-Blau-Perchlorat (2), gehören zu diesen Donator-Acceptor-Komplexen [18].



Bei starken Donatoren und Aczeptoren findet eine Ladungsübertragung statt, weshalb der ionische Zustand ( $D^+A^-$ ) zum Grundzustand (DA) beiträgt und auch für Komplexe aus diamagnetischen Komponenten A und D paramagnetische Eigenschaften zu erwarten sind. Nach den EPR-Messungen von *Chestnut* und *Phillips* [19] kommen sich die Radikalionen in den DA-Kristallen so nahe, daß die Spins der ungepaarten Elektronen paarweise koppeln. Aus der Temperaturabhängigkeit der EPR-Signalintensität folgt, daß der Grundzustand der DA-Komplexe ein Singulett ist und der Triplett-Zustand bereits thermisch angeregt werden kann. Im Grundzustand dimerisieren also die Radikalionen. Die thermisch anregbaren Triplett-Zustände wurden durch Übergänge mit  $\Delta m_s = \pm 1$  und  $\Delta m_s = \pm 2$  identifiziert. In Lösungsmitteln mit genügend hoher Dielektrizitätskonstante dissoziieren die starken DA-Komplexe in freie Ionenradikale [20].

#### 2. Instabile Radikale

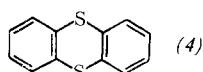
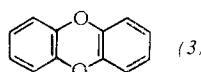
Die ungeradzahlig alternierenden Kohlenwasserstoffe wie Triphenylmethyl besitzen bereits im neutralen Zustand eine ungerade  $\pi$ -Elektronenzahl und sind deshalb paramagnetisch. Bei den geradzahlig alternierenden Kohlenwasserstoffen kompensieren sich im neutralen Zustand die Spins der  $\pi$ -Elektronen, jedoch lassen sich paramagnetische Radikalionen durch Zufügung oder

- [17a] D. B. *Chestnut* u. P. *Arthur jr.*, J. chem. Physics 36, 2969 (1962).  
[18] D. D. *Thomas*, H. *Kaller* u. H. M. *McConnell*, J. chem. Physics 39, 2321 (1963).  
[19] D. B. *Chestnut* u. W. D. *Phillips*, J. chem. Physics 35, 1002 (1961).  
[20] R. L. *Ward*, J. chem. Physics 39, 852 (1963).

Entzug eines Elektrons herstellen, ohne daß die Molekülstruktur wesentlich gestört wird [\*].

Vorteilhaft stellt man „freie“ solvatisierte Radikalionen elektrolytisch in aprotischen Lösungsmitteln wie Acetonitril und Dimethylformamid her [7, 21], wobei die Elektronenverteilung nicht durch Einflüsse des Lösungsmittels oder des Gegenions gestört ist. So wurden bereits von unsubstituierten Kohlenwasserstoffen [21], Heterocyclen [22–24], Chinonen, Phenolen, Carbonyl-, Nitro-, Nitril-, Methyl- und Amino-Verbindungen [25–32] Radikalionen erzeugt und EPR-spektroskopisch untersucht. Vom Tetracen und Pentacen konnten elektrochemisch sogar Radikal-Trianionen hergestellt und EPR-spektroskopisch identifiziert werden [33].

Radikal-Kationen von  $\pi$ -Elektronensystemen erhält man gewöhnlich durch Lösen der Substanzen in konzentrierter Schwefelsäure. Häufig werden die aromatischen Verbindungen dabei protoniert; jedoch lassen sich von vielen kondensierten aromatischen Kohlenwasserstoffen, z.B. Anthracen, kondensierten Heterocyclen wie Dibenz-p-dioxin (3) [34] oder Thiantren (4) [24], auch durch



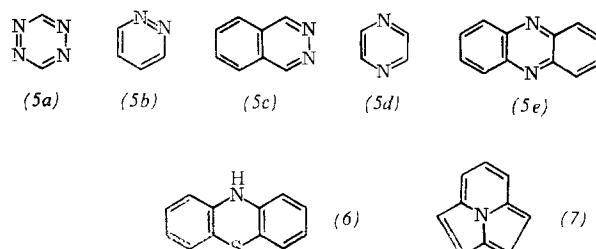
Elektronenentzug Radikal-Kationen herstellen, besonders wenn der Schwefelsäure Oxydationsmittel wie  $H_2O_2$  oder  $SO_5^{2-}$  zugesetzt werden. In saurem Medium werden Stickstoff-Heterocyclen wie Pyrazin oder Phenazin an den beiden Stickstoffen protoniert, wodurch diamagnetische Dikationen entstehen. Durch Reduktion mit  $Na_2S_2O_4$  lassen sich aus ihnen durch Elektronenanlagerung einfach positive Radikalionen herstellen. Aus ali-

[\*] Alternierende Kohlenwasserstoffe enthalten zwei Gruppen von C-Atomen, indizierte (\*) und nichtindizierte (0), wobei jedes C-Atom der einen Gruppe nur Nachbarn der anderen Gruppe hat. In den geradzahlig alternierenden Kohlenwasserstoffen ist die Zahl der indizierten C-Atome gleich der Zahl der nichtindizierten. Die ungeradzahlig alternierenden Kohlenwasserstoffe enthalten ein überschüssiges C-Atom, welches der indizierten Gruppe zugeordnet wird.

- [21] K. Möbius, Z. Naturforsch., im Druck.
- [22] E. W. Stone u. A. H. Maki, J. chem. Physics 39, 1635 (1963).
- [23] S. Odio u. F. Tonnard, J. Chim. physique 382 (1964).
- [24] H. J. Shine, C. F. Dais u. R. J. Small, J. org. Chemistry 29, 21 (1964).
- [25] E. W. Stone u. A. H. Maki, J. chem. Physics 36, 1944 (1962).
- [26] C. Corvaja u. G. Giacometti, J. Amer. chem. Soc. 86, 2736 (1964).
- [27] R. Dehl u. G. K. Fraenkel, J. chem. Physics 39, 1793 (1963).
- [28] N. Steinberger u. G. K. Fraenkel, J. chem. Physics 40, 723 (1964).
- [29] I. Bernal u. G. K. Fraenkel, J. Amer. chem. Soc. 86, 1671 (1964).
- [30] P. H. Rieger, I. Bernal, W. Reinmuth u. G. K. Fraenkel, J. Amer. chem. Soc. 85, 683 (1963).
- [31] M. T. Melchior u. A. H. Maki, J. chem. Physics 34, 471 (1961).
- [32] D. H. Geske, J. L. Ragle, M. A. Bambenek u. A. L. Balch, J. Amer. chem. Soc. 86, 987 (1964).
- [33] K. Möbius u. M. Plato, Z. Naturforsch. 19a, 1240 (1964).
- [34] T. N. Tozer u. L. D. Tuck, J. chem. Physics 38, 3035 (1963).

phatischen und aromatischen Verbindungen erhält man durch Elektronenentzug auch Radikal-Kationen, wenn den Lösungen Lewis-Säuren wie Aluminiumtrichlorid oder Antimonpentachlorid zugesetzt werden [24, 35, 36].

Radikal-Anionen mit  $\pi$ -Elektronensystem stellt man gewöhnlich durch Reduktion der neutralen Moleküle mit Alkalimetallen in Dimethoxyäthan oder Tetrahydrofuran her. Wegen der kleinen Dielektrizitätskonstanten dieser Lösungsmittel liegen die Radikal-Anionen und Alkalimetall-Kationen bei Zimmertemperatur häufig in Ionenpaaren vor. Bei Verwendung des kleinen Lithiumatoms können bei tiefen Temperaturen aber auch die EPR-Spektren von „freien“ solvatisierten Radikal-Anionen beobachtet werden, z.B. von Anionen der Polyphenyle und Polyacene [37–40] sowie ihrer Methyl-, Nitro-, Nitril- und Carbonyl-Derivate [41–44]. Ferner erhielt man mit Alkalimetallen das Cyclopropan-Radikal-anion [45], Tropyl- und Cyclooctatetraenyl-Radikale [46, 47] sowie Radikal-Anionen der Polyazine [z.B. der Formeln (5a)–(5e)] [48, 49], Phenothiazine (6) [50] und Cyclazine wie (7) [51]. Aromatische Radikal-Anionen lassen sich in Tetrahydrofuran durch Zusatz von Butyllithium [52] oder durch Reduktion mit Natrium-



- [35] W. I. Aalbersberg, G. J. Hoijink, E. L. Mackor u. W. P. Weijland, J. chem. Soc. (London) 1959, 3055.
- [36] K. Fukui, T. Kawamura, T. Masuda u. K. Morokuma, Tetrahedron Letters 1964, 433.
- [37] H. Nishiguchi, Y. Nakai, K. Nakamura, Y. Deguchi u. H. Takaki, Rev. physic. Chem. Japan 32, 57 (1963).
- [38] H. Nishiguchi, Y. Nakai, K. Nakamura, K. Ishizu, Y. Deguchi u. H. Takaki, J. chem. Physics 40, 241 (1964).
- [39] P. H. Fischer, K. H. Haussler u. H. A. Staab, Z. Naturforsch. 19a, 816 (1964).
- [40] J. R. Bolton u. G. K. Fraenkel, J. chem. Physics 40, 3307 (1964).
- [41] J. R. Bolton u. A. Carrington, Molecular Physics 4, 497 (1961).
- [42] R. L. Ward, J. chem. Physics 32, 410 (1960).
- [43] A. Carrington u. P. F. Todd, Molecular Physics 6, 161 (1963).
- [44] P. B. Ayscough u. R. Wilson, Proc. chem. Soc. (London) 1962, 229.
- [45] K. W. Bowers u. F. D. Greene, J. Amer. chem. Soc. 85, 2331 (1963).
- [46] J. dos Santos-Veiga, Molecular Physics 5, 639 (1962).
- [47] H. L. Strauss, T. J. Katz u. G. K. Fraenkel, J. Amer. chem. Soc. 85, 2360 (1963).
- [48] R. L. Ward, J. Amer. chem. Soc. 84, 332 (1962).
- [49] C. A. McDowell u. K. F. G. Paulus, Molecular Physics 7, 541 (1964).
- [50] M. Bruin, F. Bruin u. F. W. Heineken, J. org. Chemistry 29, 507 (1964).
- [51] F. Gerson u. J. D. W. van Voorst, Helv. chim. Acta 46, 2257 (1963).
- [52] H. W. Brown u. R. C. Jones, J. chem. Physics 37, 1571 (1962).

dithionit in basischem Medium gewinnen [53] [\*]. Von aromatischen Nitroverbindungen und Ketonen wurden durch Reduktion mit Zink oder Glucose in alkoholischen oder wäßrigen alkalischen Lösungen Radikal-Anionen erzeugt [54]. Weiterhin wurden EPR-Messungen an Radikal-Anionen aromatischer Kohlenwasserstoffe und Heterocyclen durchgeführt, die mit Alkali- oder Erdalkalimetallen in flüssigem Ammoniak erzeugt worden waren [55].

Mit Hilfe des Redoxsystems  $TiCl_3 + H_2O_2$  kann man über die Radikale  $\cdot OH$  und  $\cdot O_2H$  von zugegebenen organischen Stoffen kurzlebige Radikale erzeugen [56]. Auf diesem Weg konnte man in Durchflußsystemen, bei denen die Lösungen erst innerhalb des Mikrowellenresonators gemischt werden, EPR-Untersuchungen an kurzlebigen Radikalen durchführen, die bei der Oxydation von Alkoholen oder während der Polymerisation, beispielsweise der Acrylsäure, auftreten [57]. Eine große Zahl kurzlebiger Aryloxy- und Arylamino-Radikale, die sich bei der Oxydation der in Wasser gelösten Phenole bzw. aromatischen Amine durch schwefelsaure Cersulfat(IV)-Lösung bilden, wurden mit Hilfe einer EPR-Mischkammer untersucht [5, 58]. Nach der Durchflußmethode wurde kürzlich das Hydrazin-Radikal  $N_2H_4^+$  identifiziert, das bei der Oxydation von Hydrazin durch Cer(IV)-Ionen entsteht [59].

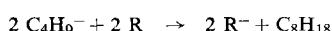
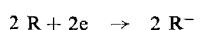
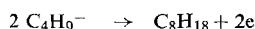
Von den physikalischen Radikalerzeugungsmethoden seien nur einige genannt:

Bei der Pyrolyse von Dinaphthyl- und Diphenyldisulfid entstehen Arylsulfenyl-Radikale  $Ar-S\cdot$  [60]. Bei der Pyrolyse von Dicyclopentadienyl-Eisen (Ferrocen) oder Azobenzol und Hydrazobenzol wird das Cyclopentadienyl-Radikal gebildet [61].

Durch UV-Bestrahlung konnten an Lösungen von Nitrobenzolen [54, 62], Nitromethanen [63], Benzophenonen

[53] P. L. Kolker u. W. A. Waters, J. chem. Soc. (London) 1964, 1136.

[\*] In Tetrahydrofuran liegt Butyllithium als Ionenpaar  $C_4H_9^- Li^+$  vor. Das Butyl-Anion liefert die Elektronen, wobei Octan entsteht. Für Pyren ( $R$ ) beispielsweise lautet die Redoxreaktion, bei der durch Elektronenaufnahme das negative Radikalion ( $R^-$ ) gebildet wird:



$R^-$  bildet mit  $Li^+$  je nach der Temperatur ein mehr oder weniger stark assoziiertes Ionenpaar.

[54] P. B. Ayscough u. F. P. Sargent, Proc. chem. Soc. (London) 1963, 94.

[55] A. Maximadhy u. F. Dörr, Z. Naturforsch. 19b, 359 (1964).

[56] W. T. Dixon u. R. O. C. Norman, J. chem. Soc. (London) 1963, 3119.

[57] H. Fischer, Z. Naturforsch. 19a, 866 (1964).

[58] F. R. Hewgill, T. J. Stone u. W. A. Waters, J. chem. Soc. (London) 1964, 408.

[59] J. Q. Adams u. J. R. Thomas, J. chem. Physics 39, 1904 (1963).

[60] P. J. Zandstra u. J. D. Michaelsen, J. chem. Physics 39, 933 (1963).

[61] P. J. Zandstra, J. chem. Physics 40, 612 (1964).

[62] R. L. Ward, J. chem. Physics 38, 2588 (1963).

[63] B. H. J. Bielski u. R. B. Timmons, J. physic. Chem. 68, 347 (1964).

[54, 64] und den Methyl-, Äthyl- und Benzylderivaten des diquartären Bipyridyls [65] Radikale erzeugt und EPR-spektroskopisch identifiziert werden. EPR-Messungen an  $\gamma$ -bestrahlten Substanzen wurden im wesentlichen an hochpolymeren Kunststoffen wie Polyäthylen [66, 67] und Polypropylen [68] vorgenommen, wobei die Identifizierung der gebildeten Radikale durch die Anisotropie der Hyperfeinstruktur verstreckter Proben erleichtert wurde. Durch Elektronenbestrahlung wurden an verstreckten Polyäthylenen [69] und polymeren Vinyl-Verbindungen [70] Radikale erzeugt und deren Reaktionskinetik bei der Rekombination untersucht. Auch an mit 1MeV-Elektronen bestrahlten Aminosäuren wurden EPR-Messungen vorgenommen [71]. Das durch Elektronenbestrahlung von Benzol bei 77 °K entstehende Radikal konnte durch EPR-Messungen als das ungeradzahlig alternierende Cyclohexadienyl identifiziert werden [72].

Fessenden und Schuler [73] haben EPR-Untersuchungen über Struktur und Reaktionskinetik an 21 gelösten Alkyl- und Cycloalkyl-Radikalen sowie an Vinyl-, Methylvinyl-, Butenyl-, Allyl- und Cyclohexadienyl-Radikalen durchgeführt, die durch Bestrahlung mit 2,8MeV-Elektronen erzeugt wurden.

## IV. Theorie der paramagnetischen Elektronenresonanz

### 1. Hyperfeinstruktur

Besondere Bedeutung für die organische Chemie hat die Analyse der EPR-Hyperfeinstruktur-Spektren der  $\pi$ -Elektronen-Radikale. Die Hyperfeinstruktur einer Elektronenresonanzlinie entsteht durch Wechselwirkung zwischen dem magnetischen Moment des ungepaarten Elektrons und den magnetischen Momenten benachbarter Atomkerne. Die Theorie für diese Wechselwirkung wurde von Fermi [74] sowie Abragam und Pryce [75] entwickelt. Es ist zwischen einer anisotropen und einer isotropen Hyperfeinwechselwirkung zu unterscheiden. Die anisotrope Hyperfeinwechselwirkung führt zu einer Hyperfeinstruktur-Aufspaltung, die von der Richtung einer molekularen Achse zum äußeren Magnetfeld ab-

[64] G. A. Russell u. E. J. Geels, Tetrahedron Letters 20, 1333 (1963).

[65] C. S. Johnson jr. u. H. S. Gutowsky, J. chem. Physics 39, 58 (1963).

[66] D. Libby u. M. G. Ormerod, J. physic. Chem. Solids 18, 316 (1961).

[67] H. Kashiwabara, Japan J. appl. Physics 2, 523 (1963).

[68] H. Fischer u. K. H. Hellwege, J. Polymer Sci. 56, 33 (1962).

[69] M. Kashiwagi, J. chem. Physics 36, 575 (1962).

[70] H. Fischer, K. H. Hellwege, U. Johnson u. P. Neudörfl, Kolloid-Z. 195, 129 (1964).

[71] G. Schoffa, J. chem. Physics 40, 908 (1964).

[72] H. Fischer, J. chem. Physics 37, 1094 (1963).

[73] R. W. Fessenden u. R. H. Schuler, J. chem. Physics 39, 2147 (1963).

[74] E. Fermi, Z. Physik 60, 320 (1930).

[75] A. Abragam u. M. H. L. Pryce, Proc. Roy. Soc. (London) A 205, 135 (1951).

hängt [76]. Die isotrope Hyperfeinwechselwirkung ergibt eine richtungsunabhängige Aufspaltung  $a$ , die gemäß Gl. (3) der ungepaarten Spindichte  $|\psi(K)|^2$  am Ort

$$a = \frac{8\pi}{3} \frac{|\mu_K|}{I} |\psi(K)|^2 \quad (3)$$

des betreffenden Kerns proportional ist ( $\mu_K$  = magnetisches Moment des Kerns,  $I$  = Gesamtspin-Quantenzahl des Kerns).

Die anisotrope Hyperfeinstruktur wird durch Ausmessen der Spektren von Radikalen in Einkristallen in Abhängigkeit von der Richtung der Kristallachsen und des Magnetfelds untersucht [77]. In polykristallinen Proben wird über die Hyperfeinstruktur-Linien statistisch gemittelt. Dies führt je nach Verhältnis der anisotropen zur isotropen Wechselwirkung zu verschiedenen starken Verzerrungen der Linien. Durch genaue Analyse der Linienform lassen sich dennoch oft sämtliche isotropen und anisotropen Hyperfeinstruktur-Konstanten bestimmen [76, 78–84]. Die meisten Hyperfeinstruktur-Untersuchungen an  $\pi$ -Elektronen-Radikalen werden jedoch in Lösung vorgenommen. Die Rotationsfrequenz der Moleküle ist größer als die Frequenz der anisotropen Hyperfeinwechselwirkung, so daß im Zeitmittel nur noch die isotrope Hyperfeinwechselwirkung zur Aufspaltung beiträgt. Die Einzelkomponenten der beobachteten Spektren haben bei N Kernen die Lagen:

$$H_{\text{res}}(m_{I_1}, m_{I_2}, \dots, m_{I_N}) = H_0 + a_1 m_{I_1} + a_2 m_{I_2} + \dots + a_N m_{I_N} \quad (4)$$

mit

$$m_{I_i} = -I_i, -I_i + 1, \dots + I_i, i = 1, \dots, N.$$

Es bedeuten:  $H_0$  die Feldstärke in der Mitte des Spektrums,  $a_i$  die isotrope Aufspaltungskonstante des  $i$ -ten Kerns nach Gl. (3) und  $I_i$  den Gesamtspin des  $i$ -ten Kerns (z. B. für Protonen:  $I = 1/2$ ). Die einzelnen  $m_{I_i}$ -Werte entsprechen den verschiedenen, insgesamt  $(2I_i + 1)$ , gleich wahrscheinlichen Einstellmöglichkeiten eines magnetischen Kerndipols zum äußeren Feld (EPR-Auswahlregel:  $\Delta m_I = 0$  für starkes Feld  $H_0 > > a$ ).

Aus einer Analyse des beobachteten Spektrums auf der Grundlage von Gl. (3) u. (4) [1a] erhält man die ungepaarten Spindichten  $|\psi(K_i)|^2$  für alle Atomkerne des Moleküls, die zur Hyperfeinstruktur-Aufspaltung meßbar beitragen. McConnell [85] und Jarrett [86] zeigten, daß die Spindichte  $|\psi(P)|^2$  an einem Ringproton eines aromatischen Ringsystems – und somit auch dessen isotrope Aufspaltungskonstante  $a_i$  – gemäß Gl. (5) pro-

$$a_i^H = Q \cdot \rho_i^\pi \quad (5)$$

- [76] S. M. Blinder, J. physic. Chem. Solids 33, 748 (1960).
- [77] Colloque Ampère 1964, Bordeaux.
- [78] D. E. O. Reilly, J. chem. Physics 29, 1188 (1958).
- [79] D. Kivelson, J. chem. Physics 33, 1094 (1960).
- [80] R. Neiman u. D. Kivelson, J. chem. Physics 35, 156, 162 (1961).
- [81] R. Levebvre, J. chem. Physics 35, 762 (1961).
- [82] H. Sternlicht u. H. M. McConnell, J. chem. Physics 33, 302 (1960).
- [83] H. Sternlicht, J. chem. Physics 33, 1128 (1960).
- [84] E. L. Cochran, F. J. Adrian u. V. A. Bowers, J. chem. Physics 34, 1161 (1961).
- [85] H. M. McConnell, J. chem. Physics 24, 764 (1956).
- [86] H. S. Jarrett, J. chem. Physics 25, 1289 (1956).

portional der  $\pi$ -Elektronen-Spindichte  $\rho_i^\pi$  am benachbarten C-Atom ist. Der Proportionalitätsfaktor  $Q$  beträgt ungefähr 28 Oe [\*]. Nach Colpa und Bolton [87] ist für Radikalionen der Einfluß einer Überschussladung  $\varepsilon_i^\pi$  am  $i$ -ten C-Atom in der Form (6) zu berücksichtigen

$$a_i^H = (Q + K \cdot \varepsilon_i^\pi) \rho_i^\pi \quad (6)$$

(Werte für  $Q$  und  $K$  siehe Tabelle I). Erhebliche Änderungen des  $Q$ -Faktors können jedoch auch durch Änderung der Hybridisierung der Atombahnen am betrachteten C-Atom infolge sterischer Störungen auftreten [88].

Neben der durch Protonen bedingten Hyperfeinstruktur konnten an vielen organischen Radikalen auch Hyperfeinstruktur-Linien vom  $^{13}\text{C}$ -Isotop (natürliche Häufigkeit etwa 1%) nachgewiesen werden [89, 90]. Am Beispiel des stabilen paramagnetischen  $[\text{NO}(\text{SO}_3)_2]^{2-}$ -Ions gelang es, neben der bekannten Triplett-Aufspaltung durch den  $^{14}\text{N}$ -Kern (Häufigkeit 99,64%, Kernspin  $I=1$ ) auch eine Dublett-Aufspaltung durch  $^{15}\text{N}$ -Kerne (Häufigkeit 0,34%,  $I=1/2$ ) und eine Quartett-Aufspaltung durch das Schwefelisotop  $^{33}\text{S}$  (Häufigkeit 0,74%,  $I=3/2$ ) nachzuweisen [91].

## 2. Berechnung von $\pi$ -Elektronen-Spindichten

Die Beziehung (5) oder (6) ermöglicht die Berechnung von  $\pi$ -Elektronen-Spindichten aus gemessenen isotropen Aufspaltungskonstanten. Der Vergleich dieser „experimentellen“ Spindichten mit theoretischen Werten gestattet nicht nur eine Identifizierung des untersuchten Radikals, sondern liefert darüberhinaus Informationen über dessen Struktur und Symmetrieeigenschaften (Abweichung von der Planarität, Rotationsisomerie etc.). Deshalb seien im folgenden die üblichen Methoden [92, 93] zur Berechnung theoretischer Spindichten kurz beschrieben.

### a) Das LCAO-MO-Verfahren in Hückelscher Näherung (HMO-Verfahren)

Das  $\pi$ -System wird getrennt vom  $\sigma$ -System behandelt. Die  $\pi$ -Elektronen bewegen sich in Molekülbahnen  $\psi_j$  (MO), die als Linearkombinationen (7) der  $n$   $2p_z$ -Kohlenstoff-Atombahnen  $\varphi_r$  (AO) dargestellt werden.

$$\psi_j = c_{j1} \varphi_1 + c_{j2} \varphi_2 + \dots + c_{jn} \varphi_n \quad (7)$$

[\*] Da Vorzeichen von Aufspaltungskonstanten aus EPR-Messungen nur selten bestimmt werden können, kann das aus der Theorie folgende negative Vorzeichen von  $Q$  unberücksichtigt bleiben.

- [87] J. P. Colpa u. J. R. Bolton, Molecular Physics 6, 273 (1963).
- [88] I. Bernal, P. H. Rieger u. G. K. Fraenkel, J. chem. Physics 37, 1489 (1962).
- [89] K. Markau u. W. Maier, Z. Naturforsch. 16a, 636 (1961).
- [90] M. Karplus u. G. K. Fraenkel, J. chem. Physics 35, 1312 (1961).
- [91] J. J. Windle u. A. K. Wiersema, J. chem. Physics 39, 1139 (1963).
- [92] A. Streitwieser jr.: Molecular Orbital Theory. Wiley, New York 1961.
- [93] A. D. McLachlan, Molecular Physics 3, 233 (1960).

Das Quadrat des AO-Koeffizienten  $c_{jr}$  gibt die Aufenthalts wahrscheinlichkeit eines  $\pi$ -Elektrons in der j-ten Molekülbahn am r-ten C-Atom an. Die  $c_{jr}$ -Werte werden so bestimmt, daß die Gesamtenergie des  $\pi$ -Systems minimal wird. Dies führt bei Vernachlässigung expliziter  $\pi$ -Elektronen-Wechselwirkungen (Coulomb- und Austauschwechselwirkungen) und verschwindender Überlappung der Atombahnen zu einem homogenen Gleichungssystem (Eigenwertproblem) der Form (8), wobei

$$\begin{aligned} c_{j1}(\alpha_1 - E_j) + c_{j2}\beta_{12} + \dots + c_{jn}\beta_{1n} &= 0 \\ \vdots \\ c_{j1}\beta_{n1} + c_{j2}\beta_{n2} + \dots + c_{jn}(\alpha_n - E_j) &= 0, \end{aligned} \quad (8)$$

$E_j$  die Energie eines  $\pi$ -Elektrons in der j-ten Molekülbahn,  $\alpha_r$  das Coulomb-Integral (Maß für die Elektronegativität) am r-ten C-Atom (oder Heteroatom) und  $\beta_{rs}$  das Bindungsintegral (Resonanzenergie) zwischen den C-Atomen (oder Heteroatomen) in den Positionen r und s bedeuten. Für ungesättigte Kohlenwasserstoffe werden alle  $\alpha_r$  als gleich angenommen ( $\alpha_r = \alpha$ ). Das Bindungsintegral  $\beta_{rs}$  wird nur zwischen benachbarten C-Atomen als von Null verschieden und dann ebenfalls überall gleich-

$$E_j = \alpha + m_j \beta \quad (9)$$

groß angenommen ( $\beta_{rs} = \beta$ ). Dann läßt sich die Energie  $E_j$  in der Form (9) darstellen, und das Gleichungssystem (8) vereinfacht sich zu (10).

$$\begin{aligned} -c_{j1}m_j + c_{j2}\beta_{12}/\beta + \dots + c_{jn}\beta_{1n}/\beta &= 0 \\ \vdots \\ -c_{j1}\beta_{n1}/\beta + \dots -c_{jn}m_j &= 0. \end{aligned} \quad (10)$$

In diesem Gleichungssystem (10) sind die unbestimmten Größen  $\alpha$  und  $\beta$  nicht mehr enthalten ( $\beta_{rs}/\beta$  ist entweder gleich Eins oder Null!). Zu seiner Lösung [92] empfiehlt sich bei komplizierten Systemen ( $n > 10$ ) der Einsatz einer elektronischen Rechenmaschine [\*].

Hat man sämtliche  $m_j$ - und  $c_{jr}$ -Werte ( $j, r = 1, \dots, n$ ) berechnet, so müssen noch die Elektronen in die einzelnen Energieniveaus richtig eingeordnet werden. Hierbei ist das Aufbauprinzip (einschließlich des Pauli-Prinzips) anzuwenden, wonach jede Molekülbahn in Richtung zunehmender Energie (= abnehmender  $m_j$ -Werte) mit je zwei Elektronen entgegengesetzten Spins zu besetzen ist. Die Zahl  $M$  der einzubauenden Elektronen richtet sich nach der Zahl der C-Atome (oder Heteroatome) und dem Ladungszustand des Moleküls:  $M = n + \text{Ladungszahl}$  (siehe Abb. 1). Ein ungepaartes  $\pi$ -Elektron kommt hierdurch in ein bestimmtes Niveau mit  $m_j = m_o$ . Die Quadrate der zugehörigen  $c_{or}$ -Werte (nach Normierung auf  $\sum_r c_{or}^2 = 1$ ) geben nach Gl. (11) unmittelbar die ungepaarten Spindichten  $\rho_r^\pi$  (Aufenthalts wahrscheinlichkeiten des ungepaarten Elektrons) an den C-Atomen an.

$$\rho_r^\pi = c_{or}^2 \quad (11)$$

Häufig fallen zwei oder mehrere Energieniveaus ( $m_j$ -Werte) zusammen (Entartung); dann sind die Elektro-

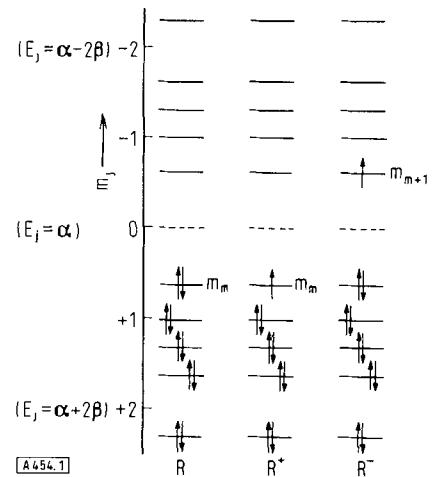


Abb. 1. Anordnung der  $\pi$ -Bahnenergie-Niveaus und Einbau der  $\pi$ -Elektronen am Beispiel des Naphthalins (Zahl der C-Atome:  $n = 10$ ).

nen nach der Hundschenschen Regel so einzubauen, daß der resultierende Spin maximal wird (maximale Multiplizität).

Für die Anwendung der paramagnetischen Elektronenresonanz auf neutrale oder geladene Kohlenwasserstoff-Radikale ist die Unterscheidung der Moleküle in nicht-alternierende und alternierende Kohlenwasserstoffe wichtig. Bei einem geradzahlig alternierenden Kohlenwasserstoff treten die  $m_j$ -Werte paarweise mit entgegengesetzten Vorzeichen auf:  $m_j = \pm \mu_1, \pm \mu_2, \dots$ . Die Energieniveaus sind also symmetrisch um das Niveau mit  $m_j = 0$  ( $E_j = \alpha$ ) verteilt. Die AO-Koeffizienten  $c_{jr}$  für  $+m_j$  stimmen bis auf einen Vorzeichenwechsel an indizierten Positionen mit den AO-Koeffizienten für  $-m_j$  überein („pairing theorem“ [94]). Da das ungepaarte Elektron der Kohlenwasserstoff-Radikalionen auf Grund des Aufbau- und Pauli-Prinzips entweder in der höchsten bindenden Bahn (kleinsten positiven  $m_j$ -Wert; monopositives Radikalion  $R^+$ ) oder in der tiefsten antibindenden Bahn (kleinsten negativen  $m_j$ -Wert; mononegatives Radikalion  $R^-$ ) sitzt, sollten diese Moleküle bei entgegengesetzten Ladungsvorzeichen demnach gleiche Spindichte-Verteilungen haben. Eine weitere Konsequenz des „pairing theorem“ ist die Betragsgleichheit der Überschußladungen  $\varepsilon_r^\pi$  für positive und negative Ionen:  $(\varepsilon_r^\pi)^- = -(\varepsilon_r^\pi)^+$ . In Hückelscher Näherung gilt außerdem  $(\varepsilon_r^\pi)^\pm = \pm \rho_r^\pi$ . (Zur experimentellen Prüfung dieser Konsequenzen des „pairing theorem“ vgl. Abschn. V.1).

In den meisten ungeradzahligen alternierenden Kohlenwasserstoffen übersteigt die Zahl der indizierten C-Atome die der nicht indizierten C-Atome um eins. Diese Moleküle sind bereits im neutralen Zustand radikalisch. Das ungepaarte Elektron bewegt sich in einer Molekülbahn mit  $m_j = m_o = 0$  ( $E_o = \alpha$ ; nichtbindende Bahn). Die zugehörigen  $c_{or}$ -Werte (und Spindichten  $\rho_r^\pi = c_{or}^2$ ) können ohne komplizierte Rechnung direkt an die einzelnen C-Positionen in der Strukturformel des Moleküls angeschrieben werden; insbesondere gilt:  $\rho_r^\pi = 0$  an allen nicht indizierten Positionen [95].

[94] A. D. McLachlan, Molecular Physics 2, 271 (1959).

[95] H. C. Longuet-Higgins, J. chem. Physics 18, 265, 275, 283 (1950).

Der Einfluß verschiedener Bindungslängen, von Bindungstordierungen, Heteroatomen und Hyperkonjugation auf die Spindichteverteilung läßt sich im Rahmen der HMO-Theorie durch Variation der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Werte für die entsprechenden Positionen berücksichtigen. Die Annahme der HMO-Theorie  $\beta = \text{const}$  ist äquivalent mit der Annahme gleichgroßer Bindungsabstände zwischen benachbarten Atomen. Aus röntgenographischen Untersuchungen ist jedoch bekannt, daß die Bindungslängen in vielen Kohlenstoff- $\pi$ -Systemen zwischen 1,33 und 1,52 Å schwanken [96, 97]. Ein funktioneller Zusammenhang zwischen  $\beta_{rs}$  und dem C-C-Bindungsabstand  $d_{rs}$  (in Å) in  $\pi$ -Systemen wird von Longuet-Higgins und Salem [98] in der Form (12) angegeben. Formel (12) führt bei Naphthalin zu besseren Ergebnissen als das einfache HMO-Verfahren [93].

$$\beta_{rs}/\beta = \exp [-(d_{rs} - 1,40)/0,311] \quad (12)$$

Nach Mulliken [99] und Dewar [100] ist der Zusammenhang (13) zwischen  $\beta_{rs}$  und dem Torsionswinkel  $\Theta_{rs}$  zwischen den 2p<sub>z</sub>-Bahnen zweier benachbarter C-Atome in den Positionen r und s anzunehmen. Durch Vergleich

$$\beta_{rs}/\beta = \cos \Theta_{rs} \quad (13)$$

experimenteller Spindichten oder  $m_i$ -Werte mit berechneten Spindichten oder  $m_i$ -Werten als Funktion von  $\Theta_{rs}$  kann die Größe des Torsionswinkels zwischen zwei oder mehreren Phenyrringen, die sich infolge sterischer Behinderung nicht coplanar einstellen, bestimmt werden. Heteroatome X lassen sich im HMO-Verfahren durch geeignete Änderungen (14) der Parameter  $\alpha$  und  $\beta$  für die

$$\begin{aligned} \alpha_X &= \alpha_C + h_X \beta_{CC} \\ \beta_{CX} &= k_{CX} \beta_{CC} \end{aligned} \quad (14)$$

entsprechenden Positionen berücksichtigen. Zahlenwerte für  $h_X$  und  $k_{CX}$  ergeben sich empirisch durch optimale Anpassung berechneter Spindichten  $\rho_i^\pi = f(h_X, k_{CX})$  an experimentelle Spindichten [101, 102]. Es gelten jedoch auch einige allgemeine Prinzipien: Für Heteroatome X•, die ein einzelnes Elektron zum  $\pi$ -System beitragen, ist  $h_{X•}$  annähernd gleich der Differenz der Elektronegativitäten [103] der Atome X• und C [92]. Werden von einem Heteroatom X• zwei Elektronen an das  $\pi$ -System abgegeben, so ist dies durch  $h_{X•} - h_{X•} \approx 1$  bis 1,5 zu berücksichtigen [92]. Mit diesen Regeln können umgekehrt aus empirischen  $h_X$ -Werten Elektronegativitätsdifferenzen zwischen verschiedenen Atomen in  $\pi$ -Syste-

[96] J. M. Robertson, Proc. Roy. Soc. (London) A 207, 101 (1951); Organic Crystals and Molecules. Cornell University Press, Ithaca 1953, Kap. 8.

[97] F. R. Ahmed u. D. W. J. Cruickshank, Acta crystallogr. 5, 852 (1952).

[98] H. C. Longuet-Higgins u. L. Salem, Proc. Roy. Soc. (London) A 251, 172 (1959).

[99] R. S. Mulliken, J. chem. Physics 56, 295 (1952).

[100] M. J. S. Dewar, J. Amer. chem. Soc. 74, 3345 (1952).

[101] G. Vincow, J. chem. Physics 38, 917 (1963).

[102] G. Vincow u. G. K. Fraenkel, J. chem. Physics 34, 1333 (1961).

[103] L. Pauling: The Nature of the Chemical Bond. Cornell Univ. Press, Ithaca, N. Y., 1960.

men bestimmt werden. Zahlenwerte für  $k_{CX}$  schwanken zwischen 0,6 und 1,0 [104].

Die EPR-Spektren freier organischer Radikale mit substituierten Methylgruppen zeigen häufig eine Hyperfeinstruktur infolge Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit den Methyl-Protonen. Dieser Effekt entsteht durch Überlappung der bindenden Methyl-CH-Molekülorbitale mit den 2p<sub>z</sub>-Atombahnen der Kohlenstoffatome des  $\pi$ -Systems (Hyperkonjugation), wobei  $\pi$ -Elektronen auf die 1s-Wasserstoff-Atombahnen des Methyl-Systems übertreten [92]. Für die

$$a_i^{\text{H(Methyl)}} = Q \rho_i^\pi \quad (15)$$

Aufspaltungskonstante eines Protons der i-ten Methylgruppe am i-ten C-Atom des  $\pi$ -Systems gilt Gl. (15), mit  $Q \approx 28$  Oe [105]. Die Störung der  $\pi$ -Elektronen-Verteilung durch eine Methylgruppe wird dadurch berücksichtigt, daß man die drei H-Atome der Methylgruppe durch ein pseudo-Wasserstoffatom H<sub>3</sub> ersetzt und die Atome H<sub>3</sub>, C<sub>Methyl</sub> und C<sub>π</sub> als Heteroatome behandelt [106]. Es sind folgende h<sub>X</sub>- und k<sub>CX</sub>-Werte gebräuchlich: h<sub>Cπ</sub> = 0 bis -0,1; h<sub>CM</sub> = 0,0 bis -0,1; h<sub>H3</sub> = 0,0 bis -0,5; k<sub>Cπ</sub>C<sub>M</sub> = 0,7 bis 1,0 und k<sub>CM</sub>H<sub>3</sub> = 2,0 bis 2,5 [106–109].

### b) Das SCF-Näherungsverfahren von McLachlan

Ein schwerwiegender Nachteil der HMO-Theorie ist die Vernachlässigung der  $\pi$ -Elektronen-Wechselwirkung, obwohl dies durch die Annahme effektiver Coulomb- und Bindungsintegrale  $\alpha$  und  $\beta$  zum Teil aufgewogen wird (explizite Zahlenwerte von  $\alpha_{\text{eff}}$  und  $\beta_{\text{eff}}$  werden für Spindichte-Berechnungen nicht benötigt). Explizit berücksichtigt wird die  $\pi$ -Elektronen-Wechselwirkung durch sogenannte Self-consistent-field(SCF)-Wellenfunktionen [110–116], die für freie Radikale eine Aufhebung der Spinabsättigung in den paarweise besetzten Molekülbahnen zulassen. Hierfür sind die von der Spinzrichtung abhängigen Austauschenergien maßgebend. Die Elektronen mit  $\alpha$ -Spin ( $\uparrow$ ) erfahren im räumlichen Mittel eine geringere Abstoßung durch das ungepaarte Elektron, das ebenfalls  $\alpha$ -Spin haben möge, als die Elektronen mit  $\beta$ -Spin ( $\downarrow$ ), so daß sich die beiden Elektronen eines Hückelschen Elektronenpaares in verschiedenen Molekülbahnen bewegen werden. Die ungepaarte Spindichte  $\rho_r^\pi$  ist dann nicht mehr durch die Aufenthaltswahrscheinlichkeit  $(c_{or}^\alpha)^2$  des ungepaarten Elektrons

[104] G. W. Wheland, J. Amer. chem. Soc. 64, 900 (1942).

[105] A. D. McLachlan, Molecular Physics 1, 233 (1958).

[106] C. A. Coulson u. V. A. Crawford, J. chem. Soc. (London) 2052 (1953).

[107] R. Pauncz u. E. A. Halevi, J. chem. Soc. (London) 1959, 1967.

[108] E. A. Halevi u. R. Pauncz, J. chem. Soc. (London) 1959, 1974.

[109] N. Bauman u. G. J. Hoijtink, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 76, 841 (1957).

[110] M. Kotani, K. Ohno u. K. Kayama in S. Flügge: Handbuch der Physik. Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1961, Bd. 37/2, S. 47.

[111] C. C. J. Roothaan, Rev. mod. Physics 23, 69 (1951).

[112] J. A. Pople, Trans. Faraday Soc. 49, 1375 (1953).

[113] H. C. Longuet-Higgins u. J. A. Pople, Proc. physic. Soc. (London) A 68, 591 (1955).

[114] J. A. Pople u. R. K. Nesbet, J. chem. Physics 22, 571 (1954).

[115] A. Brickstock u. J. A. Pople, Trans. Faraday Soc. 50, 901 (1954).

[116] R. Pariser u. R. G. Parr, J. chem. Physics 21, 466, 767 (1953).

allein, sondern durch den bei der Summation über alle besetzten Molekülbahnen erhaltenen Überschuß an  $\alpha$ -Spindichten gegeben. ( $\Sigma^{\text{bes.}}$  bedeutet Summation über alle mit  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Elektronen besetzten Molekülbahnen).

$$\rho_r^\pi = \sum_j^{\text{bes.}} (c_{jr}^\alpha)^2 - \sum_j^{\text{bes.}} (c_{jr}^\beta)^2 \quad (16)$$

Durch diese „Austauschpolarisation“ des  $\pi$ -Elektronen-Rumpfes durch das ungepaarte Elektron kann es zu negativen Spindichten kommen, nämlich wenn  $(c_{jr}^\alpha)^2 < \sum_j^{\text{bes.}} (c_{jr}^\beta)^2$ . Es gilt jedoch weiterhin  $\sum_{r=1}^n \rho_r^\pi = 1$ , obwohl jetzt  $\sum_{r=1}^n |\rho_r^\pi| \geq 1$  und damit auch  $\sum_r a_r^H = Q \cdot \sum_r |\rho_r^\pi| \geq Q$  werden kann ( $\Sigma'$  bedeutet Summation über protonenbesetzte Stellen).

Nach *McLachlan* [93] läßt sich die Austauschpolarisation in erster Näherung dadurch berücksichtigen, daß man die Coulomb- und Bindungsintegrale  $\alpha$  und  $\beta$  für das

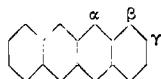
berücksichtigt [117, 118] [\*]. Eine mehrere Moleküle umfassende Prüfung der mit diesem Verfahren gewonnenen Spindichten auf der Grundlage von Gl. (6) steht noch aus.

## V. EPR-Parameter und Moleküleigenschaften

### 1. Spindichten

Bei den EPR-Untersuchungen der aromatischen Kohlenwasserstoff-Radikale interessiert vor allem die Prüfung der verschiedenen Näherungsansätze der LCAO-MO-Methode, insbesondere der Verfahren von *Hückel* und *McLachlan* (siehe Abschn. IV). Als Beispiel sei der geradzahlig alternierende Kohlenwasserstoff Tetracen herausgegriffen, der sowohl ein  $R^+$ - als auch ein  $R^-$ -Radikalion bildet, welche EPR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnten [21]. In Tabelle 1 sind die gemessenen Aufspaltungskonstanten angegeben. Jeweils vier Protonen haben gleiche Aufspaltungskonstanten,

Tabelle 1. Experimentelle und theoretische Aufspaltungskonstanten  $a^H$  des negativen und positiven Tetracen-Radikalions.



Position	exper. $a^H$ [Oe] [21]	$\rho^\pi$ [119]		$\epsilon^\pi$ [119]		$a^H = (Q + K\epsilon^\pi) \rho^\pi$ [Oe]	
		<i>Hückel</i>	<i>McLachlan</i>	<i>Hückel</i>	<i>McLachlan</i>	<i>Hückel</i> Q = 31,7 [Oe] K = 18 [Oe] [21]	<i>McLachlan</i> Q = 24,4 [Oe] K = 17 [Oe] [21]
$R^-$	$\alpha$	4,16	0,147	0,196	-0,147	-0,099	4,28
	$\beta$	1,43	0,056	0,067	-0,056	-0,046	1,72
	$\gamma$	1,16	0,034	0,022	-0,034	-0,046	1,05
$R^+$	$\alpha$	4,97	0,147	0,196	+0,147	+0,099	5,05
	$\beta$	1,65	0,056	0,067	+0,056	+0,046	1,84
	$\gamma$	1,01	0,034	0,022	+0,034	+0,046	1,08

ungepaarte Elektron und für die Elektronen mit  $\beta$ -Spin wieder den entsprechenden Hückelschen Werten gleichsetzt, während man das Coulomb-Integral  $\alpha_r$  für die übrigen Elektronen mit  $\alpha$ -Spin nach Gl. (17) mit  $\lambda \approx 1,2$

$$\Delta\alpha_r = 2\lambda c_{or}^2 \beta \quad (17)$$

(konstant für alle C-Atome) korrigiert. Die Größen  $c_{jr}^\alpha$  für die „gepaarten“ Elektronen mit  $\alpha$ -Spin erhält man somit durch Lösen der Eigenwertaufgabe (10) mit  $(-m_j + 2,4c_{or}^2)$  anstelle von  $-m_j$  in der r-ten Zeile und die

$$\rho_r^\pi = c_{or}^2 + \sum_j [(c_{jr}^\alpha)^2 - c_{jr}^2] \quad (18)$$

Spindichte  $\rho_r^\pi$  schließlich aus Gl. (18). In Gl. (18) ist über alle paarweise besetzten Molekülbahnen zu summieren.

### c) Vollständiges SCF-Verfahren

Im vollständigen SCF-Verfahren werden neben der Austauschwechselwirkung der Elektronen auch noch deren Coulombsche Abstoßungskräfte über das gesamte Molekül be-

sind also – die angenommene Struktur bestätigend – äquivalent. Das „pairing theorem“, wonach  $R^+$  und  $R^-$  gleiche Spindichteverteilungen haben sollten, wird ebenfalls bestätigt, obwohl die Spektren infolge der Abhängigkeit der Aufspaltungskonstanten von den Überschußladungen [Gl. (6)] nicht völlig gleich sind. Die mit Hückelschen Spindichten und Überschußladungen berechneten Aufspaltungskonstanten stimmen gut mit den gemessenen Werten überein und liegen im Mittel sogar etwas besser als die SCF-Ergebnisse von *McLachlan* [119].

Die Hückelsche Theorie versagt jedoch bei dem kürzlich nachgewiesenen Allyl-Radikal  $\overset{1}{\text{CH}_2}=\overset{2}{\text{CH}}-\overset{3}{\text{H}_2}\overset{4}{\text{C}\bullet}$  [73]. Die experimentellen Spindichten betragen  $|\rho_1^\pi|=|\rho_3^\pi|=0,58$  und  $|\rho_2^\pi|=0,16$ , während die Hückelsche Theorie

[117] A. T. Amos, Molecular Physics 5, 91 (1962).

[118] M. Plato, unveröffentlicht.

[\*] Rechenprogramm in FORTRAN ist bei den Autoren erhältlich.

[119] T. C. Sayetta u. J. D. Memory, J. chem. Physics 40, 2748 (1964).

$\rho_1^{\pi} = \rho_3^{\pi} = 0,5$  und  $\rho_2^{\pi} = 0,0$  ergibt. Hier ist das *McLachlansche* Verfahren mit der Voraussage einer hohen negativen Spindichte von  $\rho_2^{\pi} = -0,19$  ( $\lambda = 1,06$ ) am zentralen C-Atom erfolgreicher.

Negative Spindichten treten mit wenigen Ausnahmen immer dort auf, wo nach *Hückel* die Spindichte Null vorausgesagt wird; hierzu gehören hauptsächlich die nicht indizierten (inaktiven) Positionen in den neutralen ungeradzahlig alternierenden Kohlenwasserstoff-Radikalen (z. B. Allyl, Triphenylmethyl und Perinaphthetyl), jedoch auch vereinzelt protonenbesetzte Positionen in einigen geradzahlig alternierenden Radikalionen (z. B. in Biphenyl, Pyren und Phenanthren) [93].

Während die Hyperfeinstruktur-Spektren der kondensierten aromatischen Kohlenwasserstoff-Radikale eine konstante Gesamtaufspaltung von annähernd 30 Oe zeigen, wurde am Pentaphenyl-cyclopentadienyl-Radikal eine Hyperfeinstruktur-Gesamtaufspaltung von weniger als 10 Oe gemessen [120]. Da diese Anomalie nur durch Abdrängen der ungepaarten Spindichte auf den protonenfreien Fünfring gedeutet werden kann, muß angenommen werden, daß die Phenylringe weitgehend aus der Ebene des Fünfrings herausgedreht sind. Diese Annahme ist auch wegen der gegenseitigen Behinderung der Phenylringe (Wechselwirkung der H-Atome) bei völliger Planarität naheliegend.

Die sterische Behinderung der beiden Phenylringe des Biphenyls durch die vier orthoständigen H-Atome führt ebenfalls zu einer Tordierung um die zentrale C-C-Bindung. Durch Vergleich des gemessenen Aufspaltungsverhältnisses  $a_{\text{para}}/a_{\text{ortho}}$  mit dem berechneten Spindichteverhältnis  $\rho_{\text{para}}/\rho_{\text{ortho}} = f(\Theta)$  konnte der Winkel zwischen den Ebenen der beiden Phenylringe zu  $38 \pm 2^\circ$  bestimmt werden [21].

EPR-spektroskopisch konnte eine Rotationsbehinderung der CHO-Gruppe im p-Nitrobenzaldehyd nachgewiesen werden [121]. Bei freier Rotation um die C<sub>Ring</sub>-CHO-Bindung wären maximal drei verschiedene Aufspaltungskonstanten zu erwarten; es werden jedoch vier verschiedene Aufspaltungskonstanten beobachtet. Dies wird darauf zurückgeführt, daß die Äquivalenz der beiden orthoständigen Ringprotonen durch den Einfluß der CHO-Gruppe aufgehoben wird. Aus der Differenz der Aufspaltungskonstanten konnte die Rotationsfrequenz der CHO-Gruppe zu maximal 10<sup>6</sup> Hz abgeschätzt werden.

Das Terephthalaldehyd-Anion zeigt ein Hyperfeinstruktur-Spektrum [122], dessen Rekonstruktion nur durch Annahme zweier Molekülsorten A und B mit je drei Paaren äquivalenter Protonen gelingt. Aus dem Intensitätsverhältnis der beiden überlagerten Spektren wurde das Konzentrationsverhältnis der beiden Molekülsorten  $c_A/c_B = 1,40$  bestimmt. Aufgrund von Spindichterechnungen unter Variation von  $\alpha$  und  $\beta$  für Heteroatome (vgl. Abschn. IV.a) ließen sich A und B als die planaren trans- bzw. cis-Rotamere des Terephthalaldehyd-Anions identifizieren. Wegen  $c_A > c_B$  ist das trans-Rotamer das stabilere der beiden Rotamere.

Im Fall des Phthalaldehyd-Anions sind drei Rotamere (meso-, endo- und exo-Form) möglich. Es konnte jedoch

[120] D. C. Reitz, J. chem. Physics 34, 701 (1961).

[121] A. H. Maki u. D. H. Geske, J. Amer. chem. Soc. 83, 1852 (1961).

[122] A. H. Maki, J. chem. Physics 35, 761 (1961).

bereits aus dem Fehlen einer Zentraallinie im Hyperfeinstruktur-Spektrum gefolgert werden, daß die meso-Form mit einem Konzentrationsverhältnis von mindestens 16:1 gegenüber den anderen Rotameren überwiegt [123].

Über die ausführlichen EPR-Untersuchungen sterischer Effekte in Anion-Radikalen aromatischer Nitro-Verbindungen wird in [32, 124] berichtet. Beim Herausdrehen der Nitrogruppen in Mononitro- und symmetrisch substituierten Dinitro-Radikalionen wachsen die Stickstoff-Aufspaltungs-constanten stark an, während die Aufspaltungskonstanten der Ringprotonen abnehmen. Im 2,6-Dimethyl-1,4-dinitrobenzol beträgt zum Beispiel die Stickstoff-Aufspaltungskonstante der durch die Methylgruppen eingeebneten 1-Nitrogruppe nur 0,14 Oe, die Aufspaltung durch die 4-Nitrogruppe dagegen 5,7 Oe.

Die theoretischen Berechnungen der Spindichten und  $\pi$ -Bahnenergien gelten für isolierte Moleküle. Da aber die EPR-Messungen im allgemeinen nicht an gasförmigen, d. h. freien organischen Radikalen vorgenommen werden, müssen beim Vergleich theoretischer und experimenteller Ergebnisse Umgebungseinflüsse berücksichtigt werden. Seit 1962 [25] weiß man, daß die Hyperfeinstruktur-Aufspaltungskonstanten organischer Radikale in verschiedenen Lösungsmitteln bis zu einigen Oersted variieren können. Ein Überblick über die Meßergebnisse zeigt, daß die Lösungsmittelabhängigkeit der Aufspaltungskonstanten bei Radikalen mit funktionellen Gruppen stark ist, wogegen bei unsubstituierten aromatischen Radikalen praktisch kein Lösungsmiteinfluß nachzuweisen ist. Wie die Messungen an Chinonen [25], Nitroverbindungen [125, 126] und Ketonen [127] deutlich machen, werden die Änderungen der Aufspaltungskonstanten – und damit der Spindichten – besonders groß beim Übergang von aprotischen zu protonenaktiven Lösungsmitteln. Offenbar überlagert sich dann der normalen elektrostatischen Wechselwirkung, die zur Solvatation der Radikale führt, eine viel stärkere Wechselwirkung zwischen Radikal- und Lösungsmittelmolekülen über Wasserstoffbrücken. Freie solvatisierte Radikale erhält man also in extrem wasserfreien aprotischen Lösungsmitteln wie Acetonitril oder Dimethylformamid. *Gendell, Freed* und *Fraenkel* [128, 128a] haben gezeigt, daß sich die experimentell beobachteten Lösungsmittelabhängigkeiten der Aufspaltungskonstanten theoretisch deuten lassen, wenn man lokalisierte Komplexe zwischen dem Lösungsmittel und funktionellen Gruppen im Radikal annimmt. Die Umverteilung der Spindichte wird dann dadurch erfaßt, daß man die Elektronegativität – also das Coulomb-Integral  $\alpha$  – des einsamen Elektronenpaares tragenden Wasserstoffbrückenpartners als Anpassungsparameter für das spezielle Lösungsmittel variiert.

[123] E. W. Stone u. A. H. Maki, J. chem. Physics 38, 1999 (1963).

[124] P. H. Rieger u. G. K. Fraenkel, J. chem. Physics 39, 609 (1963).

[125] J. Q. Chambers, T. Layloff u. R. N. Adams, J. physic. Chem. 68, 661 (1964).

[126] J. Pannell, Molecular Physics 7, 599 (1964).

[127] G. R. Luckhurst u. L. E. Orgel, Molecular Physics 8, 117 (1964).

[128] J. Gendell, J. H. Freed u. G. K. Fraenkel, J. chem. Physics 37, 2832 (1962).

[128a] J. H. Freed u. G. K. Fraenkel, J. chem. Physics 38, 2040 (1963).

## 2. g-Faktoren

Neben der Hyperfeinstruktur ist der g-Faktor für ein Radikal charakteristisch. Da die  $\pi$ -Elektronen durch die starken innermolekularen Felder fest an die Molekülebene gekoppelt sind, wird ihr Bahndrehimpuls nahezu vollständig unterdrückt, so daß die g-Faktoren aller organischen  $\pi$ -Radikale höchstens um 1 % von dem g-Faktor des freien Elektrons,  $g_0 = 2,002319$ , abweichen. Innerhalb einer Moleküllasse unterscheiden sich die g-Faktoren häufig erst in der 5. Dezimalstelle, weshalb für die Identifizierung von Radikalen die g-Faktoren sehr genau bestimmt werden müssen. Die g-Faktoren können direkt nach der Resonanzbedingung (2) aus dem Verhältnis der Mikrowellenfrequenz  $v_o$  und der durch die Protonenresonanzfrequenz  $v_p$  ermittelten Resonanzfeldstärken  $H_o$  über die Beziehung (19) gemessen werden

$$g = F \cdot v_o / v_p \quad (19)$$

( $F = 3,04200 \pm 5 \cdot 10^{-6}$  für  $v_o$  in [GHz] und  $v_p$  in [MHz] [21]), oder aber sie werden relativ zu den bekannten g-Faktoren von Standardproben [129] aus der Differenz der Resonanzfeldstärken nach Gleichung (20) bestimmt.

$$g = g_s (1 - \delta H / H_{os}) \quad (20)$$

Die Abweichungen  $\Delta g = (g - g_0)$  vom g-Faktor des freien Elektrons entstehen durch eine restliche Spin-Bahn-Kopplung, wodurch dem Grundzustand des Radikals angeregte Zustände zugemischt werden, die einen Triplet-Zustand im  $\sigma$ -System enthalten. In erster Näherung läßt sich  $\Delta g$  in der Form (21) darstellen [130], worin  $\lambda$  der Spin-Bahn-Kopplungsparameter der Atome ist,

$$\Delta g = \text{konst} \cdot \left[ -\lambda \left( \frac{1}{\Delta E_1} - \frac{1}{\Delta E_2} \right) \right] \quad (21)$$

aus denen sich das Molekül zusammensetzt.  $\Delta E_1 < 0$  gibt den Energieabstand des  $\pi$ -Niveaus, in dem sich das ungepaarte Elektron befindet, vom höchsten vollbesetzten bindenden  $\sigma$ -Niveau an.  $\Delta E_2 < 0$  beschreibt die Energiedifferenz zwischen diesem  $\pi$ -Niveau und dem ersten antibindenden angeregten  $\sigma^*$ -Niveau. Je nachdem, ob  $|\Delta E_1| < |\Delta E_2|$  oder  $|\Delta E_1| > |\Delta E_2|$  ist, sind die gemessenen g-Faktoren größer oder kleiner als der g-Faktor des freien Elektrons, so daß das Vorzeichen von  $\Delta g$  zur Termanalyse verwendet werden kann. Die Grenzen des Näherungsausdrucks (21) für  $\Delta g$  werden von Stone [131] diskutiert. Nach Gl. (21) läßt sich ein mono-

Tabelle 2. Spin-Bahn-Kopplungsparameter  $\lambda$  [132] und experimentelle g-Faktoren [133] von p-Benzosemichinon-Radikalen.

p-Benzosemichinon-Radikal	Substituent	$\lambda$ [cm <sup>-1</sup> ]	g
unsubstituiert	—	152	2,00468
Tetrachlor	Cl	587	2,00568
Tetrabrom	Br	2460	2,00875
Tetrajod	J	5060	2,01217

[129] K. Scheffler u. H. B. Stegmann, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 67, 864 (1963).

[130] H. M. McConnell u. R. E. Robertson, J. physic. Chem. 67, 7 (1957).

[131] A. J. Stone, Molecular Physics 6, 509 (1963).

[132] D. S. McClure, J. chem. Physics 17, 905 (1949).

tones Ansteigen des g-Faktors mit wachsendem  $\lambda$  eines Substituenten erwarten (vgl. Tabelle 2).

Für Kohlenstoff ist  $\lambda = 28$  cm<sup>-1</sup>, so daß die g-Faktoren unsubstituierter  $\pi$ -Elektronen-Radikale sehr viel weniger von dem Wert des freien Elektrons abweichen; sie liegen im Intervall  $2,0025 < g < 2,0027$ .

Bei der durch AlCl<sub>3</sub> katalysierten Alkylierung von Benzol (Friedel-Crafts-Reaktion), für die man bisher einen ausschließlich ionischen Mechanismus annahm, wurden freie Radikale als Zwischenprodukte EPR-spektroskopisch nachgewiesen [134], deren g-Faktoren für verschiedene Alkylierungsmittel stets um  $g = 2,0025 \pm 0,0001$  lagen. Mithin sind die Radikale Kohlenwasserstoff-Radikale, die keine Sauerstoff- oder Chloratome enthalten.

Auch für Grignard-Reaktionen wurde bisher ein ausschließlich ionischer Mechanismus angenommen. Beim Zusatz von Grignard-Verbindungen wie C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>MgBr zu aromatischen und aliphatischen Ketonen wie Benzophenon und Hexamethylacetone in Tetrahydrofuran wurden aber ebenfalls EPR-spektroskopisch freie Radikale nachgewiesen [134a].

Das bei der Reaktion von Diphenylpicrylhydrazyl mit tert. Butylhydroperoxyd entstehende Radikal wurde kürzlich durch Analyse der Hyperfeinstruktur als Diphenylstickstoffoxyd identifiziert [135]; der große g-Faktor 2,0058 und seine Übereinstimmung mit dem g-Faktor authentischen Diphenylstickstoffoxyds war ein wesentlicher Hinweis auf das Reaktionsprodukt.

Stone [131] hat gezeigt, daß die Abweichung der g-Faktoren der aromatischen Kohlenwasserstoff-Radikale vom  $g_0$ -Wert systematischer Art sind und linear mit der  $\pi$ -Bahnenergie des ungepaarten Elektrons zusammenhängen. Drückt man  $E_\pi$  in der Hückelschen Näherung durch konstante Coulomb- und Bindungsintegrale aus, so wird

$$\Delta g = A + B \cdot m_o \quad (A, B = \text{konst.}) \quad (22)$$

Für  $m_o$  ist der Hückelsche Energiekoeffizient der tiefsten halbbesetzten Bahn zu verwenden, und zwar  $m_0 = m_m > 0$  für geradzahlig alternierende Radikal-Kationen,  $m_0 = m_{m+1} < 0$  für Radikal-Anionen und  $m_0 = 0$  für neutrale ungeradzahlig alternierende Radikale (vgl. Abbildung 1). In Abbildung 2 sind die Abweichungen  $\Delta g$  der auf  $\pm 2 \cdot 10^{-6}$  genauen g-Faktoren positiver und negativer aromatischer Radikalionen in Abhängigkeit von  $m_o$  eingezeichnet [21]. Der geforderte lineare Zusammenhang zwischen  $\Delta g$  und  $m_o$  ist gut erfüllt, Steigung und Achsenabschnitt der Ausgleichsgeraden betragen  $B = -(20,3 \pm 0,7) \cdot 10^{-5}$  bzw.  $A = (29,8 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$ .

Einige Meßpunkte weichen systematisch von der Geraden ab. Beim Biphenyl-Radikalanion und beim Pentaphenylcyclopentadienyl-Radikal läßt sich die Abweichung durch die Nichtplanarität der Moleküle deuten.

[133] M. S. Blois jr., H. W. Brown u. J. E. Maling in [9], S. 117.

[134] J. Q. Adams u. S. W. Nicksic, J. Amer. chem. Soc. 84, 4355 (1962).

[134a] K. Maruyama, Bull. chem. Soc. Japan 37, 897 (1964).

[135] K. Möbius u. F. Schneider, Z. Naturforsch. 18a, 428 (1963).

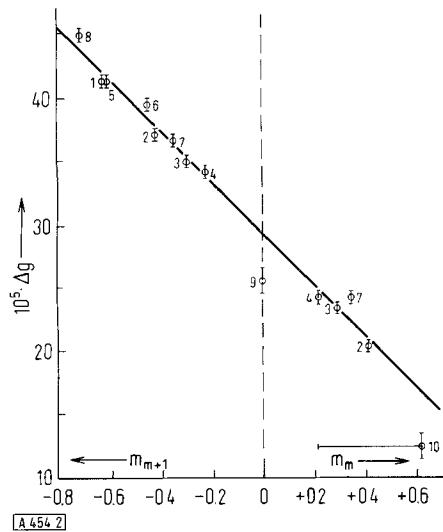


Abb. 2. Verschiebung des g-Faktors aromatischer Radikale in Abhängigkeit vom Hückelschen Energiekoeffizienten  $m_0$  der tiefsten halbbesetzten  $\pi$ -Bahn. ( $m_0 = m_m + 1 < 0$  für  $R^-$ ;  $m_0 = m_m > 0$  für  $R^+$ ). (1) Naphthalin<sup>⊖</sup>, (2) Anthracen<sup>⊖/⊕</sup>, (3) Tetracen<sup>⊖/⊕</sup>, (4) Pentacen<sup>⊖/⊕</sup>, (5) Phenanthren<sup>⊖</sup>, (6) Pyren<sup>⊖</sup>, (7) Perylen<sup>⊖/⊕</sup>, (8) Biphenyl<sup>⊖</sup>; (9) Triphenylmethyl<sup>⊖</sup>; (10) Pentaphenylcyclopentadienyl.

Im Biphenyl-Radikal anion wurde ein Torsionswinkel von  $31 \pm 8^\circ$  bestimmt und im Pentaphenylcyclopentadienyl sind die fünf Phenytringe nahezu senkrecht zum Fünfring angeordnet [21]. (Das eingezeichnete  $m_0$ -Intervall wird links durch den Torsionswinkel  $0^\circ$ , rechts durch den Winkel  $90^\circ$  begrenzt). Damit liefert die paramagnetische Elektronenspektroskopie zwei unabhängige Methoden zur Bestimmung von Torsionswinkeln gelöster Radikale: einmal über die Hyperfeinstruktur, zum anderen über den g-Faktor.

Alle neutralen ungeradzahlig alternierenden Kohlenwasserstoff-Radikale, z.B. Triphenylmethyl, sollten wegen  $m_0=0$  die gleiche g-Faktor-Verschiebung  $\Delta g = 29,8 \cdot 10^{-5}$  haben. Die Meßpunkte 9 und 10 bleiben auch noch nach der in Hückelscher Näherung berücksichtigten Verdrillung deutlich unterhalb der aus Werten an Radikalionen gewonnenen Ausgleichsgeraden. Sie bestätigen damit die Erfahrung, daß die Hückelsche Molekülbahntheorie für Radikalionen nahezu die gleichen Ergebnisse liefert wie die SCF-Theorie, wogegen sie für neutrale Radikale eine zu grobe Näherung darstellt.

Es sei hier noch auf die Möglichkeit hingewiesen,  $\Delta g$  unter Umgehung der aufwendigen theoretischen Berechnungen aus einfach durchzuführenden Messungen des polarographischen Halbwellenpotentials  $U_{1/2}$  zu bestimmen. Zwischen  $\Delta g$  und  $U_{1/2}$  besteht für aromatische Kohlenwasserstoffe ein linearer Zusammenhang der Form (23) ( $U_{1/2}$  in [V], gemessen gegen eine gesättigte

$$\Delta g = (27,8 \pm 0,5) \cdot 10^{-5} - (5,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-5} \cdot U_{1/2} \quad (23)$$

Kalomelektrode) [21]. Damit steht eine Eichkurve zur Verfügung, mit der auch für bisher noch nicht EPR-spektroskopierte Radikalionen, z.B. die einfach positiven Benzol- und Naphthalin-Ionen, aus den bekannten Halbwellenpotentialen g-Faktoren auf etwa  $10^{-5}$  genau angegeben werden können.

Absolute Linienbreiten und gelegentlich beobachtete geringe Linienbreitevariationen in Hyperfeinstruktur-Spektren sind für die Strukturchemie im allgemeinen wenig aufschlußreich. Aus der auffallend starken Linienbreitevariation im EPR-Spektrum des durch Elektronenaufnahme gebildeten Dinitrodurol-Anions konnte auf eine sterische Behinderung zwischen den Methyl- und Nitrogruppen geschlossen werden [136]. Es sind auch Beispiele bekannt, bei denen Rotationsisomerie eine anomale Linienbreitevariation bewirkt [137–140].

#### 4. Intensitäten

Bei den Intensitäten ist zwischen den relativen Intensitäten der Einzellinien zueinander, die zur Auswertung der Hyperfeinstruktur wichtig sind [1a], und der Gesamtintensität des Spektrums zu unterscheiden. Als Maß für die Intensität dient die Fläche A unter der Absorptionskurve, die man aus der üblichen Registrierkurve durch zweimalige Integration erhält. Die Fläche hängt von der Zahl  $N_o$  der absorbierenden Zentren, der Spinquantenzahl S, der absoluten Temperatur und meh-

$$A \sim N_o \cdot S(S+1)/T \quad (24)$$

eren Apparatekonstanten ab [8]. Aus dem Verhältnis  $A_1/A_2$  zweier Proben kann direkt ihre relative Radikal-Konzentration bestimmt werden.

Bei den paramagnetischen Ionen der Übergangselemente ist es oft schwierig festzustellen, in welchem Ladungszustand sie in einer Verbindung vorliegen. Diese Frage wird bei manchen Elementen durch das EPR-Spektrum beantwortet, da die Relaxationszeiten der verschiedenen Wertigkeitsstufen sehr verschieden sind. So ist beispielsweise die Absorptionslinie von  $Fe^{2+}$  bei Zimmertemperatur so breit, daß sie nicht nachgewiesen werden kann, während  $Fe^{3+}$  ein leicht erkennbares Spektrum liefert. Aber auch wenn die Relaxationszeiten ungefähr gleich sind, kann der Ladungszustand aus der Intensität des EPR-Spektrums berechnet werden, da die Intensität proportional zu  $S(S+1)$  ist. Bei  $Nb^{4+}$  ist die Spinquantenzahl  $S=1/2$ , bei  $Nb^{2+}$  ist  $S=3/2$ ; die Intensitäten der Spektren verhalten sich also bei gleicher Nb-Konzentration wie 1:5.

Aus der Zeitabhängigkeit der Intensität kann die Kinetik radikalbildender oder -verbrauchender Reaktionen verfolgt werden. Diese Technik ist besonders bei biologischen Reaktionen [141], bei der Polymerisation [57] und

[136] J. H. Freed u. G. K. Fraenkel, J. chem. Physics 37, 1156 (1962).

[137] J. R. Bolton, A. Carrington u. P. F. Todd, Molecular Physics 6, 169 (1963).

[138] E. de Boer u. E. L. Mackor, J. Amer. chem. Soc. 86, 1513 (1964).

[139] J. H. Freed u. G. K. Fraenkel, J. chem. Physics 40, 1815 (1964).

[140] A. Carrington, Molecular Physics 5, 425 (1962).

[141] I. Yamagaki u. L. H. Piette, Biochim. biophysica Acta 50, 62 (1961).

bei Photoreaktionen [73] benutzt worden. Es können Lebensdauern bis herab zu einigen msec. gemessen werden. Fessenden [142] hat verschiedene experimentelle Methoden beschrieben, nach denen derartig schnelle Reaktionen verfolgt werden können. Er konnte die Lebensdauer  $\tau = 7,4 \pm 0,1$  msec. des durch Bestrahlung von Äthan mit 2,8 MeV-Elektronen gebildeten Äthylradikals bei  $-170^\circ\text{C}$  messen. Aus der Temperaturabhängigkeit von  $\tau$  konnte außerdem die Aktivierungsenergie der

[142] R. W. Fessenden, J. physic. Chem. 68, 1508 (1964).

Rekombinationsreaktion zu 830 cal/Mol berechnet werden.

Häufig ist bereits der Nachweis, daß bei einer Reaktion überhaupt Radikale beteiligt sind, von Bedeutung. Das trifft vor allem für biochemische Probleme zu, bei denen der Reaktionsablauf noch nicht geklärt ist. Die EPR-Spektren auftretender freier Radikale bestehen meist aus einer einzigen breiten Linie bei  $g = 2$ , so daß nur Linienbreite und Intensität quantitative Aussagen ermöglichen [143].

Eingegangen am 11. Januar 1965 [A 454]

[143] K. G. Zimmer, W. Köhnlein, G. Hotz u. A. Müller, Strahlentherapie 120, 161 (1963).

## Chemie und Biochemie der $\alpha$ -Liponsäure

VON PROF. DR. ULRICH SCHMIDT UND DR. P. GRAFEN

CHEMISCHES LABORATORIUM, UNIVERSITÄT FREIBURG/BR. UND

PRIV.-DOZ. DR. H. W. GOEDDE

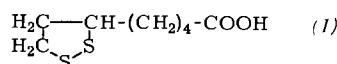
ABT. BIOCHEMISCHE GENETIK, INSTITUT FÜR HUMANGENETIK UND ANTHROPOLOGIE,

UNIVERSITÄT FREIBURG/BR.

*Die physiologische Aufgabe der Liponsäure scheint hauptsächlich die Coenzymfunktion bei der oxydativen Decarboxylierung von  $\alpha$ -Oxosäuren zu sein. Um zu prüfen, ob Liponsäure ein essentieller Wirkstoff für den höheren Organismus ist, wurden strukturveränderte Liponsäuren hergestellt, in der Hoffnung, Antagonisten zu erhalten. Nur 4-Oxa-liponsäureamid fördert das Wachstum von *S. faecalis* 8043; die anderen geprüften Substanzen verhalten sich inert oder hemmen das Wachstum. Bei Versuchen zur Hemmung und Substratspezifität der Lipoamid-oxydoreduktase mit strukturveränderten Liponsäuren wurden keine stark wirksamen Inhibitoren gefunden. – Im Hinblick auf die biologische Funktion der Liponsäure und ihre Reaktionsfähigkeit werden Ringspannung, Spektren und Öffnung des Rings bei Verbindungen mit dem 1,2-Dithiolanring diskutiert.*

### A. Einführung

Liponsäure (*I*) wurde zuerst unter dem Namen Acetat-Ersatz-Faktor oder Progen A als Wachstumsfaktor für manche Bakterien und Protozoen bekannt [1–7]. Sie ist in Tieren und Pflanzen weit verbreitet [\*] und wirkt in vielen enzymatischen Reaktionen, vornehmlich bei oxydativen Decarboxylierungen, als Coenzym. Auf frühere Übersichten zur Chemie und Biochemie der Liponsäure sei



- [1] B. M. Guirard, E. E. Snell u. R. J. Williams, Arch. Biochem. Biophysics 9, 381 (1946).
- [2] L. Kline u. H. A. Barker, J. Bacteriol. 60, 394 (1950).
- [3] L. G. Colio u. V. Babb, J. biol. Chemistry 174, 405 (1948).
- [4] L. J. Reed, B. G. de Busk, P. M. Johnston u. M. E. Getzendorfer, J. biol. Chemistry 192, 851 (1951).
- [5] E. L. R. Stokstad, C. E. Hoffman, M. A. Regan, D. Fordham u. T. H. Jukes, Arch. Biochem. Biophysics 20, 75 (1949).
- [6] E. E. Snell u. H. P. Broquist, Arch. Biochem. Biophysics 23, 326 (1949).
- [7] G. W. Kidder u. V. C. Dewey, Arch. Biochem. Biophysics 8, 293 (1945).
- [\*] Zum chromatographischen Nachweis siehe [142].

hingewiesen [8–10]. Hier soll ausführlich über die chemischen Eigenschaften und die enzymatische Funktion der Liponsäure referiert werden. Die bislang noch umstrittene Wirkung der Liponsäure bei photosynthetischen Prozessen und in pharmakologischen Reaktionen wird nur kurz erwähnt werden. – Tabelle 1 zeigt die Enzyme, die bei liponsäureabhängigen Reaktionen eine

- [8] H. Grisebach, Angew. Chem. 68, 554 (1956).
- [9] L. J. Reed, Advances in Enzymol. 18, 319 (1957).
- [10] L. J. Reed in P. D. Boyer, H. Lardy u. K. Myrbäck: The Enzymes. Academic Press, New York 1960, S. 195.
- [11] S. Korkes, A. Del Campillo u. S. Ochoa, J. biol. Chemistry 195, 541 (1952).
- [12] D. R. Sanadi u. R. L. Searls, Biochem. biophysica Acta 24, 220 (1957).
- [13] S. Kaufmann, C. Gilvarg, O. Cori u. S. Ochoa, J. biol. Chemistry 203, 869 (1953).
- [14] R. S. Schweet u. K. Cheslock, J. biol. Chemistry 199, 749 (1952).
- [15] M. Goldberg u. D. R. Sanadi, J. Amer. chem. Soc. 74, 4972 (1952).
- [16] D. R. Sanadi u. J. W. Littlefield, J. biol. Chemistry 193, 683 (1951).