

*Kuhn* kaum voll gerecht werden kann. Dies sollte einer zukünftigen Nachforschung vorbehalten bleiben. Er wird aber in unserem Gedächtnis unauslöschlich mit der ganzen Eindrücklichkeit seiner einzigartigen Persönlichkeit haften bleiben. Wir haben manchmal unter uns Schülern gesagt: Man konnte ihn eigentlich nur lieben oder nicht verstehen. – Nehmen wir seine Mahnung ernst, daß die dem Schönen und dem Fortschritt

zugewandte schöpferische Kraft des Menschen unser teuerstes Gut ist. „Das höchste Glück bedeutet es, neue Gedanken keimen zu sehen, sie zu fördern und anzuregen, denn sie werden die Zukunft gestalten“<sup>[7]</sup>. So verpflichtet sein Andenken uns alle. Seine Leistungen aber gehen in die Geschichte der Naturforschung ein.

Eingegangen am 13. Januar 1968 [A 631]

## Die Untersuchung freier Radikale bei tiefer Temperatur

VON B. MILEI<sup>\*</sup>

*Freie Radikale können in der Gasphase gebildet und anschließend gemeinsam mit den Molekülen eines inerten Gases kondensiert werden; die freien Radikale können aber auch in der festen Phase erzeugt und dort festgehalten werden. IR- und ESR-Spektren dieser eingefangenen Radikale gestatten Aussagen über ihre Struktur und ihre chemischen Eigenschaften, was an zahlreichen Beispielen gezeigt wird. Den vielseitigen Anwendungsmöglichkeiten des rotierenden Kryostaten, der sich z. B. zur Herstellung freier Radikale eignet, die ESR-spektroskopisch untersucht werden sollen, und in dem sich Reaktionen der eingefangenen Radikale bei tiefer Temperatur durchführen lassen, ist das letzte Kapitel gewidmet.*

### 1. Einleitung

Freie Radikale (Molekülfragmente mit einem ungepaarten Elektron) beteiligen sich an zahlreichen chemischen Reaktionen<sup>[1]</sup>. Beispielsweise verlaufen Pyrolyse und Verbrennung organischer Substanzen über sehr reaktive freie Radikale; die tiefgreifenden Umwandlungen der Ausgangsstoffe sind eine Folge der großen Leistungsfähigkeit der Reaktionen zwischen Radikalen und Molekülen. Die hohe Reaktionsfähigkeit der freien Radikale kann auch zu einem sehr komplizierten Reaktionsgeschehen führen, bei dem viele sehr schnelle Radikal-Molekül-Reaktionen nach- und nebeneinander ablaufen. Wegen der Reaktion der Radikale miteinander unter Bildung molekularer Produkte ist die Radikalkonzentration meistens so klein, daß sie nicht gemessen werden kann; oft kann nicht einmal das Auftreten von Radikalen direkt nachgewiesen werden, sondern muß aus den Reaktionsprodukten abgeleitet werden.

Aus der Tatsache, daß die Radikalkonzentrationen nicht gemessen werden können, folgt unmittelbar, daß die Zahl der Reaktionsschritte größer ist als die der Produkte und daß deshalb sowohl das hypothetische Reaktionsschema als auch die Geschwindigkeitskonstanten der angenommenen Einzelreaktionen unsicher

sind. Übereinstimmende Daten für die gleiche Radikalreaktion in unterschiedlichen Systemen gelten im allgemeinen als Bestätigung des Reaktionsschemas und der Existenz der postulierten Radikale. Trotzdem würden die vorgeschlagenen Reaktionsmechanismen auf einer festeren Basis stehen, wenn der Nachweis der postulierten Radikale gelänge und wenn die Einzelreaktionen direkt und isoliert verfolgt werden könnten. Von vielleicht noch größerer Bedeutung ist, daß die physikalischen und thermodynamischen Eigenschaften der Radikale (Orbital des ungepaarten Elektrons, Schwingungsfrequenzen usw.) bekannt sein müssen, wenn eine zuverlässige Theorie der Radikal-Molekül-Reaktionsgeschwindigkeiten formuliert werden soll.

Um Radikale in höheren Konzentrationen als bisher zu gewinnen – z. B. in ausreichenden Konzentrationen für den physikalischen Nachweis durch ESR-Spektroskopie – stehen zwei Wege zur Verfügung: 1. die Erzeugungsgeschwindigkeit der Radikale kann gesteigert werden; dies geschieht bei der Blitzlichtphotolyse<sup>[2]</sup>, der Pulsradiolyse<sup>[3]</sup> und neuerdings bei der Radiolyse flüssiger Kohlenwasserstoffe<sup>[4]</sup>; 2. die Geschwindigkeit von Radikal-Radikal-Abbruchreaktionen kann verringert werden; dieser Weg wird bei der Untersuchung von bei tiefen Temperaturen eingefangenen

[\*] Dr. B. Milei  
„Shell“ Research Ltd.,  
Thornton Research Centre  
P.O. Box 1, Chester (England)

[1] E. W. R. Steacie: *Atomic and Free Radical Reactions*. Reinhold, New York 1954, 2. Aufl., Bd. I, S. 14.

[2] G. Porter: *Technique of Organic Chemistry*. Interscience Publ., New York 1963, 2. Aufl., Bd. III/2, S. 1055.

[3] L. M. Dorfman u. M. S. Matheson in G. Porter: *Progress in Reaction Kinetics*. Pergamon Press, Oxford 1965, Bd. 3, S. 237.

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

Radikalen beschritten und ist Gegenstand dieses Aufsatzes. Die Zahl der eine Reaktion erst ermöglichenen Zusammenstöße zwischen Radikalen wird stark herabgesetzt, wenn die Radikale isoliert voneinander in festen Medien bei tiefer Temperatur erzeugt und festgehalten werden. Die Diffusionsgeschwindigkeit der Radikale in der festen Matrix kann so weit erniedrigt werden, daß die Radikale jahrelang ohne wesentliche Abnahme der Konzentration aufbewahrt werden können.

*G. N. Lewis* und Mitarbeiter<sup>[5]</sup> begannen mit Arbeiten über eingefangene freie Radikale in den frühen vierziger Jahren. Durch Photolyse gefrorener Lösungen aromatischer Hydrazine mit UV-Licht erzeugten die Autoren freie Radikale, die längere Zeit beständig waren. *Rice* und *Freamo*<sup>[6]</sup> zersetzten 1951 Stickstoffwasserstoffsäure beim Durchleiten durch ein heißes Rohr bei niedrigen Drucken und froren die reaktiven Zwischenprodukte aus der Gasphase auf einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Oberfläche aus. (Zusammenfassende Darstellungen und experimentelle Einzelheiten bis 1960 siehe<sup>[7]</sup>)

## 2. Experimentelle Methoden zur Erzeugung und Aufbewahrung von Radikalen

### 2.1. Das Matrix-Isolierungsverfahren<sup>[8]</sup>

Es ist nicht möglich, Kollisionen zwischen den Radikalen in der flüssigen oder der Gasphase zu unterbinden (außer in den extrem verdünnten Bereichen eines Molekularstrahles); nur in inerten Feststoffen können Radikale voneinander getrennt gehalten werden. Eine feste Matrix, in der die Radikale jeweils durch mehrere Moleküle voneinander getrennt sind, muß folgende Bedingungen erfüllen:

**Starrheit.** Die Matrix muß genügend starr sein, um das Diffundieren der Radikale möglichst zu verhindern, was normalerweise durch Anwendung tiefer Temperaturen erreicht wird. Es ist auch mit Radikalen in ionischen Feststoffen gearbeitet worden, z.B. bei der Untersuchung  $\gamma$ -bestrahlter Einkristalle von Carbonsäuren und ihren Salzen<sup>[9]</sup>. Die Radikaldiffusion setzt übrigens bereits unter dem Schmelzpunkt der Matrix ein; im allgemeinen beginnt der Radikalabbau, wenn die Temperatur auf  $1/10$  bis  $1/3$  der Schmelztemperatur ( $^{\circ}\text{K}$ ) ansteigt.

**Reaktionsträgheit.** Die Matrix darf nicht mit den zu untersuchenden Radikalen reagieren. Andernfalls werden nicht nur Radikale aus der Matrix statt der jeweils interessierenden Radikale gebildet, sondern es

besteht außerdem die Möglichkeit zur „chemischen“ Diffusion, bei der die freien Valenzen durch Atomübertragungsreaktionen zwischen benachbarten Molekülen durch die Matrix wandern. Ferner darf die Matrix nicht durch das zur Photodissoziation der in ihr verteilten Moleküle eingestrahlte Licht zerstört werden.

**Lichtdurchlässigkeit.** Für spektroskopische Untersuchungen im sichtbaren, UV- und IR-Bereich sollte die Matrix möglichst nicht bei denselben Frequenzen wie die Radikale absorbieren. Die Edelgase sind in dieser Hinsicht am besten geeignet. In der ESR-Spektroskopie werden häufig sehr viel besser aufgelöste Spektren erhalten, wenn die Matrix den Radikalen Bewegungsfreiheit beläßt; dies trägt dazu bei, die Einflüsse der Radikalorientierung im Magnetfeld auf das Spektrum auszumitteln. (Bei den meisten Untersuchungen an eingefangenen Radikalen werden amorphe Festsubstanzen verwendet, so daß selbst bei einer festen Orientierung der einzelnen Radikale insgesamt eine regellose Verteilung über alle Orientierungen resultiert, was eine Linienverbreiterung zur Folge hat.) Die ideale Matrix besäße demnach einerseits große Hohlräume, in denen die Radikale unter Erhaltung aller ihrer Rotationsfreiheitsgrade eingefangen werden könnten, andererseits wäre sie genügend starr, um Translationsbewegungen der Radikale zu verhindern.

**Flüchtigkeit.** Abgesehen von den Fällen, in denen Lösungen eingefroren und dann bestrahlt werden, erfordern die meisten Methoden eine Abscheidung der Matrix aus der Gasphase auf eine gekühlte Oberfläche. Die Matrix muß deshalb auch unterhalb der Zersetzungstemperatur ihrer Moleküle ausreichend flüchtig sein ( $\approx 1$  Torr).

Die am meisten benutzten Matrixsubstanzen sind die Edelgase, jedoch haben sich auch Kohlenwasserstoffe, Fluor-Kohlenstoff-Verbindungen und sogar Wasser als brauchbar erwiesen.

### 2.2. Bildung von Radikalen vor dem Einfangen

Es gibt zwei unterschiedliche Verfahren zum Erzeugen und Einfangen von Radikalen: 1. die Radikale werden in der Gasphase gebildet und anschließend gemeinsam mit den Molekülen eines inerten Gases kondensiert, 2. die Radikale werden in der festen Phase erzeugt und festgehalten.

#### 2.2.1. Bildung von Radikalen in der Gasphase

Zur Dissoziation gasförmiger Moleküle werden meistens elektrische Entladungen benutzt (besonders zur Erzeugung einfacher Radikale wie H, NH usw.). Ein Edelgas mit kleiner Beimischung der zur Dissoziation bestimmten Verbindung wird durch eine elektrodenlose Entladung oder eine Entladung zwischen Elektroden (Woods-Rohr) geschickt und das entstehende Reaktionsgemisch sofort auf einer gekühlten Oberfläche kondensiert, die sich dicht am Ausgang der Entladungszone befindet. Dieses Verfahren ist einfach,

[5] *G. N. Lewis* u. *D. Lipkin*, *J. Amer. chem. Soc.* 64, 2801 (1942).

[6] *F. O. Rice* u. *M. Freamo*, *J. Amer. chem. Soc.* 73, 5329 (1951).

[7] *A. M. Bass* u. *H. P. Broida*: *Formation and Trapping of Free Radicals*. Academic Press, New York 1960.

[8] *E. D. Becker* u. *G. C. Pimentel*, *J. chem. Physics* 25, 224 (1956).

[9] *A. Horsfield*, *J. R. Morton* u. *D. H. Whiffen*, *Molecular Physics* 4, 327 (1961).

hat aber den Nachteil, daß die Reaktionen in der Entladungszone komplex und Identität sowie Reinheit der so erzeugten Radikale manchmal unsicher sind.

Gasförmige Moleküle können auch pyrolytisch gespalten werden<sup>[6]</sup>. Klein und Scheer<sup>[10]</sup> untersuchten die Reaktionen von Wasserstoffatomen, indem sie einen Wasserstoffstrom über einen auf 2000 °K erhitzten Wolframdraht leiteten und mit dem teilweise dissocierten Gas eingefrorene Olefine beschossen. Auch Kohlenstoffatome und kleinere Kohlenstoffmoleküle können thermisch erzeugt werden<sup>[11]</sup>. Vor allem dienen diese Methoden zur Darstellung von Atomen durch Dissoziation zweiatomiger Moleküle, weniger zur Darstellung mehratomiger freier Radikale.

Der Grund dafür, daß nur Atome und einfache Radikale wie OH, CH, C<sub>2</sub>, NH<sub>2</sub> und PH<sub>2</sub> aus der Gasphase abgefangen werden können, ist leicht einzusehen. Atome und einfache Radikale können sich nur in Gegenwart eines dritten Moleküls vereinigen, welches einen Teil der Kombinationsenergie übernimmt (wenn diese Energie nicht abgeführt wird, zerfällt das aktive Molekül bei der ersten Schwingungsbewegung). Die Kombinationsgeschwindigkeit von Atomen in der Gasphase kann also durch Erniedrigung des Druckes erheblich herabgesetzt und dadurch eine für das Abfangen einer brauchbaren Anzahl von Atomen im Kondensat ausreichende Konzentration erzielt werden. Bei komplizierten Radikalen, die mehrere Bindungen zur Aufnahme der Kombinationsenergie haben, ist ein dritter Partner für die Kombination entbehrlich, so daß es sehr schwierig ist, diese Radikale in der Gasphase genügend anzureichern. Die Kondensation selbst verläuft vermutlich unter erheblicher Rekombination. Die Radikale können möglicherweise mit ähnlichen Techniken wie bei der massenspektrometrischen Untersuchung<sup>[12]</sup> freier Radikale abgefangen und identifiziert werden.

## 2.2.2. Bildung von Radikalen in der festen Phase

Die für die Dissoziation vorgesehenen Moleküle werden weiträumig in der inerten Matrix verteilt, indem beide Substanzen gleichzeitig aus der Gasphase auf einer gekühlten Oberfläche kondensiert werden. Im gefrorenen Gemisch wird dann mit sichtbarem oder UV-Licht die Photodissoziation der eingesetzten Moleküle in freie Radikale bewirkt. Auch eine radiolytische Spaltung ist möglich, jedoch muß dann die reagierende Substanz zugleich als Matrix dienen, weil die Absorption ionisierender Strahlung nicht selektiv ist. Manche Moleküle gestatten eine so „saubere“ Photolyse, daß nur eine oder sehr wenige Radikalarten entstehen.

Das Hauptproblem bei dieser Methode ist der möglicherweise auftretende „Käfigeffekt“, der die Quantenausbeute der Radikalbildung stark herabsetzen kann. Die photolytische Dissoziation eines Moleküls ergibt immer zwei Radikale mit entgegengesetzten Spins, die voneinander getrennt werden müssen.

[10] R. Klein u. M. D. Scheer, *J. physic. Chem.* 62, 1011 (1958).

[11] R. L. Barger u. H. P. Broida, *J. chem. Physics* 43, 2364, 2371 (1965).

[12] F. P. Lossing u. A. W. Tichner, *J. chem. Physics* 20, 907 (1952).

sen, wenn sie nicht rekombinieren sollen. Diese Trennung ist in der festen Phase, in der die beiden Radikale zusammen eingeschlossen sind und die umgebenden Moleküle ein Auseinanderdiffundieren verhindern, nicht leicht zu erreichen. Durch geeignete Wahl der Bedingungen kann diesem Effekt aber vorgebeugt werden<sup>[13, 14]</sup>. Wenn z.B. ein Molekül unter Bildung eines großen und eines kleinen Bruchstückes dissociert, das sich leicht in der Matrix bewegen kann, dann wird nur das größere Bruchstück festgehalten. Eine einfache Reorientierung der Radikale kann ebenfalls zu Stabilisierung führen<sup>[15]</sup>.

Bei einer Kombination der beiden Radikalbildungsverfahren wird die Probe während der Kondensation photolysiert, wobei manchmal eine wesentlich höhere Ausbeute als bei der einfachen Photolyse der festen Lösung anfällt<sup>[16]</sup>. Dies ist einerseits auf eine Einflußverringerung des Käfigeffekts zurückzuführen, andererseits darauf, daß alle Bereiche des Kondensats der Bestrahlung ausgesetzt worden sind und nicht nur die Oberflächenschichten. (Wenn die äußersten Schichten eines Festkörpers viel Licht absorbieren, werden zwar viele Radikale gebildet, die jedoch so dicht gelagert sind, daß sie durch Rekombination großenteils wieder verloren gehen.)

Nachdem die Radikale einmal erzeugt und eingefangen sind, können sie z.B. durch Emissions- und Absorptionsspektroskopie, Röntgenbeugung, Kalorimetrie, IR- und ESR-Spektroskopie identifiziert und charakterisiert werden.

## 3. IR-Spektren eingefangener Radikale

Während die Absorptionsspektren eingefangener kleiner Radikale im UV- und sichtbaren Bereich schon länger bekannt sind, ist es erst seit kurzem möglich, ihre IR-Spektren aufzunehmen<sup>[17]</sup>. Die Schwierigkeit lag darin, Radikale in ausreichender Konzentration zu erzeugen, um deren IR-Absorption über der Hintergrundabsorption der Matrix nachweisen zu können.

Das IR-Spektrum gibt Auskunft nicht nur über die Schwingungsfrequenzen des Radikals, sondern auch über dessen Struktur und thermodynamische Eigenschaften. Beispielsweise kann man dem Spektrum entnehmen, ob das Radikal planar oder nicht-planar ist, oder ob zwei Atome derselben Elements äquivalent sind oder nicht. Thermodynamische Funktionen wie Entropie und Wärmekapazität können mit Hilfe der statistischen Mechanik berechnet werden, wenn Schwingungsfrequenzen, Bindungslängen und Bindungswinkel des Radikals bekannt sind. Die Schwingungsfrequenzen können aus den IR-Spektren erhalten werden, jedoch müssen Bindungslängen und Bindungswinkel in den meisten Fällen geschätzt werden – ein Mangel, dem nur durch die Beobachtung von Rotationsfeinstruktur in den IR-Spektren oder durch die Auswertung von Mikrowellenspektren der Radikale abgeholfen werden könnte.

[13] G. C. Pimentel in A. M. Bass u. H. P. Broida: *Formation and Trapping of Free Radicals*. Academic Press, New York 1960, S. 95.

[14] I. Norman u. G. Porter, *Proc. Roy. Soc. (London)*, Ser. A, 230, 399 (1955).

[15] H. Linschitz in: *Informal Discussion on Free Radical Stabilization*. (Referate der Tagung der Faraday Society, Sheffield 1958, S. 37.)

[16] E. L. Cochran, F. J. Adrian u. V. A. Bowers, *J. chem. Physics* 40, 213 (1964).

[17] G. E. Ewing, W. E. Thompson u. G. C. Pimentel, *J. chem. Physics* 32, 927 (1960).

### 3.1. IR-Zellen für die Untersuchung von Radikalen

Die meisten IR-Untersuchungen sind mit Zellen des zuerst von *Becker* und *Pimentel*<sup>[8]</sup> beschriebenen Typs (Abb. 1) durchgeführt worden. Ein Dewargefäß mit flüssigem Wasserstoff, Helium oder Stickstoff befindet sich in einem äußeren

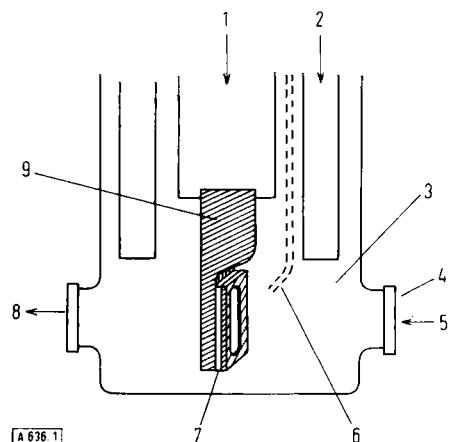


Abb. 1. Schematische Darstellung einer für die IR-Untersuchung fester Niederschläge benutzten Tiefen temperaturzelle.

1: flüssiges Helium; 2: flüssiger Stickstoff; 3: evakuierter Raum; 4: CsBr-Fenster; 5: IR- und UV-Strahlung; 6: Zuführungen für Matrix und zu untersuchende Substanz; 7: AgJ-Fenster; 8: zum IR-Spektrometer; 9: Kupferblock und Kupferstab.

Dewargefäß mit flüssigem Stickstoff, das zur Strahlungsabschirmung dient. Ein Fenster aus Silberjodid (oder anderem IR-durchlässigem Material) ist an einem Kupferblock gehalten, der über einen Kupferstab in thermischem Kontakt mit dem Kühlmittel des inneren Dewargefäßes steht. Die Matrix und die zu untersuchende Substanz werden gemeinsam auf dem Fenster ausgefroren, mit UV-Strahlung photolysiert und IR-spektroskopisch untersucht.

### 3.2. IR-Spektren

#### 3.2.1. Das Formylradikal HCO

Das Formylradikal (siehe auch Abschnitt 4.2.1.) war das erste, dessen IR-Spektrum aufgenommen wurde. *Ewing, Thompson* und *Pimentel*<sup>[17]</sup> gelang es, den Käfigeffekt durch Verwendung einer reaktiven Matrix zu unterdrücken. Dazu wurden HJ- oder DJ-Moleküle in festem Kohlenmonoxid verteilt; die durch Photodissociation entstandenen Wasserstoff- bzw. Deuteriumatome reagierten mit dem Kohlenmonoxid unter Bildung der Formylradikale HCO bzw. DCO. Die Radikale wurden durch ihre Absorptionsbanden im sichtbaren Spektralbereich nachgewiesen.

*Milligan* und *Jacox*<sup>[18]</sup> gelang es später, durch gleichzeitige Kondensation und Photolyse von Mischungen aus H<sub>2</sub>S bzw. D<sub>2</sub>S und CO sehr viel höhere Konzentrationen an HCO bzw. DCO zu erhalten. Sie ordneten die folgenden Frequenzen zu: C=O, Valenzschwingung 1861 cm<sup>-1</sup> (HCO) bzw. 1800 cm<sup>-1</sup> (DCO); C-H bzw. C-D, Valenzschwingung 2488 bzw. 1937 cm<sup>-1</sup>; C-H bzw. C-D, Kippschwingung 1090 bzw. 852 cm<sup>-1</sup>. Besonders auffällig ist die sehr niedrige Frequenz der C-H-Valenzschwingung mit 2488 cm<sup>-1</sup> (normale Mo-

[18] D. E. Milligan u. M. E. Jacox, J. chem. Physics 41, 3032 (1964).

leküle etwa 3000 cm<sup>-1</sup>). Dies weist darauf hin, daß die C-H-Bindung in HCO wesentlich schwächer ist als in H<sub>2</sub>CO, wie auch kinetische Messungen zeigen: Dissoziationsenergie  $D_{(CO-H)} = 18$  kcal/mol,  $D_{(HCO-H)} = 88$  kcal/mol<sup>[19]</sup>. Das ESR-Spektrum von HCO deutet ebenfalls auf eine sehr schwache C-H-Bindung (s. Abschnitt 4.2.1.).

Die thermodynamischen Daten für das Formylradikal können nunmehr einigermaßen genau berechnet werden, da die Bindungswinkel und Bindungslängen aus dem Absorptionsspektrum dieses Radikals in der Gasphase bekannt sind<sup>[20, 21]</sup>.

#### 3.2.2. Das Perhydroxylradikal HO<sub>2</sub>

Das Perhydroxylradikal, eines der wichtigsten Zwischenprodukte bei Oxidationen, war zugleich eines der am schwierigsten einzufangenden und zu identifizierenden Radikale. *Milligan* und *Jacox*<sup>[22]</sup> gelang schließlich die Aufnahme des IR-Spektrums in Argon bei 4 °K mit einer ähnlichen Technik wie bei der Untersuchung des Formylradikals. Argon, Jodwasserstoff und Sauerstoff wurden unter gleichzeitiger Photolyse auf einem gekühlten CsBr-Fenster abgeschieden. Das Argon diente als Verdünnungsmedium, um die Reaktion von HO<sub>2</sub> mit den entstehenden Jodatomen zu verhindern. Drei Absorptionsbanden wurden für H<sup>16</sup>O<sub>2</sub> erhalten, die der H-O<sub>2</sub>-Valenzschwingung (3414 cm<sup>-1</sup>), der O-O-Valenzschwingung (1101 cm<sup>-1</sup>) und der H-O<sub>2</sub>-Kippschwingung (1389 cm<sup>-1</sup>) zugeordnet wurden. Die Werte für die OH-Valenz- und Kippschwingungen sind mit denen in H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> vergleichbar, was auf eine feste Bindung des Wasserstoffatoms im HO<sub>2</sub>-Radikal schließen läßt. In Übereinstimmung hiermit ergeben neuere Abschätzungen der Dissoziationsenergien  $D_{(H-O_2)} = 47,1 \pm 2$  und  $D_{(HO_2-H)} = 89,6 \pm 2$  kcal/mol<sup>[23]</sup>. Die O-O-Valenzfrequenz liegt zwischen der in H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (880 cm<sup>-1</sup>) und der in O<sub>2</sub> (1580 cm<sup>-1</sup>). Die Spektren von H<sup>16</sup>O<sup>18</sup>O/H<sup>18</sup>O<sup>16</sup>O-Mischungen zeigen, daß die beiden Sauerstoffatome nicht äquivalent sind, obwohl das HO<sub>2</sub>-Radikal nach theoretischen Berechnungen die Konfiguration eines gleichschenkligen Dreiecks haben sollte<sup>[24]</sup>.

#### 3.2.3. Das Methylradikal CH<sub>3</sub>

Die Absorption der Kippschwingung des Methylradikals aus der Molekülebene heraus ist erst vor kurzem von *Andrews* und *Pimentel*<sup>[25]</sup> beobachtet worden. Die Methylradikale wurden durch gemeinsames Kondensieren von Methyljodid in Argon mit Lithiumatomen erzeugt. Neben den Banden von Lithiumjodid und

[19] J. A. Kerr, Chem. Reviews 66, 465 (1966).

[20] G. Herzberg u. D. A. Ramsey, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A, 233, 34 (1955).

[21] J. W. C. Johns, S. H. Priddle u. D. A. Ramsay, Discuss. Faraday Soc. 35, 90 (1963).

[22] D. E. Milligan u. M. E. Jacox, J. chem. Physics 38, 2627 (1963).

[23] S. N. Foner u. R. L. Hudson, J. chem. Physics 36, 2681 (1962).

[24] M. E. Boyd, J. chem. Physics 37, 1317 (1962).

[25] W. L. Andrews u. G. C. Pimentel, J. chem. Physics 44, 2527 (1966).

Methylolithium wurde eine Absorptionsbande bei 730  $\text{cm}^{-1}$  beobachtet, die beim Erwärmen verschwand. Durch Vergleich mit der entsprechenden Bande bei Verwendung von deuteriertem Methyljodid ordneten die Autoren die beobachtete Frequenz einer Kippschwingung aus der Molekülebene heraus zu und berechneten die Kraftkonstante zu 0,2527 mdyn/ $\text{\AA}$ . Dieser Wert entspricht dem der Kraftkonstanten für diesen Schwingungstyp in  $\text{BBr}_3$  (0,29) und  $\text{BJ}_3$  (0,24), so daß die Annahme einer planaren Struktur für das Methylradikal gestützt wird. IR-Spektren anderer Alkylradikale sind noch nicht bekannt (siehe auch Abschnitt 4.3.1.).

### 3.2.4. Das Trifluormethylradikal $\text{CF}_3$

*Milligan, Jacox und Comeford*<sup>[26]</sup> haben  $\text{CF}_3$  nach mehreren Methoden dargestellt und sein Spektrum in mehreren Matrices aufgenommen. Allen IR-Spektren waren drei Absorptionsbanden gemeinsam, die bei Temperatursteigerung verschwanden. Diese bei 703, 1084 und 1250  $\text{cm}^{-1}$  liegenden Banden sind der Konfigurationsschwingung („umbrella mode“), der symmetrischen bzw. der asymmetrischen Valenzschwingung zugeordnet worden. Das Auftreten zweier Absorptions (1084 und 1250  $\text{cm}^{-1}$ ) im Bereich der C-F-Fundamentalschwingungen ist bedeutsam, da es zeigt, daß das  $\text{CF}_3$ -Radikal nicht planar ist (bei einem planaren Molekül würde nur die asymmetrische Valenzschwingung auftreten, weil die symmetrische Schwingung keine Änderung des Dipolmomentes bewirkt). *Carlson und Pimentel*<sup>[27]</sup> konnten das IR-Spektrum des  $\text{CF}_3$ -Radikals in der Gasphase mit Schnellabstüzungstechniken (rapid-scan) in Verbindung mit Blitzlichtphotolyse aufnehmen. Es wurden dabei kurzlebige Absorptionsbanden beobachtet, deren Positionen nahezu identisch mit denen an eingefangenen  $\text{CF}_3$ -Radikalen waren. Eine neuere ESR-Untersuchung des  $\text{CF}_3$  hat ebenfalls ergeben, daß das Radikal nicht planar ist (s. Abschnitt 4.2.3.).

### 3.2.5. Andere Radikale

Die Spektren der folgenden Radikale sind ebenfalls beobachtet und interpretiert worden, sollen hier aber nicht besprochen werden:  $\text{NH}_2$ <sup>[28, 29]</sup>;  $\text{NH}$ <sup>[29, 30]</sup>;  $\text{NF}_2$ <sup>[31]</sup>;  $\text{NF}$ ,  $\text{NCl}$ ,  $\text{NBr}$ <sup>[32]</sup>;  $\text{NCN}$ <sup>[33]</sup>;  $\text{CCO}$ <sup>[34]</sup>;  $\text{FCO}$ <sup>[35]</sup>;  $\text{CICO}$ <sup>[36]</sup>;  $\text{CF}_2$ <sup>[37]</sup>; und das Spektrum des Radikalions  $\text{CO}_2^\ominus$ <sup>[38]</sup>.

- [26] D. E. Milligan, M. E. Jacox u. J. J. Comeford, *J. chem. Physics* 44, 4058 (1966).
- [27] G. A. Carlson u. G. C. Pimentel, *J. chem. Physics* 44, 4053 (1966).
- [28] D. E. Milligan u. M. E. Jacox, *J. chem. Physics* 43, 4487 (1965).
- [29] D. E. Milligan u. M. E. Jacox, *J. chem. Physics* 41, 1199 (1964).
- [30] K. Rosengren u. G. C. Pimentel, *J. chem. Physics* 43, 507 (1965).
- [31] M. D. Harmony u. R. J. Myers, *J. chem. Physics* 35, 1129 (1961).
- [32] D. E. Milligan u. M. E. Jacox, *J. chem. Physics* 40, 2461 (1964).
- [33] D. E. Milligan, M. E. Jacox u. A. M. Bass, *J. chem. Physics* 43, 3149 (1965).

## 4. ESR-Spektren eingefangener Radikale

Die ESR-Spektroskopie hat sich bei der Untersuchung eingefangener Radikale als beste Methode erwiesen, die folgende besondere Vorteile bietet: sie „sieht“ nur Species mit freien Elektronen, so daß die Lichtdurchlässigkeit der Matrix keine Rolle spielt; sie „sieht“ nur den Teil des Radikals, der für die hohe Reaktivität verantwortlich ist; sie ist äußerst empfindlich und kann freie Radikale noch in Konzentrationen von  $10^{-8}$  M nachweisen (vgl. [39, 40]).

Die ESR-Spektroskopie beruht auf der Tatsache, daß das Elektron ein magnetisches Moment (Spinnmoment) besitzt, das sich parallel oder antiparallel zu einem äußeren Magnetfeld einstellt. In einer Probe mit vielen freien Elektronen haben diejenigen mit feld-parallelem magnetischem Moment eine etwas niedrigere Energie als die andern; die Besetzungszahlen der beiden Zustände ( $N_p$  und  $N_{ap}$ ) sind durch die Boltzmann-Gleichung gegeben:

$$N_{ap}/N_p = \exp(-\Delta E/kT)$$

$\Delta E = g\beta H$  = Energiedifferenz zwischen den Niveaus;  $g$  = dimensionslose Zahl ( $g$ -Faktor), die für ein freies Elektron 2,0023 beträgt;  $\beta$  = Bohrsches Magneton;  $H$  = Magnetfeldstärke in Gauss (G). Wenn die Probe elektromagnetischer Strahlung geeigneter Frequenz ausgesetzt wird ( $h\nu = g\beta H$ ), so wird diese absorbiert, wobei einige Elektronen vom unteren in das obere Energieniveau angehoben werden (bei einem Magnetfeld von 3000 G liegt die elektromagnetische Strahlung im Mikrowellenbereich,  $\nu = 9000$  MHz). Von großem Interesse für den Chemiker ist nun die Tatsache, daß in der Nähe des Elektrons befindliche Kerne eine Hyperfeinstruktur in der Absorption hervorrufen, sofern diese Kerne selbst ein magnetisches Moment haben. Beispielsweise kann sich das magnetische Moment des Wasserstoffatomkerns (Kernspin  $I = 1/2$ ) wie das eines Elektrons parallel oder antiparallel zum äußeren Magnetfeld einstellen, mit dem Effekt, daß das tatsächlich auf das Elektron einwirkende Feld größer oder kleiner als das angelegte Feld ist. Somit werden zwei Absorptionslinien beobachtet, nämlich

$$h\nu_1 = g\beta (H + H_p) \quad \text{und} \quad h\nu_2 = g\beta (H - H_p)$$

$H_p$ , das effektive Feld des Protons am Ort des Elektrons, beträgt etwa 250 G. Wenn, wie bei den Alkylradikalen, mehr als ein Proton in der Nähe des Elektrons anzutreffen ist, so werden diese Linien weiter aufgespalten; die Hyperfeinstruktur gibt also unmittelbar Auskunft über die Umgebung des ungepaarten Elektrons und damit auch über dessen Orbital.

Das freie Elektron kann mit benachbarten Kernen in isotrope und anisotrope Wechselwirkung treten. Die letztere ist einfach die Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen den magne-

- [34] M. E. Jacox u. D. E. Milligan, *J. chem. Physics* 43, 3734 (1965).
- [35] D. E. Milligan, M. E. Jacox, A. M. Bass, J. J. Comeford u. D. E. Mann, *J. chem. Physics* 42, 3187 (1965).
- [36] M. E. Jacox u. D. E. Milligan, *J. chem. Physics* 43, 866 (1965).
- [37] D. E. Milligan, D. E. Mann u. M. E. Jacox, *J. chem. Physics* 41, 1199 (1964).
- [38] K. O. Hartman u. J. C. Hisatsume, *J. chem. Physics* 44, 1913 (1966).
- [39] D. J. E. Ingram: *Free Radicals as Studied by Electron Spin Resonance*. Butterworths, London 1958.
- [40] J. E. Wertz, *Chem. Reviews* 55, 829 (1955); A. Carrington, *Quart. Rev. (chem. Soc., London)* 17, 67 (1963); C. Jen in [13], Kapitel 3; M. C. R. Symons, *Advances physic. org. Chem.* 1, 283 (1963).

tischen Momenten des Elektrons und des Kerns; ihre Größe ist der dritten Potenz des Abstandes umgekehrt proportional und hängt außerdem von der relativen Orientierung des Radikals im Magnetfeld ab.

Werden die Radikale völlig regellos festgehalten, kann diese Wechselwirkung zu einer beträchtlichen Verbreiterung der Hyperfeinlinien und damit zu einem Verlust an Auflösung führen. Wenn die Radikale sich an den Einfangplätzen bewegen können, wird die anisotrope Wechselwirkung zu null ausgemittelt. Die isotrope oder Fermi-Kontaktwechselwirkung<sup>[41]</sup> tritt nur auf, wenn sich am benachbarten Kern eine endliche Dichte an ungepaarten Elektronen befindet. In den Spektren regellos orientierter eingefangener Radikale wird normalerweise diese isotrope Wechselwirkung gemessen, die durch die Molekülbewegung nicht ausgemittelt wird.

In apparativer Hinsicht können ESR-Experimente ähnlich wie IR-Experimente durchgeführt werden. Der Kupferstab und die Fenster (vgl. Abb. 1) werden durch einen nichtleitenden Saphirstab ersetzt, der sich im Mikrowellenhohlraum zwischen den Polen eines starken Magneten befindet. Ebenso gut können die Radikale außerhalb des Spektrometers erzeugt und eingefangen und anschließend in den Hohlraum gebracht werden, wobei natürlich Vorbereitung, Transport und Messung der Probe bei tiefen Temperaturen in Quarz-Dewargefäßen erfolgen müssen.

#### 4.1. $\sigma$ - und $\pi$ -Radikale

Die Unterscheidung zwischen  $\sigma$ - und  $\pi$ -Radikalen ist durch Struktur und Symmetrie des Orbitals des freien Elektrons gegeben, ist aber auch in chemischer Hinsicht bedeutsam. In den  $\sigma$ -Radikalen befindet sich das freie Elektron in einem sp-hybridisierten Orbital, das Anteile der s- und p-Orbitale desjenigen Atoms enthält, an dem die freie Valenz formal lokalisiert ist. Dies hat normalerweise zur Folge, daß das Orbital des freien Elektrons nicht senkrecht auf den vom Trägeratom ausgehenden Bindungen steht. In den  $\pi$ -Radikalen ist nur das p-Orbital des die freie Valenz tragenden Atoms am Orbital des freien Elektrons beteiligt, das daher senkrecht auf den übrigen Bindungen steht. Diese Bindungen können selbst sp-hybridisierte Bindungen sein, die linear oder in einer Ebene angeordnet sein können.

#### 4.2. $\sigma$ -Radikale

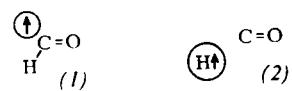
##### 4.2.1. Das Formylradikal HCO

Das Formylradikal könnte linear ( $\text{H}-\text{C}=\text{O}$ ,  $\pi$ -Radikal) oder gewinkelt ( $\text{H}-\text{C}=\text{O}$ ,  $\sigma$ -Radikal) sein. Adrian, Cochran und Bowers<sup>[42]</sup> stellten es durch Reaktion von Wasserstoff mit festem Kohlenmonoxid sowie durch Photolyse von festem Formaldehyd in Methanol dar. Besonders auffallend ist die starke Protonen-Hyperfeinwechselwirkung von 137 G. (Da Resonanzfrequenz und Magnetfeldstärke durch die Beziehung  $h\nu = g\beta H$  verknüpft sind, kann die Hyperfeinwechselwirkung oder -aufspaltungskonstante in Gauss oder in MHz ausgedrückt werden.) Diese starke Wechselwir-

[41] E. Fermi, Z. Physik 30, 320 (1930).

[42] F. J. Adrian, E. L. Cochran u. V. A. Bowers, J. chem. Physics 36, 1661 (1962).

kung und die Anisotropie des g-Faktors zeigen, daß ein  $\sigma$ -Radikal mit gewinkelten Struktur (1) vorliegt, an



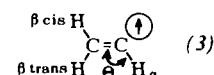
dem auch die zweite Grenzform (2), bei der ein freies Wasserstoffatom in loser Wechselwirkung mit einem Kohlenmonoxidmolekül steht, wesentlich beteiligt ist. Dies steht in völligem Einklang mit den Ergebnissen der IR-spektroskopischen und kinetischen Untersuchungen (siehe Abschnitt 3.2.1.).

Brivati, Keen und Symons<sup>[43]</sup> untersuchten ebenfalls das ESR-Spektrum des Formylradikals und gelangten zu ähnlichen Schlüssefolgerungen. Cochran, Adrian und Bowers<sup>[44]</sup> berechneten aus der  $^{13}\text{C}$ -Hyperfeinaufspaltung den HCO-Winkel zu  $125^\circ$ , womit die gewinkelte Struktur als gesichert gelten darf.

##### 4.2.2. Das Äthinyl- und das Vinylradikal, $\text{HC}\equiv\text{C}^\bullet$ bzw. $\text{H}_2\text{C}=\dot{\text{C}}\text{H}$ <sup>[16]</sup>

Das Äthinylradikal  $\text{HC}\equiv\text{C}^\bullet$  entsteht durch Photolyse von Argon-Acetylen-Mischungen während des Ausfrierens. Das ESR-Spektrum zeigt eine Hyperfeinwechselwirkung mit dem Proton von 16,1 G, die aber nicht einfach zu deuten ist. Wahrscheinlich gehört das Radikal dem  $\sigma$ -Typ an. Eine Untersuchung der  $^{13}\text{C}$ -Wechselwirkungen (im Gegensatz zu  $^{12}\text{C}$  hat  $^{13}\text{C}$  ein magnetisches Moment) würde mehr Informationen über die Struktur des Radikals liefern.

Vinylradikale  $\text{CH}_2=\dot{\text{C}}\text{H}$  (3) wurden durch Zusatz von atomarem Wasserstoff zu mit Argon verdünntem Acetylen erhalten (analog dem zur Erzeugung von HCO-Radikalen benutzten System). Das ESR-Spektrum ergab, daß das ungepaarte Elektron mit drei nicht-äquivalenten Protonen in Wechselwirkung steht. Durch Messungen an deuterierten Vinylradikalen und durch theoretische Betrachtungen konnten die Hyperfeinaufspaltungskonstanten wie folgt zugeordnet werden:  $a_{\text{H}\alpha} = 16,0$  G;  $a_{\text{Hcis}} = 34$  G;  $a_{\text{Htrans}} = 68$  G. Cochran, Adrian und Bowers<sup>[16]</sup> berechnen den Winkel  $\Theta$  zu  $140$  bis  $150^\circ$ .



Beim Formylradikal ist die Wechselwirkung mit dem  $\alpha$ -Proton wesentlich stärker (137 G). Dies wird einerseits mit einer größeren Beteiligung der Resonanzstruktur (2) erklärt, zum anderen damit, daß die Wechselwirkung umso größer ist, je kleiner der Winkel  $\Theta$  ( $\Theta = 125^\circ$  bei HCO).

Wenn Dideuteroacetylen hydriert wird, entsteht nur das trans-Isomere (5).

Das liegt wahrscheinlich daran, daß die Vibrations-Nullpunktsenergien von (4) und (5) so unterschiedlich sind, daß

[43] J. A. Brivati, N. Keen u. M. C. R. Symons, J. chem. Soc. (London) 1962, 237.

[44] E. L. Cochran, F. J. Adrian u. V. A. Bowers, J. chem. Physics 44, 4626 (1966).



### 4.3. $\pi$ -Radikale

### 4.3.1. Das Methylradikal

unterhalb 32°K nur das stabilere Isomere in nachweisbaren Mengen vorliegt.

Das ESR-Spektrum des Vinylradikals erhielten *Fessenden* und *Schuler*<sup>[4]</sup> kürzlich auch in flüssigem Äthylen. Der einzige wesentliche Unterschied zwischen den Radikalen in flüssiger und fester Phase ist, daß in der flüssigen Phase das  $\alpha$ -Proton so schnell von einer Seite des Moleküls zur anderen pendelt, daß die Wechselwirkungen mit den  $\beta$ -Protonen im Spektrum ausgemittelt werden.

Fessenden<sup>[45]</sup> hat kürzlich die  $\alpha$ -<sup>13</sup>C-Aufspaltung im Vinylradikal gemessen (107,57 G) und daraus den Winkel  $\Theta$  zu 151° berechnet, der damit in dem von Cochran, Adrian und Bowers geschätzten Bereich liegt. (Die Größe der Hyperfeinaufspaltungskonstanten des  $\alpha$ -<sup>13</sup>C hängt davon ab, wieviel s-Charakter das Hybrid-Orbital hat; diese Größe wiederum bestimmt den Bindungswinkel.) Alle Eigenschaften des ESR-Spektrums des Vinylradikals, insbesondere die  $\alpha$ -<sup>13</sup>C-Wechselwirkung, zeigen eindeutig, daß es sich um ein Radikal vom  $\sigma$ -Typ handelt.

#### 4.2.3. Das Trifluormethylradikal $\text{CF}_3$ und andere fluorierte Methylradikale

Fessenden und Schuler<sup>[46]</sup> untersuchten die Spektren der fluorierten Methylradikale in inerten Matrices sowie das Spektrum von  $\text{CF}_3$  in flüssigem  $\text{C}_2\text{F}_6$  (siehe auch Abschnitt 3.2.4.). In festem Krypton und Xenon genügten die Radikalkonzentrationen für den Nachweis der  $^{13}\text{C}$ -Aufspaltung. Aus der Größe der  $^{13}\text{C}$ -Wechselwirkung berechneten die Autoren einen Anteil von 21 % Kohlenstoff-2s-Charakter am Orbital des freien Elektrons, und ferner einen Winkel von  $17,8^\circ$  zwischen den C-F-Bindungen und der Ebene senkrecht zur dreizähligen Symmetriechse. In  $\text{CHF}_2$  hat das Orbital 10 % C-2s-Charakter, und der Winkel beträgt  $12,7^\circ$ ; das Radikal  $\text{CH}_2\text{F}$  ist nahezu planar. Es wird somit ein gradueller Übergang von planarer zu pyramidaler Struktur beobachtet, wenn die Wasserstoffatome der Methylgruppe durch Fluoratome ersetzt werden (siehe Abschnitt 4.3.1.).  $\text{CF}_3$  und  $\text{CF}_2\text{H}$  sind ebenfalls  $\sigma$ -Radikale.

#### 4.2.4. Das Cyclopropylradikal

Das ESR-Spektrum des Cyclopropylradikals ist von Fessenden und Schuler<sup>[4]</sup>, jedoch nur in der flüssigen Phase, beobachtet worden. Obwohl keine <sup>13</sup>C-Wechselwirkung festgestellt werden konnte, geht aus der Größe der  $\alpha$ -Wasserstoffaufspaltung hervor, daß die drei Bindungen des Kohlenstoffatoms mit der freien Valenz nicht in einer Ebene liegen und daß es sich um ein  $\sigma$ -Radikal handelt.

[45] R. W. Fessenden, Referate der Tagung der Amer. chem. Soc., Division of Physical Chemistry, Michigan, August 1966, S. I 1.

[46] R. W. Fessenden u. R. H. Schuler, J. chem. Physics 43, 2704 (1965).

Das ESR-Spektrum des Methylradikals (siehe auch Abschnitt 3.2.3.) ist in der festen<sup>[47]</sup> und in der flüssigen Phase<sup>[48]</sup> untersucht worden. Die Hyperfeinwechselwirkung mit den Protonen beträgt 23 G, die mit <sup>13</sup>C 38,5 G, so daß in Übereinstimmung mit dem absorptionsspektroskopischen Befund in der Gasphase<sup>[48]</sup> auf ein nahezu planares Radikal geschlossen werden kann. Das Methylradikal ist somit ein  $\pi$ -Radikal, in dem sich das freie Elektron in einem 2p-Orbital des Kohlenstoffs befindet und die Wasserstoffatome über sp<sup>2</sup>-Hybridorbitale an das Kohlenstoffatom gebunden sind. Auf einem interessanten Phänomen beruhen die von Fessenden<sup>[45]</sup> gemessenen unterschiedlichen Werte der <sup>13</sup>C-Aufspaltung in den Radikalen CH<sub>3</sub>, CD<sub>3</sub>, CD<sub>2</sub>H und CDH<sub>2</sub>. Die Werte weisen auf eine unvollständige räumliche Anpassung der Orbitale in diesen Radikalen hin (d.h. die bindenden Elektronen folgen der Bewegung der Kerne bei der Kippschwingung verzögert). Dies wird auf eine Verminderung der Elektronenabstoßung zurückgeführt, die auf dem Auftreten „gebogener“ Bindungen<sup>[49]</sup> beruht.

### 4.3.2. Andere $\pi$ -Radikale

Die meisten Alkylradikale scheinen dem  $\pi$ -Typ anzugehören; sie werden in Abschnitt 6.1.1. besprochen. Auch das Benzylradikal  $C_6H_5\dot{C}H_2$ <sup>[50]</sup> gehört zu diesem Typ; bei diesem Radikal ist die planare Konfiguration um die  $-CH_2$ -Gruppe wegen der Überlappung des p-Orbitals dieses Kohlenstoffatoms mit den  $\pi$ -Orbitalen des Benzolrings begünstigt.

#### 4.4. Sauerstoffhaltige Radikale

#### 4.4.1. Alkoxyradikale

Aus den ESR-Spektren von Alkoxyradikalen ist leider nicht viel Information zu gewinnen. Die Proben von  $\gamma$ -bestrahltem gefrorenem Äthanol<sup>[51]</sup> und  $\text{H}_2\text{O}_2$ /Äthanol-Mischungen, die mit UV-Licht photolysiert wurden<sup>[52]</sup>, zeigen nach dem Tempern bei 100 °K ein schwach unsymmetrisches Einlinien-ESR-Spektrum, das Äthoxyl- und Methoxylradikalen zugeordnet wurde. Struktureinzelheiten können aus diesen Spektren nicht

[47] *W. Gordy u. C. G. McCormick*, *J. Amer. chem. Soc.* 78, 3243 (1956); *C. K. Jen, S. N. Foner, E. L. Cochran u. V. A. Bowers*, *Physic. Reviews* 112, 1169 (1958); *B. Smaller u. M. Matheson*, *J. chem. Physics* 28, 1169 (1958); *T. Cole, H. O. Pritchard, N. B. Davidson u. H. M. McConnell*, *Molecular Physics* 1, 406 (1958).

[48] G. Herzberg, Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A. 262, 291 (1961).

[49] D. M. Schrader u. M. Karplus, J. chem. Physics 40, 1593 (1964).

[50] A. Carrington u. I. C. Smith, Molecular Physics 9 (2), 137 (1965).

[51] C. Chacaty u. E. Mayer, *Nature (London)* 200, 59 (1963); *J. chem. Physics* 61, 1115 (1964).

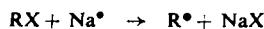
[52] B. N. Shelimov, N. V. Fok u. V. V. Voevodskii, Kinetika i Kataliz 5, 1008 (1964).

abgeleitet werden, und die Zuordnungen sind nicht gesichert. Möglicherweise ist die Wechselwirkung des Elektrons mit den Protonen der Alkylgruppe nur schwach.

## 5. Der rotierende Kryostat

### 5.1. Arbeitsprinzip

Der rotierende Kryostat bietet die Möglichkeit, zwei Feststoffe im Bereich molekularer Dimensionen und auf kontrollierte Weise so innig zu vermischen, daß chemische Reaktionen in Einzelschritten ablaufen können und die Primärprodukte zum Studium ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften konserviert werden können. Beispielsweise kann die Reaktion von Halogenkohlenwasserstoffen RX mit Natriumatomen



zur Erzeugung von Kohlenwasserstoffradikaliken  $R^*$  benutzt werden.

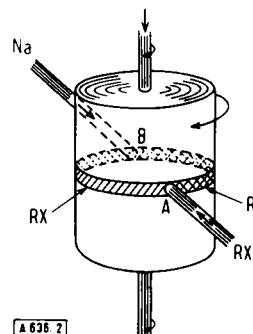
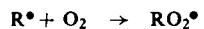


Abb. 2. Arbeitsprinzip des rotierenden Kryostaten.

Das Verfahren ist in Abbildung 2 erläutert. Die beiden Reaktanden werden in aufeinanderfolgenden Schichten aus der Gasphase auf der Oberfläche einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Edelstahltrömmel abgeschieden, die mit ca. 2400 U/min im Hochvakuum ( $< 10^{-5}$  Torr) rotiert. Die gasförmigen Reaktanden werden durch gegenüberliegende, bis dicht an die Oberfläche der Trömmel herangeführte Düsen auf die Trömmel gerichtet, so daß ein Reaktand jeweils auf der eben gebildeten Oberfläche des anderen abgeschieden wird. Die Strömungsgeschwindigkeiten werden so reguliert, daß pro Umdrehung auf etwa neun monomolekulare Halogenkohlenwasserstoffsichten nur etwa  $1/25$  einer Natriumschicht abgeschieden wird. Durch dieses „Sprenkeln“ der Oberfläche mit Natriumatomen wird erreicht, daß nur sehr wenige von ihnen unmittelbar benachbart zu liegen kommen und damit die Radikale isoliert voneinander gebildet werden. Diese unbeweglich an der Oberfläche liegenden Radikale werden dann von der folgenden Schicht Halogenkohlenwasserstoff bedeckt und festgehalten. Ein kleiner Teil dieser nächsten Schicht wird anschließend durch Beschuß mit weiteren Natriumatomen wieder in Radikale überführt. Dies wird so lange wiederholt, bis eine feste Ablagerung von etwa 1 cm Breite

und etwa 1 mm Dicke entstanden ist, die in Form einer ineinander gewundenen Spirale aus einer sehr dünnen Schicht freier Radikale und einer sehr viel dickeren Halogenkohlenwasserstoffsicht aufgebaut ist. Zur weiteren Untersuchung wird dieser Niederschlag, der etwa  $10^{18}$ – $10^{19}$  Radikale je Gramm enthält, bei immer noch 77 °K und unter Vakuum von der Trömmel in ESR-Meßröhren überführt.

Die Radikale können auch in anderen Substanzen als den Halogenkohlenwasserstoffen selbst gebildet und eingefangen werden. Dazu wird die Matrix als dritte Schicht in überwiegender Menge abgeschieden, während die Zufuhr von Halogenkohlenwasserstoff soweit gedrosselt wird, daß sie mit der von Natrium vergleichbar ist. In diesem Fall werden drei statt zwei Düsen verwendet. Mit dieser Anordnung können auch die Reaktionen von Radikalen mit Molekülen untersucht werden. Hierbei werden die Radikale, bevor sie mit der Matrix abgedeckt werden, aus der dritten Düse mit einem Strahl der umzusetzenden Moleküle beschossen. So können die Radikale z.B. mit Sauerstoffmolekülen umgesetzt werden:



$RO_2^*$  und unverändertes  $R^*$  werden durch die folgende Matrixlage abgedeckt und eingefangen. Wenn die ESR-Spektren von Reaktand und Produkt sich genügend voneinander unterscheiden, kann der Grad der Umsetzung direkt anhand der überlagerten Spektren errechnet werden. Selbstverständlich ist die Untersuchung anderer Reaktionen und die Verwendung anderer Methoden der Radikalerzeugung bei dieser Technik möglich.

Der rotierende Kryostat hat vor den einfacheren Abscheidungsverfahren, bei denen die gasförmigen Verbindungen auf einer stationären kalten Oberfläche kondensiert werden, folgende Vorteile: Die Bewegung der kalten Oberfläche beim rotierenden Kryostaten ermöglicht eine Trennung von Kondensation und chemischer Reaktion und läßt damit eine bessere Kontrolle des Systems zu. Auch ist es hier möglich, Folgereaktionen der Radikale zu untersuchen, und zwar wiederum unter kontrollierten Bedingungen.

### 5.2. Experimentelle Anordnung

Ein senkrechter Schnitt durch die Apparatur ist in Abbildung 3 gezeigt. Die Trömmel selbst ist aus Edelstahl gefertigt, die Teile unter Argon elektrisch verschweißt oder im Vakuum hart-verlötet. Trömmel und Schaft können über eine Riemenscheibe in Drehung versetzt werden. Ebenfalls mit dem äußeren Rohr verbunden ist eine Gleitringdichtung, die einerseits die Drehbarkeit der Trömmel bei hohen Umdrehungszahlen gewährleisten soll, andererseits den Schaft so gut dichten muß, daß im Gefäß Drucke unter  $10^{-5}$  Torr aufrechterhalten werden können (dazu dienen außerdem eine Pumpe mit hoher Saugleistung und weite Saugleitungen). Zwei für Gleitringdichtungen geeignete O-Ringe aus Gummi sind in kurzem Abstand in Nuten eingelassen. Zwischen den beiden Ringen, deren unterer die eigentliche Vakuumdichtung ist, befindet sich eine Kammer, in der der rotierende Schaft von Siliconöl umspült wird. Das Öl dient zur Schmierung der Dichtung und zur Abführung der Reibungswärme (Einzelheiten s. [53, 54]).

[53] A. Thomas, Trans. Faraday Soc. 57, 1979 (1961).

[54] J. E. Bennett u. A. Thomas, Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A, 280, 123 (1964).

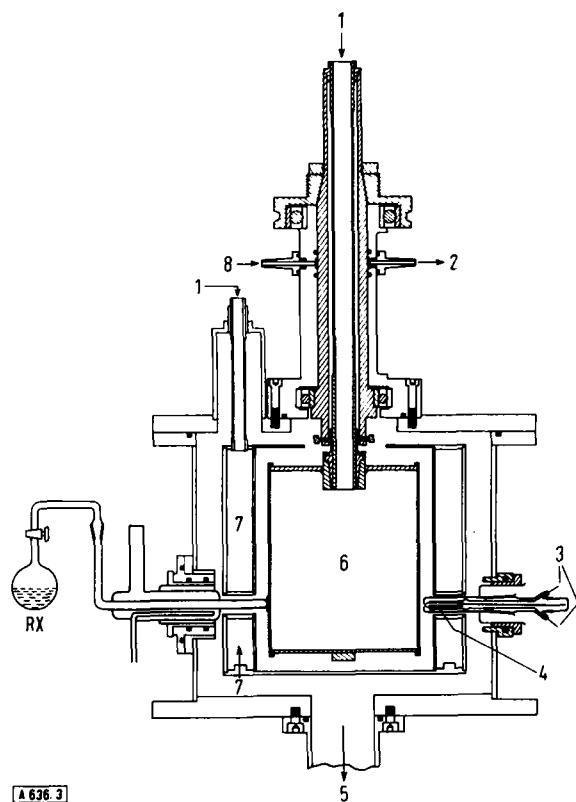


Abb. 3. Schnitt durch den Kryostaten. Die schraffierten Teile sind drehbar, die übrigen fest (auf etwa  $\frac{1}{6}$  der natürlichen Größe verkleinert). 1: Einfüllrohr für flüssigen Stickstoff; 2: Kühlmittelabführung; 3: Heizdrahtanschlüsse; 4: Natriumdraht; 5: zur Vakuumpumpe; 6: rotierende Trommel mit flüssigem Stickstoff; 7: flüssiger Stickstoff; 8: Kühlmittelzuführung.

## 6. Anwendungen des rotierenden Kryostaten

Der rotierende Kryostat ermöglicht Untersuchungen der Struktur und der chemischen Reaktionen von Radikalen.

### 6.1. ESR-Spektren und Struktur von Radikalen

#### 6.1.1. Alkylradikale

Im Anfangsstadium von Photolyse oder Radiolyse können Radikale vieler Arten entstehen, die mit Matrixmolekülen unter Bildung neuer Radikale reagieren können (der Überschuß an eingestrahlter Energie über die zum Aufbrechen einer Bindung verbrauchte Energie kann für diese Reaktionen genutzt werden), oder die Primärradikale werden ihrerseits zu neuen Radikalen photolysiert. Im rotierenden Kryostaten werden die Radikale durch die Reaktion



gewonnen, so daß die Position der freien Valenz im Radikal durch die Position des Halogenatoms im Ausgangsmolekül festgelegt ist. Daher können die ESR-Spektren der Niederschläge mit einiger Sicherheit definierten Radikalen zugeordnet werden.

Stets ließen sich die ESR-Spektren der zahlreichen Alkylradikale aller Typen (in verschiedenen Matrices) auf der Basis der zu erwartenden Radikale interpretieren. Einige typische

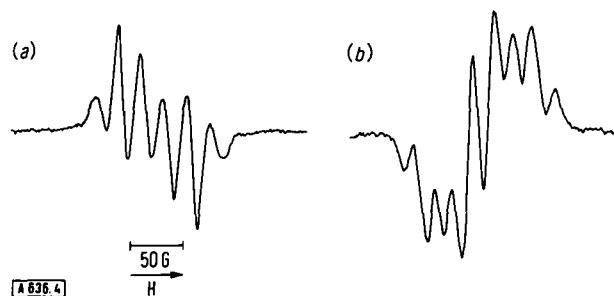


Abb. 4. Erste Ableitung der ESR-Spektren des n-Heptylradikals  $CH_3-(CH_2)_5-CH_2^{\bullet}$  (a) und des 4-Heptylradikals  $CH_3-(CH_2)_2-CH-(CH_2)_2-CH_3$  (b).

ESR-Spektren sind in Abbildung 4 gezeigt. Die Resultate<sup>[54, 55]</sup> stimmen im allgemeinen mit denen von Ayscough und Thomson<sup>[56]</sup> überein, die die benötigten Radikale durch  $\gamma$ -Bestrahlung der Halogenkohlenwasserstoffe erzeugten. Das im rotierenden Kryostaten umgesetzte Isopropyljodid-Natrium-System lieferte allerdings ein leicht zu deutendes Spektrum, während Ayscough und Thomson bei der Radiolyse von Isopropyljodid ein sehr komplexes Spektrum beobachteten. Die Spektren der Alkylradikale können nach den folgenden Regeln interpretiert werden:

1. In allen Alkylradikalen zeigen nur die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Protonen (d.h. die am Kohlenstoffatom mit der freien Valenz und an den unmittelbar benachbarten Kohlenstoffatomen befindlichen Protonen) auflösbare Wechselwirkung mit dem ungepaarten Elektron (die Wechselwirkung mit  $\gamma$ -Protonen von 0,4 bis 1,1 G kann in der flüssigen Phase, in der die Linien schmäler sind, beobachtet werden<sup>[4]</sup>).
2. Die  $\alpha$ -Protonen, die drei Protonen der  $\beta$ - $CH_3$ -Gruppe und eines der Protonen einer  $\beta$ - $CH_2R$ -Gruppe haben vergleichbare Hyperfeinaufspaltkonstanten von etwa 22 bis 25 G.
3. Das zweite Proton der  $\beta$ - $CH_2$ -Gruppe und das Proton einer  $\beta$ - $CH$ -Gruppe haben Aufspaltkonstanten von 42 bis 45 G.

Diese Regelmäßigkeiten lassen sich mit der Annahme deuten, daß sich das  $\alpha$ -Kohlenstoffatom im  $sp^2$ -hybridisierten Zustand mit folglich in einer Ebene liegenden Bindungen befindet und das ungepaarte Elektron ein p-Orbital senkrecht zu dieser Bindungsebene besetzt. Zur Deutung des unterschiedlichen Verhaltens der beiden  $\beta$ - $CH_2R$ -Protonen muß angenommen werden, daß die Hyperfeinwechselwirkung von der Orientierung der  $\beta$ - $CH$ -Bindung relativ zur Achse des p-Orbitals abhängt. Horsfield, Morton und Whiffen<sup>[91]</sup> haben gezeigt, daß diese Deutung für  $\gamma$ -radiolytisch aus Carbonsäuren entstehende Radikale zutrifft, und ferner, daß die Winkelabhängigkeit der Wechselwirkung durch die Beziehung

$$H_{\beta} = B_0 + B_1 \cos^2 \Theta$$

gegeben ist, worin  $H_{\beta}$  die  $\beta$ -Protonenaufspaltung ist,  $B_0$  und  $B_1$  Konstanten sind, und  $\Theta$  den Winkel zwischen der  $\beta$ - $CH$ -Bindung und der Projektion der Achse des p-Orbitals auf eine senkrecht zur C-C-Bindung liegende Ebene bedeutet. Aus der Größe der Hyperfeinwechselwirkung bei Alkylradikalen wurden die Winkel für die beiden  $\beta$ -Protonen zu 12 und 48° (Wechselwirkung 44 bzw. 22 G) berechnet. Aus der Ungleichheit der beiden  $\beta$ - $CH$ -Bindungen geht hervor, daß die Ro-

[55] J. E. Bennett, B. Mile B. A. Thomas, unveröffentlicht.

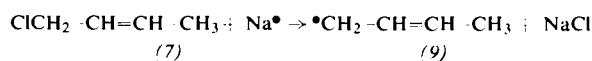
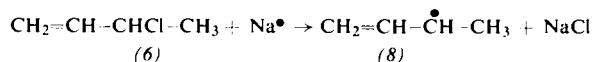
[56] P. B. Ayscough u. C. Thomson, Trans. Faraday Soc. 58, 1471 (1962).

tation um die C–C-Bindung behindert ist. Dies muß jedoch nicht bedeuten, daß das Molekül in irgendeiner Konfiguration starr festgehalten wird, sondern besagt nur, daß die Lebensdauer der vier bei diesen Winkeln möglichen Orientierungen größer als  $10^{-7}$  sec (der inverse Wert der in MHz angegebenen Hyperfeinaufspaltung) sein muß.

In chemischer Hinsicht sollte die Wechselwirkung mit den  $\alpha$ - und  $\beta$ -Protonen bedeuten, daß die  $\alpha$ - und  $\beta$ -C–H-Bindungen im Radikal schwächer sind als die entsprechenden Bindungen im zugrundeliegenden Alkan. In der Sprache der einfachen VB-Theorie wird dies mit der Beteiligung von Resonanzstrukturen wie  $\text{H}\cdot\text{CH}_2=\text{CH}_2$  beschrieben. Für ein isoliertes Wasserstoffatom beträgt die Hyperfeinwechselwirkung etwa 500 G, so daß eine Wechselwirkung von 22 G in dieser Darstellungsweise mit einer etwa 4-proz. (22/500) Dissoziation des Wasserstoffs im Radikal gedeutet wird. Aus kinetischen Daten geht hervor, daß die C–H-Bindungsenergien in Alkyradikalen kleiner sind als in den entsprechenden Alkanen (z.B.:  $D_{(\text{C}_2\text{H}_5-\text{H})} = 98,0$  kcal/mol;  $D_{(\text{CH}_2\cdot-\text{H})} = 39$  kcal/mol)<sup>[19]</sup>. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen in der festen Phase stimmen gut mit denen von Fessenden und Schuler<sup>[4]</sup> in der flüssigen Phase überein. Alle Verschiedenheiten zwischen entsprechenden Spektren gehen auf Temperatur- und Phaseneinflüsse auf die Geschwindigkeit der intramolekularen Umorientierung der Radikale zurück.

### 6.1.2. Substituierte Allylradikale<sup>[57]</sup>

Die im rotierenden Kryostaten gebildeten freien Radikale mit lokalisierte freier Valenz gestatten eine direkte Demonstration von Resonanzerscheinungen. In zwei getrennten Experimenten wurden Natriumatome mit 3-Chlor-1-buten (6) und 1-Chlor-2-buten (7) umgesetzt. Ohne Resonanz sollten Radikale (8) und (9) mit verschiedenen ESR-Spektren entstehen.



Tatsächlich wurden jedoch identische Spektren beobachtet, die bei 77 °K aus sieben Linien im Abstand von je 15 G bestanden. Dies zeigt, daß das ungepaarte Elektron in gleichartiger Wechselwirkung mit sechs äquivalenten Protonen steht, in Einklang mit der üblichen Anschauung, daß die Strukturen (8) und (9) Resonanzformen desselben Radikals sind. Nur das Proton an C-2 zeigt bei 77 °K keine Wechselwirkung.

### 6.1.3. Das Phenylradikal<sup>[58]</sup>

Das Phenylradikal gilt als eines der reaktionsfähigsten Kohlenwasserstoffradikale<sup>[59,60]</sup>. Phenylradikale lassen sich im rotierenden Kryostaten aus Jodbenzol her-

[57] J. E. Bennett, B. Mile u. A. Thomas, unveröffentlicht.

[58] J. E. Bennett, B. Mile u. A. Thomas, Chem. Commun. 1965, 265; Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A, 293, 246 (1966).

[59] F. J. Duncan u. A. F. Trotman Dickenson, J. chem. Soc. (London) 1962, 4672.

[60] W. Fielding u. H. O. Pritchard, J. physic. Chem. 66, 821 (1962).

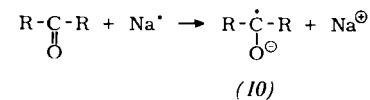
stellen und in Matrices aus Wasser, Benzol, Deutero-benzol oder Perfluorocyclohexan einfangen, während bei Verwendung von Verbindungen wie Bornan, Tetramethylbutan oder Cyclohexan das Radikal ein Wasserstoffatom aus dem Matrixmolekül unter Bildung eines Matrixradikals abzieht. Aus dem ESR-Spektrum geht hervor, daß das ungepaarte Elektron mit den beiden *ortho*-Protonen (18,1 G) und, weniger stark, mit den beiden *meta*-Protonen (6,4 G) in Wechselwirkung tritt, nicht jedoch mit dem *para*-Proton. Dies zeigt, daß das ungepaarte Elektron in einem  $sp^2$ -Orbital desjenigen Kohlenstoffatoms verbleibt, an dem bei der Radikalbildung die Bindung gelöst wurde; es handelt sich also um ein  $\sigma$ -Radikal. Das räumliche Ausgreifen des  $sp^2$ -Orbitals vom aromatischen Ring fort macht die hohe Reaktivität des Phenylradikals wenigstens zum Teil verständlich: dieser Vorgang ermöglicht eine bindende Wechselwirkung mit benachbarten Molekülen bereits in Abständen, bei denen die abstoßenden Wechselwirkungen noch klein sind. Die extrem hohe Reaktivität des Phenylradikals zeigt sich z.B. daran, daß dieses Radikal, im Gegensatz etwa zum Methylradikal, Matrixsubstanzen wie Cyclohexan rasch angreift.

### 6.1.4. Die $\text{CO}_2^\ominus$ - und $\text{CS}_2^\ominus$ -Radikal-Anionen<sup>[61,62]</sup>

Beim Aufdampfen von Natrium oder Kalium auf festes Kohlendioxid oder Kohlendisulfid bei 77 °K bildeten sich Ionenpaare wie  $\text{Na}^\oplus\text{CO}_2^\ominus$ . Die beobachtete kleine Hyperfeinkopplung zum Alkalimetallkern ließ auf eine unvollständige Übertragung des ungepaarten Elektrons auf das Kohlendioxid- bzw. Kohlendisulfidmolekül schließen. Ähnliche Ionenpaare entstehen auch bei der  $\gamma$ -Radiolyse von Alkaliformiatkristallen<sup>[63,64]</sup>. Die unterschiedlichen Hyperfeinaufspaltungskonstanten des Alkalimetallatoms in beiden Fällen (molekulare Festsubstanz und Ionenkristall) verdeutlichen den erheblichen Einfluß, den die Umgebung auf die Spindichteverteilung in einem Ionenpaar haben kann.

### 6.1.5. Aliphatische Ketylradikal-Anionen<sup>[65]</sup>

Die Ketylradikal-Anionen (10) von Aceton, Biacetyl, Cyclopentanon und Cyclohexanon wurden durch Reaktion der festen Ketone mit Natrium- (oder Kalium)-Atomen bei 77 °K nach



[61] J. E. Bennett, B. Mile u. A. Thomas, Trans. Faraday Soc. 61, 2357 (1965).

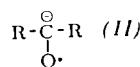
[62] J. E. Bennett, B. Mile u. A. Thomas, Trans. Faraday Soc. 63, 262 (1967).

[63] D. W. Ovendall u. D. H. Whiffen, Molecular Physics 4, 135 (1961).

[64] P. W. Atkins, N. Keen u. M. C. R. Symons, J. chem. Soc. (London) 1962, 2873.

[65] J. E. Bennett, B. Mile u. A. Thomas, unveröffentlicht.

erzeugt. Die Spektren blieben unverändert, wenn Kalium an Stelle von Natrium verwendet wurde, woraus hervorgeht, daß das Elektron vollständig auf das Ketonmolekül übergegangen ist. Aus den Protonen-Hyperfeinaufspaltungskonstanten wurde berechnet, daß die ungepaarte Spindichte am Carbonylkohlenstoff nur etwa 70 % derjenigen im entsprechenden Alkyradikal beträgt (bei dem das  $O^{\cdot}$  durch Wasserstoff ersetzt ist). Der Unterschied geht auf eine Spindichte am Carbonyl-Sauerstoffatom zurück, d.h. es sind Strukturen wie (II)



am Grundzustand beteiligt.

#### 6.1.6. Eingefangene Elektronen

Die beim Durchgang ionisierender Strahlung durch polare Medien wie Wasser entstehenden primären reduzierenden Teilchen sind solvatisierte Elektronen und nicht, wie früher angenommen, Wasserstoffatome<sup>[66]</sup>. Ein solvatisiertes Elektron ist nicht an ein bestimmtes Molekül gebunden, sondern wird durch Wechselwirkung mit einer Gruppe von Lösungsmittelmolekülen stabilisiert. ESR-Spektren solvatisierter Elektronen können in flüssigem Ammoniak<sup>[66a]</sup>, in gefrorenen Alkalilaugen und in Alkoholen<sup>[67, 68]</sup> beobachtet werden. Allerdings erscheint das Spektrum in diesen Systemen oft in Gemeinschaft mit den Spektren anderer paramagnetischer Teilchen wie  $O^{\cdot-}$ ,  $OH^-$  und  $\alpha$ -Hydroxyalkylradikalen.

Im rotierenden Kryostaten sind eingefangene Elektronen als einzige paramagnetische Species bei der Reaktion von Alkalimetallatomen mit Eis und festen Alkoholen bei 77 °K erzeugt worden<sup>[69]</sup>. Die tieffarbi-

gen Niederschläge zeigten im ESR-Spektrum bei 77 °K eine einzelne schmale Linie. Bei 170 °K wurde von den in Wasser eingefangenen Elektronen ein besser aufgelöstes Spektrum (Abb. 5) erhalten, das mit sieben äquidistanten Linien (Abstand 5,6 G) auf eine gleichmäßige Wechselwirkung mit sechs Protonen benachbarter Wassermoleküle hindeutet. Am wahrscheinlichsten ist eine oktaedrische Anordnung der Protonen. Wenn Proben mit in Alkoholen eingefangenen Elektronen leicht erwärmt oder sichtbarem Licht ausgesetzt wurden, verschwand die Färbung, und das Spektrum wandelte sich in das des entsprechenden  $\alpha$ -Hydroxyalkylradikals  $R^1R^2COH^{\cdot}$ <sup>[70]</sup> um. Die Umwandlungsgeschwindigkeit konnte aus der zeitlichen Veränderung des ESR-Spektrums abgeleitet werden und zeigte, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt eine Umorientierung der die Elektronenfalle bildenden Moleküle in eine die Reaktion ermöglichende Konformation ist.

Interessanterweise werden mit Schwefelwasserstoff keine solvatisierten Elektronen gebildet, sondern es entstehen einfache negative Ionen  $H_2S^{\cdot-}$ , in denen das Elektron an ein Schwefelwasserstoffmolekül gebunden ist<sup>[71]</sup>. Dieser auffällige Unterschied zwischen Wasser und Schwefelwasserstoff wird verständlich, wenn man berücksichtigt, daß 1. die  $H_2S$ -Moleküle nicht so stark assoziiert sind und ein kleineres Dipolmoment als Wasser- oder Alkoholmoleküle haben und sich somit weniger zur Bildung von Elektronenfallen eignen; 2. das Schwefelatom im Gegensatz zum Sauerstoffatom niedrig gelegene 3d-Orbitale besitzt, die das zusätzliche Elektron aufnehmen können.

#### 6.2. Reaktionskinetische Untersuchungen mit dem rotierenden Kryostaten

Die Bedingungen bei diesen Experimenten sind insfern ungewöhnlich, als hier ein Radikal und ein Molekül des Reaktionspartners gemeinsam an benachbarten Stellen in der festen Phase bei 77 °K eingeschlossen sind. Die Reaktanden stoßen im Rhythmus der Gitterschwingungen und Eigenschwingungen unterschiedlicher Energie dauernd zusammen. In den zwanzig Minuten zwischen der Bildung des eingeschlossenen Radikal-Molekülpaars im Kondensat und der Aufnahme des ESR-Spektrums kann es zur Reaktion kommen, wenn die Energie im eingeschlossenen Bereich die erforderliche Aktivierungsenergie überschreitet und die Reaktanden günstig orientiert sind.

Wenn man annimmt, daß der Energiefluß in den abgeschlossenen Bereich und heraus mit etwa der Frequenz von Gitterschwingungen ( $\nu = 10^{12} \text{ sec}^{-1}$ ) oszilliert, und daß die Geschwindigkeit der pseudo-unimolekularen Reaktion durch  $vP \exp(-E_A/RT)$  gegeben ist, kann leicht gezeigt werden, daß praktisch alle Radikal-Molekülpaare in der verfügbaren Zeit vollständig reagieren, wenn  $E_A < 5 \text{ kcal/mol}$  ( $T = 77 \text{ °K}$ )

[66] Siehe z.B. die Arbeiten in Radiat. Res. Suppl. 4 (1964).

Abb. 5. Erste Ableitung des ESR-Spektrums von in Eis bei 170 °K eingefangenen Elektronen.

[66a] C. A. Hutchinson u. R. C. Pastor, J. chem. Physics 21, 1959 (1953).

[67] D. Schulte-Frohlinde u. K. Eiben, Z. Naturforsch. 17 a, 445 (1962).

[68] M. J. Blandamer, L. Sheilds u. M. C. R. Symons, Nature (London) 199, 902 (1963).

[69] J. E. Bennett, B. Mile u. A. Thomas, Nature (London) 201, 919 (1964).

[70] J. E. Bennett, B. Mile u. A. Thomas, unveröffentlicht.

[71] J. E. Bennett, B. Mile u. A. Thomas, Chem. Commun. 1966, 182.

ist und der sterische Faktor  $P = 10^{-1}$  bis  $10^{-4}$  sec $^{-1}$  beträgt. Für Reaktionen mit höherer Aktivierungsenergie ist die Untersuchungsmethode nicht geeignet.

### 6.2.1. Addition von Radikalen an Sauerstoff

## Die Reaktion



und die Folgereaktionen des Alkylperoxyradikals  $\text{RO}_2^{\bullet}$  gehören zu den wichtigsten Schritten bei der Oxidation von Kohlenwasserstoffen unterhalb 500 °C. Die Reaktion ist an vielen verschiedenenartigen Radikalen (z. B. Alkyl-, Benzyl- und  $\text{CF}_3$ -Radikalen) untersucht worden.

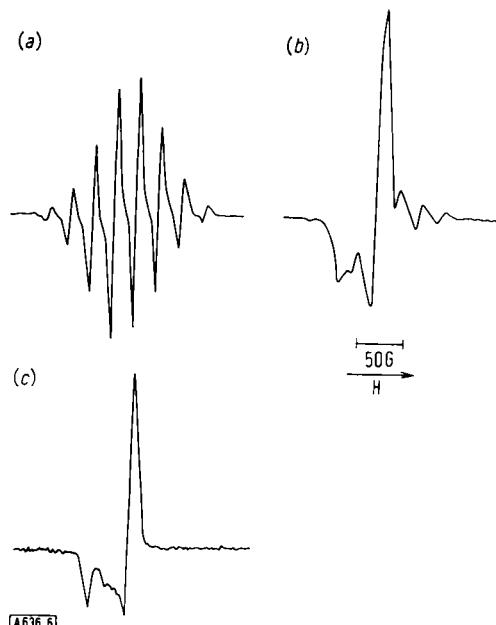


Abb. 6. Reaktion des tert.-Butylradikals mit Sauerstoff bei 77°K:  
 (a) erste Ableitung des ESR-Spektrums von tert.-Butyl; (b) tert.-Butyl  
 nach Beschuß mit weniger als der stöchiometrischen Sauerstoffmenge;  
 (c) tert.-Butyl nach Beschuß mit überschüssigem Sauerstoff.

Da sich die ESR-Spektren der Radikale  $R\cdot$  normalerweise stark von denen der entsprechenden Peroxylradikale unterscheiden, ist es meistens ohne Schwierigkeit möglich, den Umsetzungsgrad von  $R\cdot$  zu  $RO_2$  aus einem überlagerten Spektrum abzuschätzen. Die Veränderungen im Spektrum sind in Abbildung 6 am Beispiel des tert.-Butylradikals gezeigt. Es handelt sich um direkt aufgenommene Spektren der eingefrorenen Radikale, nicht etwa um Rekonstruktionen auf Grund der Analyse von Folgeprodukten. Alle untersuchten Radikale setzten sich mit ausreichenden Mengen Sauerstoff selbst bei 77 °K vollständig zum Peroxylradikal um, was u.a. auf eine niedrige Aktivierungsenergie der Reaktion schließen lässt. Zu dieser Folgerung waren bereits Dingledy und Calvert sowie Hoare und Walsh gelangt, die die Reaktion des Methyl- bzw. Äthylradikals mit Sauerstoff in der Gasphase untersuchten [73, 74].

[72] *J. E. Bennett, B. Mile u. A. Thomas*, Vortrag beim Eleventh internat. Sympos. on Combustion, Berkeley.

[73] D. P. Dingledy u. J. G. Calvert, J. Amer. chem. Soc. 81, 769 (1959); 85, 856 (1963).

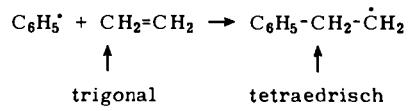
[74] D. E. Hoare u. A. D. Walsh, Trans. Faraday Soc. 53, 1102 (1957).

Die ESR-Spektren der Peroxylradikale sind fast identisch, also unabhängig von der Gruppe R, zu deren Protonen keine Hyperfeinwechselwirkung besteht. Demnach besetzt das freie Elektron ein praktisch ganz auf den O–O-Bereich beschränktes Orbital und wird vom Substituenten nicht beeinflußt. Da die Reaktivität von Radikalen (ausgedrückt durch die Aktivierungsenergie) vor allem durch das Orbital des freien Elektrons bestimmt ist, folgt hieraus, daß die bindungsbildenden Reaktionen aller Peroxylradikale etwa die gleiche Aktivierungsenergie haben.

### 6.2.2. Addition von Radikalen an Olefine

Frühe Untersuchungen mit dem rotierenden Kryostaten zeigten [75], daß nicht jedes Radikal mit jedem Olefin reagiert. Zum Beispiel setzt sich das Phenylradikal bei 77 °K mit Äthylen um, nicht aber das tert.-Butylradikal oder das Trichlormethylradikal. Alkyradikale reagieren bei 77 °K nicht mit Tetradeuterioäthylen [76]. Das ursprüngliche Modell, nach dem die Reaktion entweder beim ersten direkten Zusammenstoß der Reaktanden oder doch sehr bald darauf stattfinden soll, muß modifiziert werden: tatsächlich kann die Reaktion zu einem beliebigen Zeitpunkt zwischen dem Aufprall des Moleküls auf die Oberfläche und der Aufnahme des ESR-Spektrums des Niederschlags eintreten [77]. Die Unsicherheiten in der Zeit und in der Gitterschwingungsfrequenz  $v$  bringen es mit sich, daß nur die oberen Grenzen von  $E_A$  und  $P$  abgeschätzt werden können. Daher ist es aussichtsreicher, stattdessen den Ort der Radikaladdition bei asymmetrischen Olefinen zu untersuchen.

Bei der Addition des Phenylradikals an 1-Hexen [76] entsteht ein Radikal, dessen ESR-Spektrum zeigt, daß die Addition ausschließlich an der endständigen  $\text{CH}_2$ -Gruppe erfolgt. Dieses Resultat ergibt sich ohne zusätzliche Annahmen unmittelbar aus dem Spektrum. Bei der Addition des Phenylradikals an  $\text{CH}_2=\text{CD}_2$  [76] wurde ein sekundärer Deuterium-Isotopieeffekt erwartet, da das Radikal an der deuterierten Seite des Olefins unter Bildung von  $\text{C}_6\text{H}_5\text{--CD}_2\text{--CH}_2\bullet$  oder an der Wasserstoffseite unter Bildung von  $\text{C}_6\text{H}_5\text{--CH}_2\text{--CD}_2\bullet$  angreifen kann. Da die ESR-Spektren dieser beiden Radikale verschieden sind, konnten deren relative Anteile aus dem überlagerten Spektrum ermittelt werden ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{--CD}_2\text{--CH}_2 : \text{C}_6\text{H}_5\text{--CH}_2\text{--CD}_2 = 4 : 1$ ); das Phenylradikal bevorzugt also die deuterierte Seite des Olefins. Daraus folgt, daß im aktivierten Komplex die Summe der Kohlenstoff - Wasserstoff / Deuterium-Schwingungsfrequenzen größer als im Grundzustand ist, weil während der Reaktion eine „weiche“ C-H-Kippschwingung aus der Ebene heraus am trigonalen



[75] *J. E. Bennett u. A. Thomas*, Vortrag beim Sixth Internat. Symp. on Free Radicals, Cambridge 1963 (Vortrag N).

[76] *J. E. Bennett, B. Mile u. A. Thomas, unveröffentlicht.*

[77] J. Bigeleisen, J. chem. Physics 17, 675 (1949).

1. *Journal of the American Academy of Child and Adolescent Psychiatry* (JACAP) (ISSN 0890-8567)

olefinischen Kohlenstoff in eine „härtere“ Kipp-  
schwingung im tetraedrischen Produktradikal übergeht.  
Aus dem beobachteten Isotopenverhältnis und einer  
vereinfachten Form der Bigeisen-Gleichung [77, 78]  
wurde die Differenz der Frequenzsummen von akti-  
viertem Komplex und Grundzustand zu  $570\text{ cm}^{-1}$  be-  
rechnet. Für eine vollständige Umsetzung von Phenyl  
zu Äthylphenyl wurde eine Änderung der Frequenz-  
summen von  $900\text{ cm}^{-1}$  geschätzt. Der Wert von  
 $570\text{ cm}^{-1}$  beim aktivierte Komplex ist ein deutliches  
Anzeichen dafür, daß der Komplex produktähnlich  
ist, d.h. daß im aktivierte Komplex bereits eine feste  
Bindung zwischen dem Phenylradikal und dem Olefin  
besteht.

Die Vorteile des rotierenden Kryostaten für Untersuchungen  
dieser Art werden hier deutlich: die niedrige Temperatur läßt  
Reaktivitätsunterschiede stärker hervortreten (z.B. sollte der

[78] A. Streitweiser jr., R. H. Jagow u. S. Suzuki, J. Amer. chem. Soc. 80, 2326 (1958).

Isotopieeffekt der betrachteten Reaktion bei  $25^\circ\text{C}$  nur 1,4  
betrugen), und durch die direkte ESR-spektrometrische Be-  
stimmung des Ortes der Radikaladdition werden die Schwie-  
rigkeiten umgangen, die durch Isotopieeffekte während der  
Produktanalyse auftreten könnten.

### 6.2.3. Abstraktionsreaktionen

Die Aktivierungsenergie für die Abspaltung von Was-  
serstoff durch Radikale etwa nach der Gleichung



ist für die meisten Radikale so hoch, daß die Reaktion  
bei  $77^\circ\text{K}$  nicht stattfindet. Ausnahmen bilden Phenyl,  
Cyclopropyl, Vinyl und  $\text{CF}_3$ , die andere Moleküle  
auch bei  $77^\circ\text{K}$  leicht angreifen [58, 76]. Dies zeigt deut-  
lich die größere Reaktionsfähigkeit dieser  $\sigma$ -Radikale.

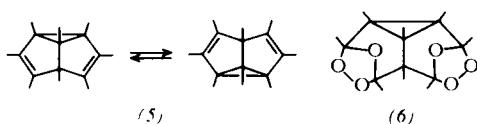
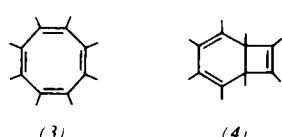
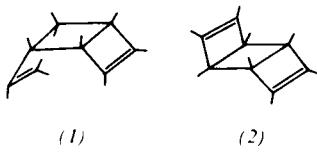
Eingegangen am 7. August 1967 [A 636]  
Übersetzt von Dr. K. W. Böddeker, Karlsruhe

## ZUSCHRIFTEN

### Octamethyl-semibullvalen

Von R. Criegee und R. Askani [\*\*]

Beim Erhitzen jedes der valenzisomeren Kohlenwasserstoffe (1), (2) und (3) in einer 1-proz. Na-Äthylatlösung in Äthanol auf  $240^\circ\text{C}$  entsteht ein Kohlenwasserstoff  $\text{C}_{16}\text{H}_{24}$  vom  $\text{Fp} = 23^\circ\text{C}$ , dem früher<sup>[1]</sup> mit Vorbehalt die Konstitution (4) eines Octamethyl-bicyclo[4.2.0]octatriens zugeschrieben wurde. Diese Konstitution ist unrichtig und durch die des Octame-  
thylsemibullvalens (Octamethyl-tricyclo[3.3.0.0<sup>2,8</sup>]octa-3,6-  
diens) (5) zu ersetzen.

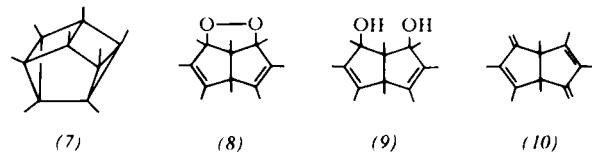


Infolge der extrem schnellen Valenzisomerisierung dieses  
Systems<sup>[2]</sup> ist das NMR-Spektrum bis  $-100^\circ\text{C}$  temperatur-  
unabhängig; es zeigt in Pyridin/CCl<sub>4</sub> (9:1) 3 Singulets bei  
 $\tau = 8,52, 8,58, 9,10$  im Verhältnis 1:2:1. Das UV-Spektrum  
weist kein Maximum, sondern nur eine Schulter bei 240 nm auf, was bei (4) nur mit Zusatzannahmen, bei (5) ohne weiteres verständlich ist. Der neue Kohlenwasserstoff bildet mit  
Tetracyanäthylen und Azodicarbonsäureester andere Addukte  
als (3); aus (3) und (4) müßten aber identische Verbin-  
dungen entstehen. Der neue Kohlenwasserstoff liefert das

kristalline Diozonid (6)<sup>[3]</sup>, das nach dem NMR-Spektrum  
(CCl<sub>4</sub>/CDCl<sub>3</sub>) außer den vier CH<sub>3</sub>-Gruppen an den Ozonid-  
ringen ( $\tau = 8,41$  (s), 8,43 (s)) nur Methylgruppen an gesättigten  
C-Atomen enthält ( $\tau = 8,87$  (s), 8,90 (s)).

Somit kann der Kohlenwasserstoff nur zwei Doppelbindun-  
gen enthalten, muß also tricyclisch sein. Die beiden in (5)  
vorhandenen Doppelbindungen können sich photochemisch  
(1-proz. Ätherlösung, 100-Watt-Niederdrucklampe,  $0^\circ\text{C}$ ,  
12 Std.) aneinander addieren, wobei der gesättigte Kohlen-  
wasserstoff Octamethyl-pentacyclo[3.3.0.0<sup>2,8</sup>]octan (7)  
entsteht (Ausbeute 10–20%,  $\text{Fp} = 92^\circ\text{C}$ , NMR (CCl<sub>4</sub>):  
 $\tau = 8,92$  (s), 9,13 (s), 9,15 (s) im Verhältnis 1:1:2).

Entsprechend der von (4) nach (5) geänderten Formel für  
den Kohlenwasserstoff müssen auch die Strukturen der Fol-  
geprodukte<sup>[1]</sup> geändert werden. So ist das auch im Dunkeln  
entstehende Peroxid vom  $\text{Fp} = 78^\circ\text{C}$  nunmehr als (8), der  
daraus über das Diol (9) oder aus (5) direkt mit Silbernitrat  
gewonnene Kohlenwasserstoff vom  $\text{Fp} = 55^\circ\text{C}$  als (10) zu



formulieren. Entsprechend der unterschiedlichen Symmetrie  
liefern die H-Atome der Brückenkopfmethylgruppen in (8)  
im NMR-Spektrum zwei dicht beieinander liegende Singu-  
lette ( $\tau = 9,03, 9,10$ ), in (10) dagegen nur ein Singulett ( $\tau =$   
8,90).

(5) ist nach dem unsubstituierten Stammkörper<sup>[2]</sup> und einem  
Bis(trifluormethyl)-Derivat<sup>[4]</sup> das dritte Semibullvalen. Im  
Gegensatz zu den beiden anderen entsteht es nicht durch eine  
Photoreaktion und ist relativ leicht in Grammengen zugäng-  
lich. Das vierte Semibullvalen (mit acht Methoxycarbonyl-  
gruppen) wurde von J. C. Kauer und H. E. Simmons<sup>[5]</sup> her-  
gestellt. Ein Azasemibullvalen stellte jüngst L. A. Paquette<sup>[6]</sup>  
dar.

Eingegangen am 11. April 1968 [Z 775a]

[\*\*] Prof. Dr. R. Criegee und Dr. R. Askani  
Institut für Organische Chemie der Universität  
75 Karlsruhe, Richard-Wilstätter-Allee