

tiefsten halbbesetzten π -Bahn. Steigung und Abschnitt sind für die Molekülklasse charakteristisch. Aus (33) folgt, daß alle neutralen odd-AH-Radikale, wie z. B. Triphenylmethyl, den gleichen g -Faktor haben sollten.

A wird positiv, da $|\Delta E_0| < |\Delta E^0|$. Das Modell liefert auch ein positives B , da $\beta_0 < 0$. Folglich sollte R^+ ($m_0 > 0$) einen größeren g -Faktor haben als das korrespondierende R^- ($m_0 < 0$). Dem widersprechen aber die experimentellen Ergebnisse (vgl. Teil II).

STONE³ hat kürzlich in einer halbquantitativen Theorie des g -Faktors von aromatischen Radikalen

gezeigt, daß die m_0 -Abhängigkeit von Δg nicht nur durch den Energieeffekt entsteht, sondern auch durch die explizit eingehenden AO-Koeffizienten c_{or} . Nach der Abschätzung von STONE sollte der Einfluß der AO-Koeffizienten auf die Δg , m_0 -Abhängigkeit stärker sein als der Einfluß der π -Bahnenergie, wodurch $B < 0$ wird.

Die experimentellen Ergebnisse werden im 2. Teil dieser Arbeit mitgeteilt⁵⁵.

⁵⁵ K. MÖBIUS, Z. Naturforschg. **20 a**, 1102 [1965].

Untersuchung von einfachen π -Elektronensystemen mit Hilfe von Elektronenspin-Resonanz und Polarographie*

Teil II. Meßergebnisse und Diskussion

K. MÖBIUS

II. Physikalisches Institut der Freien Universität Berlin **

(Z. Naturforschg. **20 a**, 1102—1116 [1965]; eingegangen am 23. März 1965)

In order to test the results of the MO-theories of HÜCKEL and McLACHLAN, spin densities and energies of unpaired electrons of 10 aromatic hydrocarbon radicals have been measured by EPR and polarography. Eight negative ion radicals have been prepared electrolytically in solvents of high dielectric constant. This technique is found to yield "free" solvated radical ions with spin densities and π -orbital energies not noticeably affected by the medium. By eliminating solvent effects HÜCKEL values of the COULOMB and resonance integrals α_0 and β_0 of the free ions could be measured. They turn out to depend strongly on the sign of the excess charge. The measurements of the splitting constants indicate that the COLPA-BOLTON equation possibly overestimates charge effects on the σ -system at the expense of influences from non-neighbouring $2p_z$ -AO's. In the case of alternant radical ions the HÜCKEL MO's are better than those derived by McLACHLAN's theory, though qualitatively McLACHLAN's theory predicts negative spin densities correctly. The g -factor measurements, which are accurate within 2 ppm, confirm the linear relation between Δg and the HÜCKEL coefficient m_0 of the lowest halfoccupied π -orbital recently deduced by STONE. On the other hand neutral odd-AH-radicals have g -factors about $4 \cdot 10^{-5}$ smaller than the theoretical values for $m_0 = 0$. A linear dependence has been found between Δg and the half-wave potential $U_{1/2}$ which provides the possibility to measure g -factors with an accuracy of about 10 ppm by measuring $U_{1/2}$ -values. This method enables one to measure g -factors even for those AH-radical ions which could not yet be detected by EPR.

1. Zur Herstellung freier Ionen in Lösung

In verdünnten sauerstofffreien Radikallösungen können hauptsächlich noch drei Arten von Umgebungseinflüssen die EPR-Spektren bzw. die Polarogramme verfälschen: 1. Konzentrationseinfluß durch strukturähnliche diamagnetische Moleküle (Elektronenaustausch), 2. Einfluß des Lösungsmittels, 3. Einfluß des Gegenions.

* D 188 (gekürzt, zweite Teilveröffentlichung)

** Diese Arbeit wurde im AEG-Forschungsinstitut Berlin-Reinickendorf durchgeführt.

¹ R. L. WARD u. S. I. WEISSMAN, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 3612 [1954].

Der Elektronenaustausch zwischen dem Radikal- und der nichtionisierten Ausgangssubstanz, die bei der elektrolytischen Erzeugung kurzlebiger Radikale innerhalb des Resonators stets im Überschuß vorhanden ist, bewirkt eine zusätzliche Linienverbreiterung. Durch Begrenzung der Einwaagekonzentration auf $\leq 10^{-4}$ Mol/Liter läßt sich bei kurzlebigen Radikalen die Linienverbreiterung unter 10 mOe herabdrücken¹⁻³.

² R. L. WARD u. S. I. WEISSMAN, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 2086 [1957].

³ P. H. RIEGER, I. BERNAL, W. H. REINMUTH u. G. K. FRAENKEL, J. Amer. Chem. Soc. **85**, 683 [1963].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Sobald durch Sekundärreaktionen die Struktur des Radikations verändert wird, wird der Elektronenaustausch erschwert. Erzeugt man z. B. durch eine Umpoltechnik in der Zelle nacheinander Phenazin(—), Phenazin(2—) und aus dem durch Abspalten von Protonen aus dem Lösungsmittel (Acetonitril) gebildeten Dihydrophenazin das positive Radikation, so zeichnet sich das EPR-Spektrum dieses Ions — bei gleicher Radikalkonzentration — gegenüber dem Phenazin(—)-Spektrum durch extrem schmale Linien aus, obgleich die Ausgangssubstanz Phenazin im Überschuß vorhanden ist.

Die durch Solvation der *unsubstituierten* aromatischen Radikale bewirkten Spindichte-Umverteilungen sind im Gegensatz zu Radikalen mit funktionellen Gruppen⁴⁻⁹ so gering, daß sich die a_r^H selbst bei Zusatz von Protonendonatoren (Wasser, Phenol) zu aprotischen Lösungsmitteln im allgemeinen nur innerhalb der Linienbreite ändern⁹. Da auch die Halbwellenpotentiale vom Lösungsmittel abhängig sind, wurden alle $U_{1/2}$ -Werte im gleichen Lösungsmittel (Acetonitril) gemessen.

Auch der Einfluß des Gegenions auf die gelösten Radikationen ist für substituierte und unsubstituierte Aromaten verschieden¹⁰⁻¹⁵.

Nach HOLJTINK und Mitarbeitern¹¹⁻¹⁵ nimmt in Lösungsmitteln kleiner Dielektrizitätskonstante (DK) [Tetrahydrofuran (THF), DK = 6,0¹⁶, Dimethoxyäthan (DME), DK = 6,0¹⁶] die Solvation der *unsubstituierten* Ionen mit wachsender DK des Lösungsmittels (fallender Temperatur) und abnehmendem Radius der Gegenionen zu, bzw. die Ionenpaarbildung ab. Bei Zimmertemperatur liegen in vielen Lösungsmitteln kleiner DK die chemisch hergestellten Radikationen als Kontakt-Ionenpaare vor. Dadurch beobachtet man eine zusätzliche Alkalimetall-Hyperfeinstruktur¹⁷⁻¹⁹, wenn nicht die Geometrie des Lösungsmittelmoleküls trotz der kleinen DK für eine Solvation besonders günstig ist¹⁸⁻²⁰. Die Ver-

wendung der großen Tetraalkylsalze als Leitsalze wird also in Lösungsmitteln kleiner DK zu erheblichen Verfälschungen führen. In Lösungsmitteln hoher DK dagegen, wie z. B. Acetonitril (CH_3CN , DK = 38¹⁶) und Dimethylformamid (DMF, DK = 38²¹), überwiegt von den beiden den Dissoziationsgrad des Ionenpaares bestimmenden Einflüssen — DK des Lösungsmittels und Größe des Gegenions — der Lösungsmiteleinfluß²². Nach unseren Messungen am negativen Anthracenion, das elektrolitisch in DMF mit den Leitsalzen LiClO_4 , NaClO_4 , KClO_4 , TPAP und TBAP (Tetrabutylammoniumperchlorat) hergestellt wurde, bleiben die Abweichungen der a_r^H infolge der verschiedenen großen Gegenionen innerhalb der Fehlerbreite von $\pm 0,01$ Oe.

Bei den unsubstituierten Kohlenwasserstoffen war innerhalb der Fehlergrenzen von $\pm 0,02$ V keine Abhängigkeit der Halbwellenpotentiale von der Größe der Leitsalzionen festzustellen. Treten infolge von Ionenpaarbildung zeitabhängige Störungen des g -Faktors und der Hfs-Kopplungskonstante im HAMILTON-Operator zusammen auf, so äußert sich das in einer Linienverbreiterung, die proportional zu m_I und m_I^2 ist^{22, 23}, d. h. Hfs-Linien, die symmetrisch zur Spektrenmitte liegen, haben verschiedene Linienbreiten und damit verschiedene Linienamplituden. Die vorliegenden EPR-Spektren haben sich als vollkommen symmetrisch erwiesen. Somit weisen die Meßbefunde der Polarographie und der EPR darauf hin, daß die in aprotischen Lösungsmitteln hoher DK elektrolitisch erzeugten Radikationen als „freie“ solvatisierte Ionen anzusehen sind.

2. Beschreibung der EPR-Spektren

Über EPR-Untersuchungen an chemisch hergestellten Radikationen aromatischer Kohlenwasserstoffe

⁴ J. GENDELL, J. H. FREED u. G. K. FRAENKEL, J. Chem. Phys. **37**, 2832 [1962].

⁵ J. PANNELL, Mol. Phys. **7**, 317 [1964].

⁶ J. PANNELL, Mol. Phys. **7**, 599 [1964].

⁷ G. R. LUCKHURST u. L. E. ORGEL, Mol. Phys. **8**, 117 [1964].

⁸ J. Q. CHAMBERS, T. LAYLOFF u. R. N. ADAMS, J. Phys. Chem. **68**, 661 [1964].

⁹ P. LUDWIG, T. LAYLOFF u. R. N. ADAMS, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 4568 [1964].

¹⁰ T. KITAGAWA, T. LAYLOFF u. R. N. ADAMS, Anal. Chem. **36**, 925 [1964].

¹¹ L. HOLLECK u. D. BECHER, J. Electroanal. Chem. **4**, 321 [1962].

¹² M. E. PEOVER u. J. D. DAVIES, J. Electroanal. Chem. **6**, 46 [1963].

¹³ A. C. ATEN, J. DIELEMAN u. G. J. HOLJTINK, Discussions Faraday Soc. **29**, 182 [1960].

¹⁴ J. DIELEMAN, Dissertation, Vrije Universiteit te Amsterdam 1962.

¹⁵ K. H. J. BUSCHOW, Dissertation, Vrije Universiteit te Amsterdam 1963.

¹⁶ J. L. DOWN, J. LEWIS, B. MOORE u. G. WILKINSON, J. Chem. Soc., Lond. **1959**, 3767.

¹⁷ E. KÖNIG u. H. FISCHER, Z. Naturforsch. **17 a**, 1063 [1962].

¹⁸ N. M. ATHERTON u. S. I. WEISSMAN, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 1330 [1961].

¹⁹ H. NISHIGUCHI, Y. NAKAI, K. NAKAMURA, K. ISHIZU, Y. DEGUCHI u. H. TAKAKI, J. Chem. Phys. **40**, 241 [1964].

²⁰ E. DE BOER u. E. L. MACKOR, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 1513 [1964].

²¹ G. R. LEADER u. J. F. GORMLEY, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 5732 [1951].

²² A. H. REDDOCH, J. Chem. Phys. **41**, 444 [1964].

²³ D. KIVELSON, J. Chem. Phys. **33**, 1094 [1960].

haben bereits mehrere Autoren berichtet^{18, 19, 24-31}. In den folgenden Abbildungen 1 a bis 1 k sind die EPR-Spektren von Biphenyl(-), Naphthalin(-), Anthracen(+) und (-), Phenanthren(-), Tetracen(+) und (-), Perylen(+) und (-), Pyren(-) und Pentacen(-) wiedergegeben. Alle negativen Radikationen wurden elektrolytisch, alle positiven Radikationen in konz. H₂SO₄ hergestellt und bei Zimmertemperatur vermessen. Die Einwaagekonzentration betrug ca. 10⁻⁴ Mol/Liter. Wegen ihrer Symmetrie sind von den Spektren, deren Zentrallinie gut getrennt von den anderen Linien ist, nur Halbspektren abgebildet. Unter jedes Spektrum ist die theoretische Rekonstruktion aus den Aufspaltungskonstanten gezeichnet. Die Zuordnung der a_r^H zu den einzelnen Positionen r im Radikal erfolgte über die Ergebnisse der HMO-Theorie.

In Abb. 1 f fallen die experimentellen Linienamplituden des Tetracen(+)-Spektrums wegen der linear von m_l^2 abhängigen Linienverbreiterung durch restliche anisotrope Hfs-Aufspaltungen zum Spektrumsrand hin zu klein aus^{23, 27}. Die Hfs-Linien der negativen Radikationen von Phenanthren, Perylen und Pentacen (Abb. 1 e, 1 i, 1 k) konnten nicht voll aufgelöst werden. In den abgebildeten theoretischen Rekonstruktionen wurden nur die Schwerpunktslinien eingezeichnet, die durch sukzessive Berechnung der Schwerpunkte zweier benachbarter Einzellinien gewonnen wurden, deren Abstand $H_i - H_{i-1}$ kleiner als die Linienbreite ΔH ist. Die resultierenden Intensitäten der Schwerpunktslinien wurden nach

$$\bar{J}_i = \frac{J_i + J_{i-1}}{1 + [(H_i - H_{i-1})/\Delta H]^2} \quad (1)$$

berechnet. Der durch Benutzung dieser Gleichung entstehende Fehler der Intensitäten liegt unter 5%, solange $(H_i - H_{i-1})/\Delta H < 0,5$ und $0,1 \leq J_i/J_{i-1} \leq 10$ sind. Beim Anthracen(-) und Perylen(-) konnte die Einzellinienbreite um etwa den Faktor 2 verringert werden, wenn DMF an Stelle von Acetonitril als Lösungsmittel verwendet wurde. In vielen Fällen ließ sich durch Wahl von Phasenwinkeln $0 < \varphi < 90^\circ$ zwischen der Modulationsspannung und der Steuerspannung des phasenempfindlichen Gleichrichters ΔH unter die Grenze von 90 mOe drücken, die durch die 125 kHz-Feldmodulation gegeben ist²⁷.

3. Aufspaltungskonstanten und Spindichten

Nach McCONNELL und CHESTNUT³² gilt für neutrale aromatische Kohlenwasserstoffe folgende Beziehung

$$a_r^H = Q_0 \cdot \varrho_r \quad (2)$$

zwischen der isotropen Protonen-Aufspaltungskonstante und der π -Spindichte am zugehörigen C-Atom³³. Der für ein neutrales C-H-Fragment berechnete σ - π -Kopplungsparameter Q_0 hat den Wert 28 Oe³⁵. Die Gesamtaufspaltung der EPR-Spektren aromatischer Radikale sollte wegen $\sum_r \varrho_r = 1$ bei diesem Wert liegen; größere Abweichungen deuten auf negative Spindichten.

Für Radikationen muß die einfache Beziehung (2) modifiziert werden, da der σ - π -Parameter von der Überschußladung ε_r am r -ten C-Atom abhängig wird. Kennzeichnet ϱ_0 die π -Spindichte und ε_0 die π -Überschußladung am C-Atom, das das H-Atom trägt, so ist nach COLPA und BOLTON³⁶ die σ -Spindichte ϱ_H gegeben durch

$$\varrho_H = A \varrho_0 + B \varrho_0^2 + C \varrho_0 \varepsilon_0 + \varrho_0 \sum_{R \neq 0} D_R \varepsilon_R, \quad (3)$$

worin A , B , C und D_R Konstanten bedeuten und der Index R alle übrigen C-Atome kennzeichnet. Die Koeffizienten D_R beschreiben die Ladungseffekte durch die dem C-H-Fragment benachbarten C-Atome. COLPA und BOLTON vernachlässigten die B - und D -Glieder, so daß

$$a_r^H = (Q_0 + K \varepsilon_r) \varrho_r \equiv Q_r \cdot \varrho_r; \quad (4)$$

empirisch fanden sie $Q_0 = 31,2$ Oe, $K = 17$ Oe.

Die Gesamtaufspaltungen sind für R^+ systematisch größer als für R^- . Geht man von der Gültigkeit des „pairing theorem“ im π -System und der COLPA-BOLTON-Beziehung^{37a} aus, die in der HMO-Näherung wegen $|\varepsilon_{HCC}| = \varrho_{HCC}$ die Form

$$a_{HCC} = (Q_0 \pm K \varrho_{HCC}) \varrho_{HCC} \quad (5)$$

annimmt, so berechnen sich aus den 35 Aufspaltungskonstanten der Tab. 1^{37b} und den HÜCKEL-

²⁴ A. CARRINGTON u. J. DOS SANTOS-VEIGA, Mol. Phys., **5**, 21 [1961].

²⁵ K. MARKAU u. W. MAIER, Z. Naturforschg. **16 a**, 636 [1961].

²⁶ J. TOWNSEND u. S. I. WEISSMAN, J. Chem. Phys. **32**, 309 [1960].

²⁷ J. S. HYDE u. H. W. BROWN, J. Chem. Phys. **37**, 368 [1962].

²⁸ G. J. HOIJTINK, J. TOWNSEND u. S. I. WEISSMAN, J. Chem. Phys. **34**, 507 [1961].

²⁹ H. W. BROWN u. R. C. JONES, J. Chem. Phys. **36**, 2809 [1962].

³⁰ H. W. BROWN u. R. C. JONES, J. Chem. Phys. **37**, 1571 [1962].

³¹ s. auch Literaturangaben in Teil I: K. MÖBIUS, Z. Naturforschg. **20 a**, 1193 [1965].

³² H. M. McCONNELL u. D. B. CHESTNUT, J. Chem. **28**, 107 [1958].

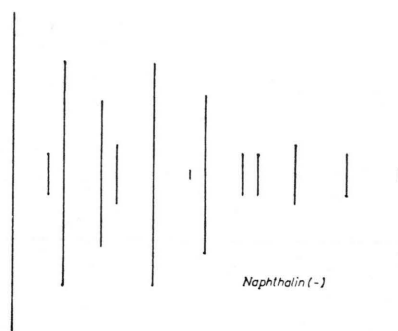
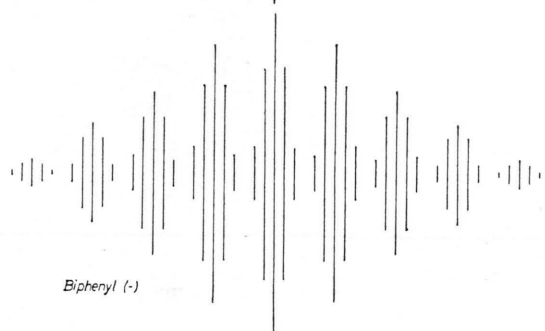
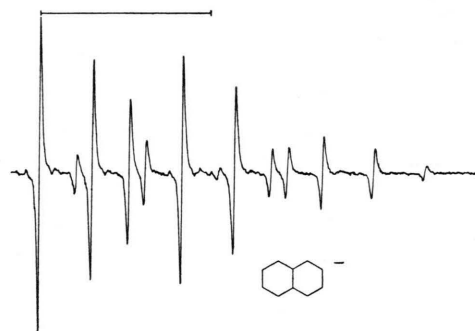
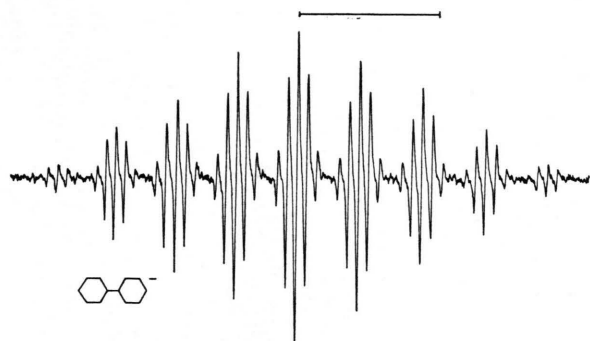
³³ Die Theorie ergibt ein $Q_0 < 0$, so daß für positive Spindichten $a_r^H < 0$ ist. Da aber die Analyse von Hfs-Spektren nur die Beträge der a_r^H liefert, wird das negative Vorzeichen von Q_0 im folgenden unterdrückt. Es wurde nicht versucht, die Vorzeichen von a_r^H aus Linienbreitenvariationen zu gewinnen³⁴.

³⁴ E. DE BOER u. L. L. MACKOR, J. Chem. Phys. **38**, 1450 [1963].

³⁵ H. S. JARRETT, J. Chem. Phys. **25**, 1289 [1956].

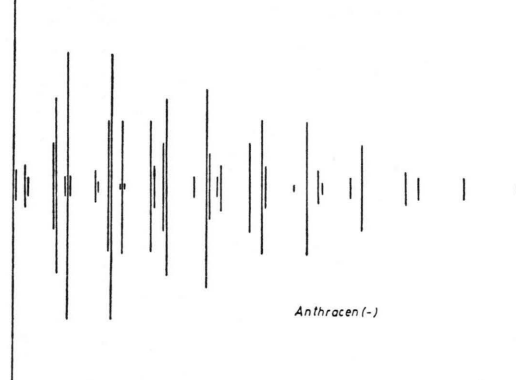
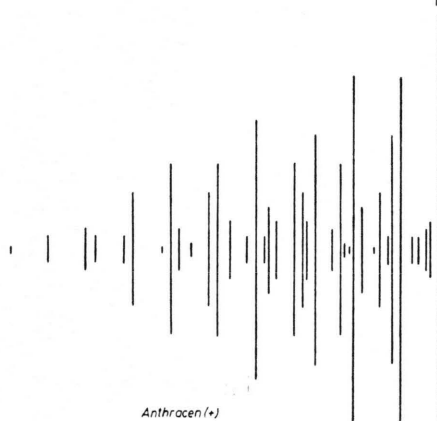
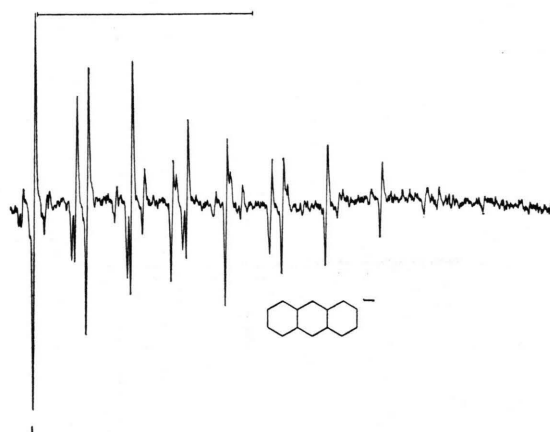
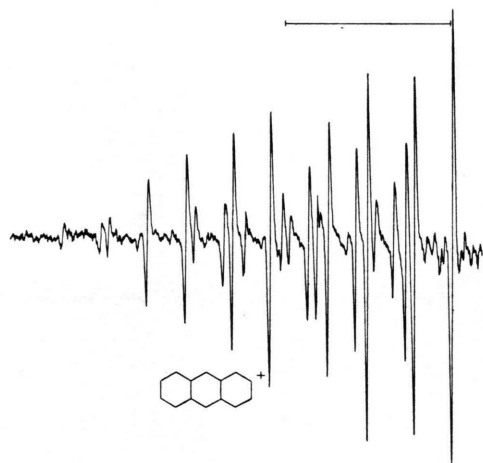
³⁶ J. P. COLPA u. J. R. BOLTON, Mol. Phys. **6**, 273 [1963].

^{37a} J. R. BOLTON, vorgetragen auf der EUCEM EPR-Tagung in Cirencester 1965. J. Chem. Phys. **43**, 309 [1965].



1 a

1 b

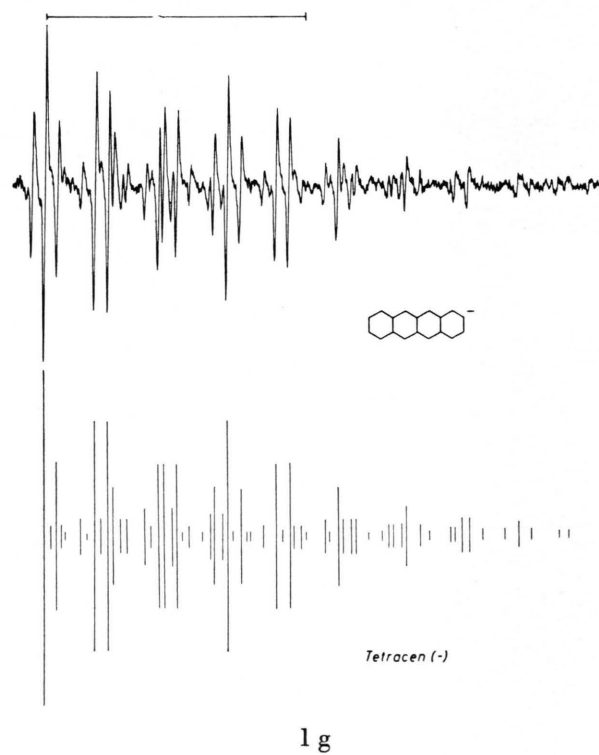
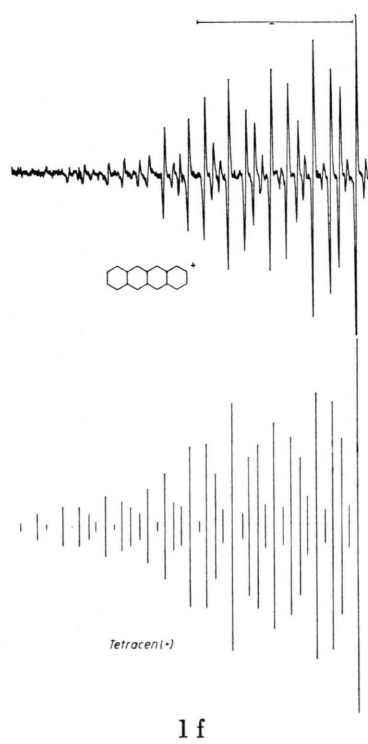
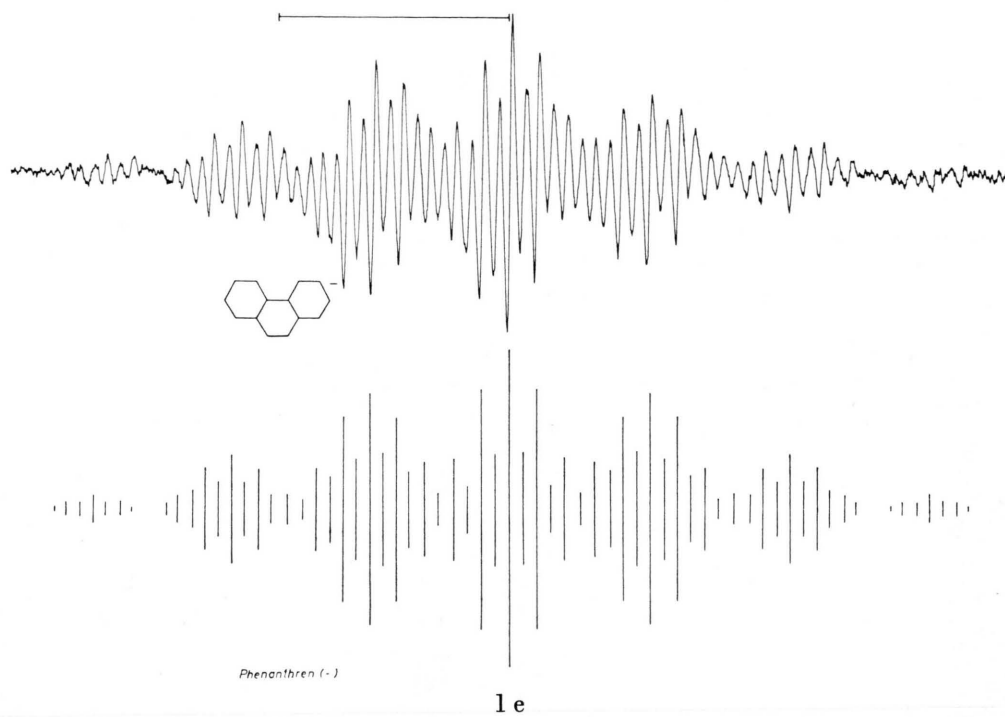


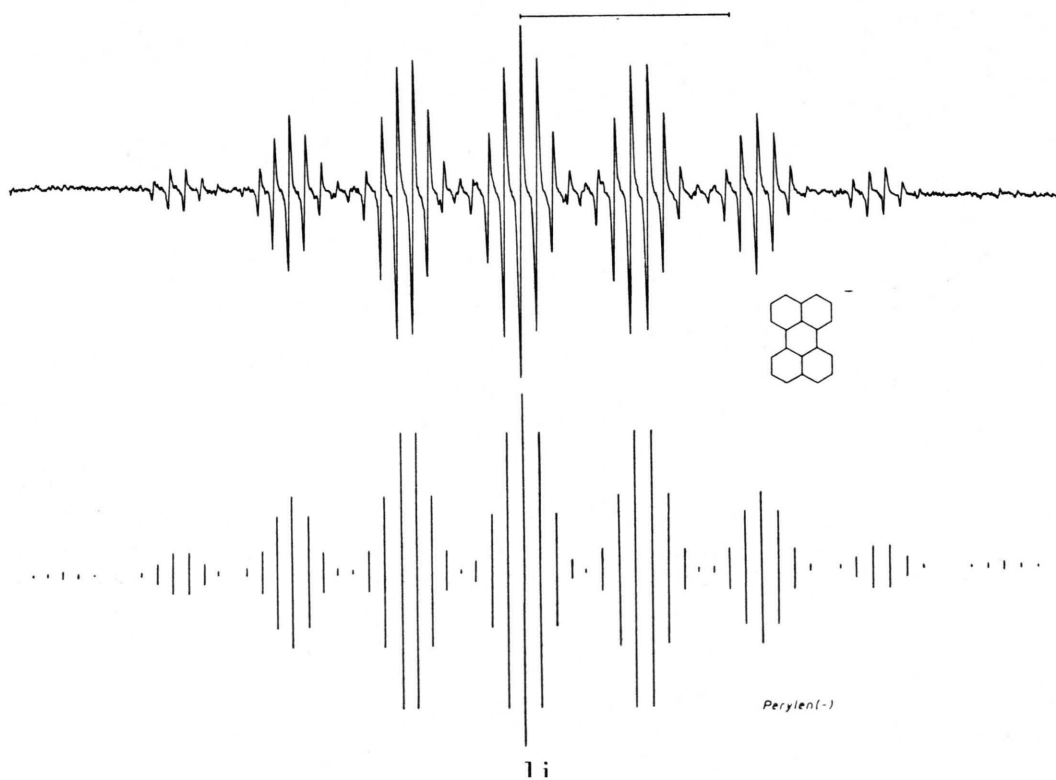
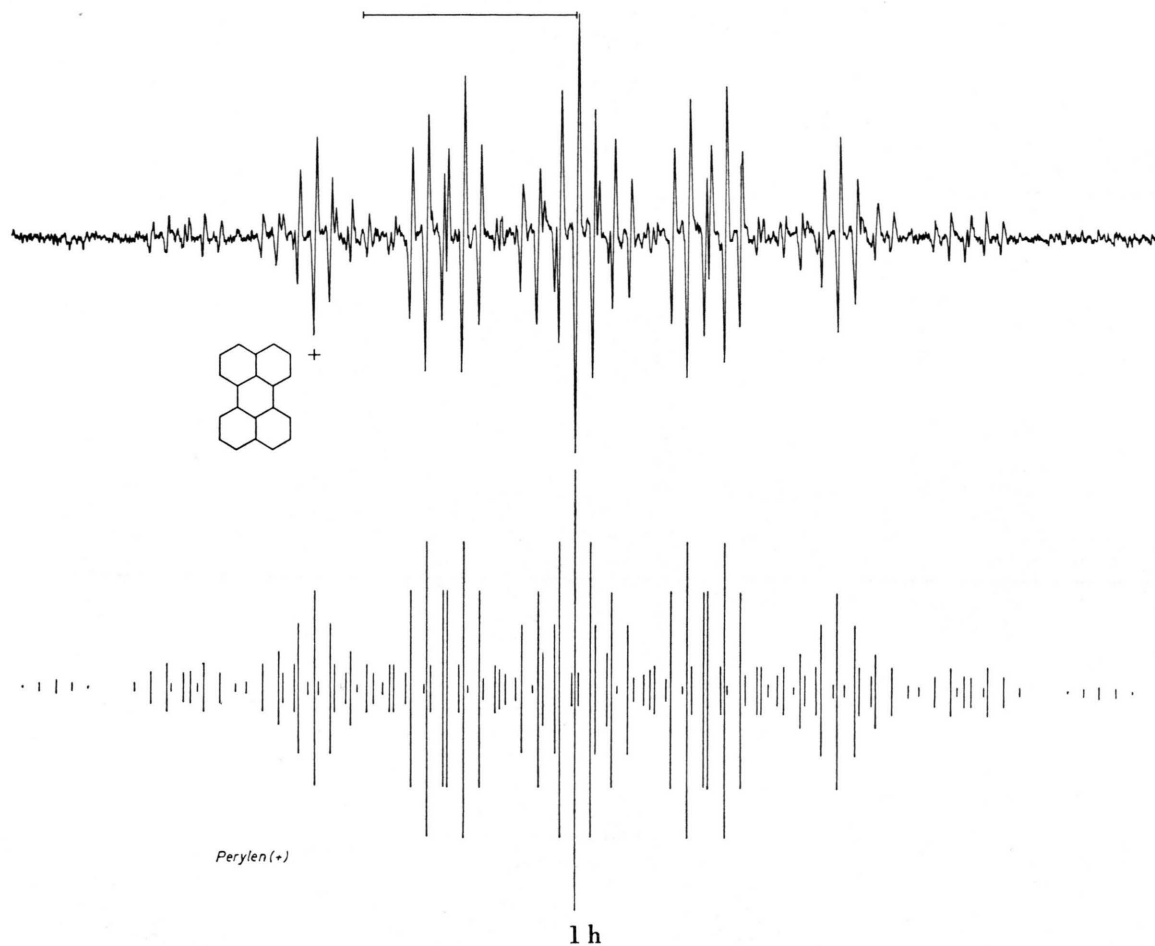
Anthracen(•⁺)

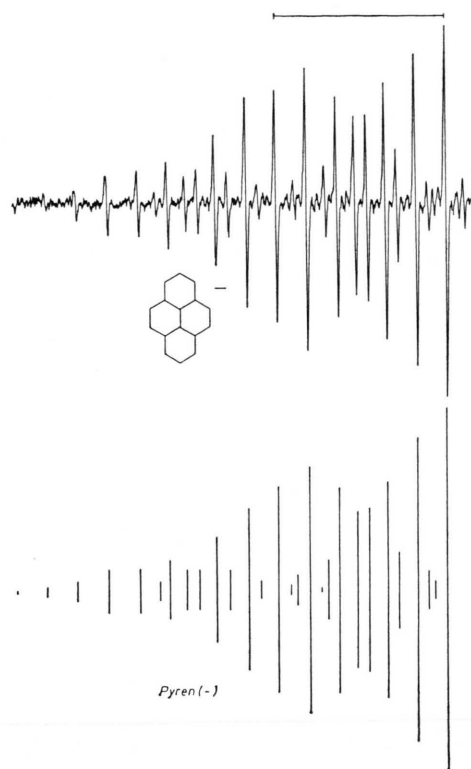
Anthracen(•⁻)

1 c

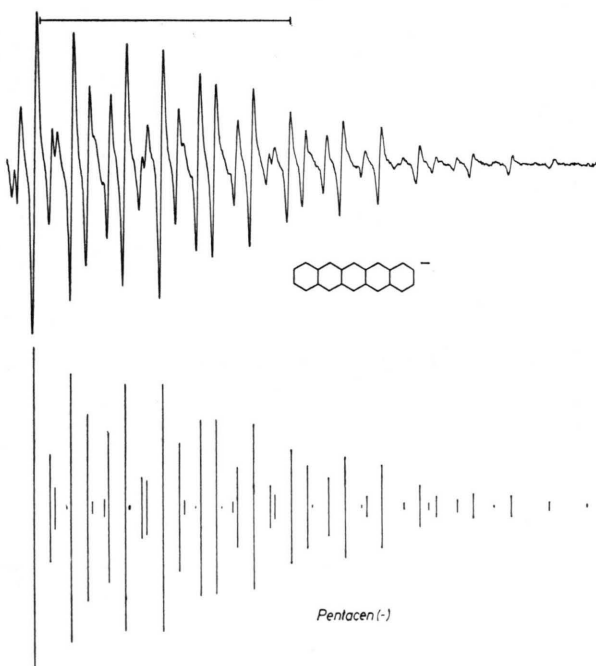
1 d







1 j



1 k

Abb. 1 a–1 k. EPR-Spektren und theoretische Rekonstruktionen. (Die eingezeichneten Feldmaßstäbe bezeichnen jeweils 6 Oe.)

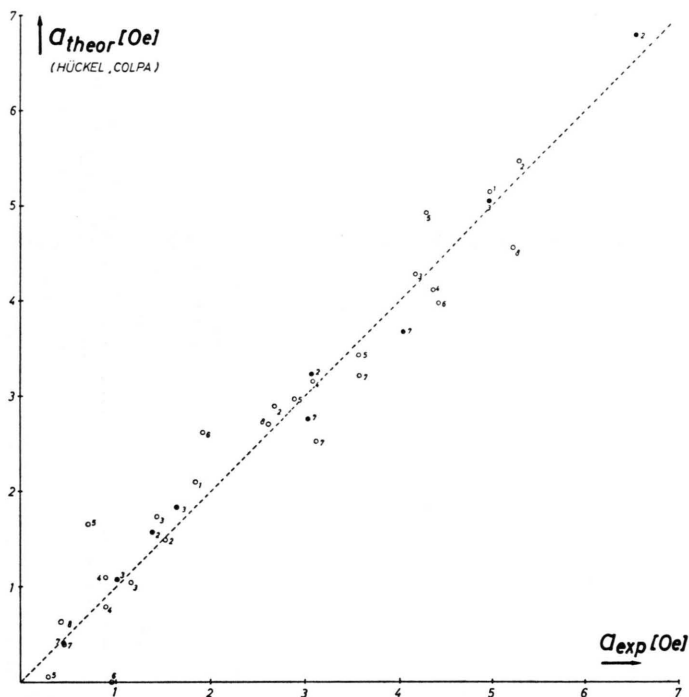


Abb. 2. Experimentelle und theoretische Aufspaltungskonstanten in der HÜCKEL-COLPA-BOLTON-Näherung (Numerierung nach Tab. 1).

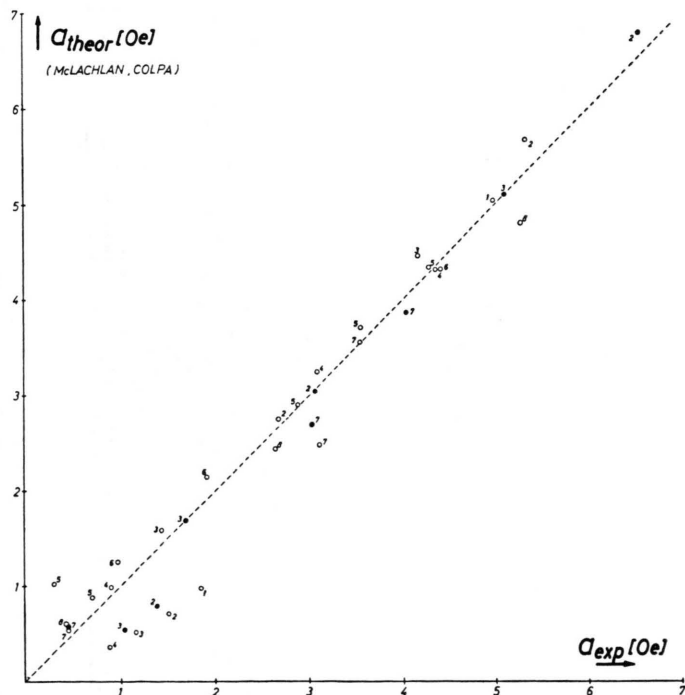


Abb. 3. Experimentelle und theoretische Aufspaltungskonstanten in der McLACHLAN-COLPA-BOLTON-Näherung.

schen Spindichten³⁸ nach der Methode der kleinsten Quadrate:

$$Q_0 = (31,7 \pm 0,7) \text{ Oe}; \quad K = (18 \pm 4) \text{ Oe} \quad (\text{HÜCKEL}). \quad (6)$$

Mit den Spindichten und Überschußladungen der McLACHLANSchen SCF-Näherung³⁹ werden

$$Q_0 = (24,4 \pm 0,6) \text{ Oe}; \quad K = (17 \pm 5) \text{ Oe} \quad (\text{McLACHLAN}). \quad (7)$$

In Tab. 1 sind die experimentellen a_r^H und die mit den Konstanten (6) und (7) berechneten theoretischen a_r^H aufgeführt und in Abb. 2 und 3 gegeneinander aufgetragen. Im Bereich $1 \leq a \leq 2$ Oe verschlechtert die McLACHLANSche Näherung die HMO's, bei denen die elektronischen Wechselwirkungen offenbar zum Teil durch die über das Molekül gemittelten COULOMB- und Bindungsintegrale erfaßt werden. Naturgemäß ist die SCF-Näherung beim Pyren-Radikalion (Nr. 6), bei dem große negative Spindichten auftreten, der HMO-Näherung überlegen. Als ein quantitatives Gütemaß für die einzelnen MO-Verfahren kann die mittlere quadratische Abweichung der gemessenen von den theoretischen Aufspaltungskonstanten

$$m = ([v v] / (n - k))^{1/2} \quad (8)$$

herangezogen werden (n Anzahl der Messungen, k Zahl der passend zu bestimmenden Parameter, $[v v] = (a_{\text{theor}} - a_{\text{exp}})^2$). In den HÜCKEL-COLPA-BOLTON- bzw. McLACHLAN-COLPA-BOLTON-Näherungen ergeben sich

$$m_{\text{HCC}} = 0,39 \text{ Oe}; \quad m_{\text{McL}} = 0,38 \text{ Oe}. \quad (9)$$

Daß die Berücksichtigung des Einflusses der Überschußladung auf Q die konventionelle Beziehung (2) verbessert, folgt aus den m -Werten bei konstantem Q_0

$$a_{\text{HCC}} = (30 \pm 1) \text{ Oe}; \quad m_{\text{HCC}} = 0,44 \text{ Oe}; \quad (10)$$

$$a_{\text{McL}} = (23 \pm 1) \text{ Oe}; \quad m_{\text{McL}} = 0,43 \text{ Oe}. \quad (11)$$

Weiterhin wurde der Einfluß der Überschußladung ε_{-1} und ε_{+1} an den dem r -ten C-H-Fragment benachbarten C-Atomen auf die a_r^H untersucht. COLPA und BOLTON haben in (3) alle D -Glieder vernachlässigt,

ohne eine Abschätzung ihrer Größe anzugeben (das $B Q_0^2$ -Glieder schätzen sie auf maximal 1% des $A Q_0$ -Gliederes ab). Unter der wegen der konstanten Bindungslängen in aromatischen Kohlenwasserstoffen sicher gerechtfertigten Annahme $D_{-1} = D_{+1}$ wird

$$a_r^H = \{Q_0 + K \varepsilon_r + L(\varepsilon_{-1} + \varepsilon_{+1})\} Q_r, \quad (12)$$

wobei die Konstante $L < K$ sein sollte, da der Effekt durch benachbarte Überschußladungen im Mittel kleiner sein muß als der Einfluß der Ladung am betrachteten C-H-Fragment. In der HMO-Näherung werden

$$Q_0 = 32,2 \text{ Oe}; \quad K = 13 \text{ Oe}; \quad L = 23 \text{ Oe}. \quad (13)$$

Wenn auch die mittlere Abweichung — infolge des zusätzlichen Anpassungsparameters — mit $m = 0,37$ Oe geringfügig verringert wird, bleibt das Ergebnis aus physikalischen Gründen sinnlos, da $L > K$ wird.

Dieses Ergebnis läßt sich dahingehend interpretieren, daß COLPA und BOLTON den Effekt der Überschußladungen auf die Aufspaltungskonstanten überbewertet haben. Tatsächlich schlugen GIACOMETTI und Mitarbeiter^{40a} kürzlich einen neuen Zusammenhang zwischen a_r^H und den AO-Koeffizienten vor, der zwar analog zu (4) zwei Anpassungsparameter Q_0' und K' enthält, jedoch keinen Ladungseffekt auf das σ -System, sondern den Einfluß der nicht-benachbarten $2p_z$ -AO's berücksichtigt:

$$a_r^H = Q_0' c_{or}^2 + K' \sum_s^{\text{ben}} c_{or} c_{os}. \quad (14)$$

(Die Summation erstreckt sich nur über die dem r -ten C-Atom benachbarten AO's.) Die partielle Bindungsordnung $c_{or} c_{os}$ ist für korrespondierende Radikationen der AH's betragsmäßig gleich, für R^+ ist $c_{or} c_{os}$ positiv, für R^- negativ. Somit gibt (14) die im allgemeinen gemachte Beobachtung $a_r^+ > a_r^-$ wieder; dennoch ist (14) in einem entscheidenden Punkt der COLPA-BOLTON-Beziehung unterlegen:

Auf Grund des HÜCKELschen Eigenwertproblems gilt

$$\sum_s^{\text{ben}} c_{or} c_{os} = m_0 c_{or}^2, \quad (15)$$

^{37b} Der Fehler der a_r^H beträgt $\pm 0,01$ Oe (nur beim Phenanthren mit $\Delta H = 150$ mOe beträgt er $\pm 0,02$ Oe. Die negativen Radikationen von 1, 3, 6 und 8 wurden in CH_3CN , die von 2, 4, 5 und 7 in DMF hergestellt).

³⁸ N. S. HAM u. K. RUEDENBERG, J. Chem. Phys. **29**, 1199 [1958].

³⁹ T. C. SAYETTA u. J. D. MEMORY, J. Chem. Phys. **40**, 2748 [1964].

^{40a} G. GIACOMETTI, P. L. NORDIO u. M. V. PAVAN, Theoret. Chim. Acta **1**, 404 [1963].

Nr.	Molekül	Ion	Pos.	HÜCKEL $q = \varepsilon $	McLACHLAN		$a_{\text{HUC}} =$ $(31,7 \pm 18 \varrho) \varrho$ Oe	$a_{\text{McL}} =$ $(24,4 + 17 \varepsilon) \varrho$ Oe	a_{exp} Oe
					ϱ	ε			
1	Naphthalin	(-)	α β	0,181 0,069	0,228 0,043	- 0,134 - 0,095	5,15 2,10	5,05 0,98	4,97 1,84
2	Anthracen	(+) α β γ		0,193 0,097 0,048	0,257 0,119 0,031	0,130 0,075 0,065	6,80 3,23 1,57	6,83 3,05 0,79	6,55 3,07 1,38
				0,193 0,097 0,048	0,257 0,119 0,031	- 0,130 - 0,075 - 0,065	5,46 2,90 1,49	5,71 2,75 0,72	5,30 2,68 1,52
		(-) α β γ		0,147 0,056 0,034	0,196 0,067 0,022	0,099 0,046 0,046	5,05 1,84 1,08	5,11 1,69 0,55	4,97 1,65 1,01
3	Tetracen	(+) α β γ		0,147 0,056 0,034	0,196 0,067 0,022	0,099 0,046 0,046	5,05 1,84 1,08	5,11 1,69 0,55	4,97 1,65 1,01
				0,147 0,056 0,034	0,196 0,067 0,022	- 0,099 - 0,046 - 0,046	4,28 1,72 1,05	4,46 1,58 0,52	4,16 1,43 1,16
		(-) α β γ δ		0,141 0,106 0,035 0,025	0,189 0,140 0,041 0,015	- 0,093 - 0,072 - 0,030 - 0,033	4,12 3,16 1,10 0,79	4,32 3,25 0,98 0,36	4,35 3,08 0,89 0,89
5	Phenanthren	(-) α β γ δ ϑ		0,172 0,116 0,002 0,099 0,054	0,198 0,160 - 0,043 0,125 0,038	- 0,147 - 0,072 - 0,047 - 0,073 - 0,071	4,93 3,43 0,06 2,97 1,66	4,34 3,71 1,02 2,90 0,88	4,28 3,56 0,30 2,88 0,70
6	Pyren	(-) α β γ		0,087 0,136 0,000	0,093 0,188 - 0,053	- 0,082 - 0,084 - 0,053	2,62 3,98 0,00	2,14 4,32 1,25	1,93 4,45 0,97
7	Perylen	(+) α β γ		0,108 0,013 0,083	0,152 0,023 0,106	0,064 0,049 0,061	3,62 0,42 2,76	3,87 0,58 2,70	4,04 0,45 3,03
		(-) α β γ		0,108 0,013 0,083	0,152 0,023 0,106	- 0,064 - 0,049 - 0,061	3,21 0,41 2,52	3,55 0,54 2,48	3,57 0,45 3,11
8	Biphenyl	(-) α β γ		0,090 0,020 0,158	0,106 - 0,026 0,212	- 0,074 - 0,065 - 0,105	2,71 0,63 4,56	2,45 0,61 4,80	2,63 0,43 5,26

Tab. 1. Spindichten, Überschußladungen und Aufspaltungskonstanten.

Damit wird (14)

$$a_r^{\text{H}} = (Q_0' + K' m_0) \varrho_r \equiv Q^0 \varrho_r, \quad (16)$$

d. h. im Gegensatz zu (4) ist in HÜCKELscher Näherung der korrigierte σ - π -Parameter Q^0 unabhängig von der Position r des C-H-Fragments im Molekül. Die EPR-Spektren von R^+ und R^- unterscheiden sich aber nicht nur in der Größe der Gesamtaufspaltung und in ihrem Feldmaßstab, sondern auch in den relativen Lagen der Einzellinien zueinander, was nur durch ein positionsabhängiges Q_r erfaßt

werden kann. Vermutlich müssen sowohl die Effekte durch Überschußladungen als auch durch nicht-benachbarte Atombahnen berücksichtigt werden.

Der Näherungscharakter der MO-Theorien ist der Grund, warum sich die Q_0 -Werte in (6) und (7) so stark unterscheiden. Q_0 hat aber die Bedeutung eines σ - π -Parameters der neutralen Kohlenwasserstoff-Radikale, dessen Größe unabhängig von jeder Spindichte-Theorie sein sollte. Für einen direkten Spindichtevergleich muß man bei Radikationen von einem mittleren Q -Faktor \bar{Q} ausgehen, der für R^+

und R^- gilt und experimentell ohne Verwendung theoretischer Q_r und ε_r zu ermitteln ist. Aus (4) bzw. (14) folgt

$$\bar{Q} = \frac{1}{2} (Q_r^+ + Q_r^-) \quad (17)$$

$$\text{und} \quad Q_r = (a_r^+ + a_r^-) / (2 \bar{Q}). \quad (18)$$

Der Index r kennzeichnet jetzt alle C-Atome, an denen H-Atome gebunden sind. Im Gegensatz zu den Q_r^+ und Q_r^- ist \bar{Q} nicht mehr positionsabhängig. Der einfachste aromatische Kohlenwasserstoff, von dem R^+ und R^- mit der EPR untersucht werden konnte, ist das Anthracen. Obgleich beim Anthracen an vier C-Atomen keine H-Atome gebunden sind, bleibt der Fehler eines aus den Gesamtaufspaltungen G und der Normierungsbedingung bestimmten \bar{Q} -Faktors gering, da nach allen bekannten Spindichte-Theorien die Spindichten an den vier Verzweigungsstellen (Position 11 in der üblichen Bezeichnung) sehr klein sind. \bar{Q} ist nunmehr aus $\bar{Q} \approx G / \sum_r |Q_r|$ zu berechnen (summiert wird nur über die Spindichten an C-H-Fragmenten). In Tab. 2 sind die Spindichten und $\sum_r |Q_r|$ -Werte von

HÜCKEL und McLACHLAN sowie die neuesten Ergebnisse von SNYDER und AMOS eingetragen, die aus

Pos.	HÜCKEL	McLACHLAN	SNYDER, AMOS
11	0,008	-0,028	-0,014
α	0,193	0,257	0,260
β	0,097	0,119	0,105
γ	0,048	0,031	0,028
$\sum_r Q_r $	0,966	1,114	1,052

Tab. 2. Spindichten im Anthracen-Radikalion.

einer vollständigen SCF-Rechnung (mit nachträglicher Annihilation der Quartett-Zustände) gewonnen wurden ^{40b}, ^{40c}. Mit dem experimentellen Wert $\bar{G} = 29,16$ Oe und dem aus den drei theoretischen Ergebnissen gemittelten Wert $\sum_r |Q_r| = 1,044$ wird

$$\bar{Q} = (28 \pm 2) \text{ Oe.} \quad (19)$$

Der angegebene Fehler ergibt sich aus der mittleren Abweichung der drei theoretischen $\sum_r |Q_r|$ -Werte von $\sum_r |Q_r| = 1$. Dieser \bar{Q} -Faktor stimmt gut mit dem kürzlich von BOLTON und FRAENKEL ^{40b} aus C¹³-Aufspaltungen von Anthracen ermittelten Wert 27 Oe überein.

Für Anthracen, Tetracen und Perylen, deren R^+ und R^- spektroskopiert werden konnten, sind in Tab. 3 die nach (18) und (19) berechneten experi-

Molekül	Spindichten	Exp.	HÜCKEL	McLACHLAN
Anthracen	Q_α	0,212	0,193	0,257
	Q_β	0,103	0,097	0,119
	Q_γ	0,052	0,048	0,031
	Q_{11}	-0,011	0,008	-0,028
Tetracen	Q_α	0,163	0,147	0,196
	Q_β	0,055	0,056	0,067
	Q_γ	0,039	0,034	0,022
	$Q_{13} + 2 Q_{14}$	-0,014	0,026	-0,070
Perylen	Q_α	0,136	0,108	0,152
	Q_β	0,016	0,013	0,023
	Q_γ	0,110	0,083	0,106
	$Q_{13} + Q_{14}$	-0,012	0,046	-0,031

Tab. 3. Spindichtenvergleich (Q_{exp} nach (18) und $\bar{Q} = 28$ Oe).

mentellen Spindichten den theoretischen Spindichten von HÜCKEL und McLACHLAN gegenübergestellt. Für Anthracen kann über $\sum_r Q_r = 1$ auch an der protonenfreien Position 11 die experimentelle Spindichte angegeben werden. Tetracen und Perylen enthalten je zwei Gruppen von C-Atomen, die keine H-Atome tragen, so daß über die Normierungsbedingung nur die experimentellen Werte $Q_{13} + 2 Q_{14}$ bzw. $Q_{13} + Q_{14}$ bestimmt werden können ⁴¹.

An allen Positionen, an denen negative Spindichten auftreten, gibt die McLACHLANSche MO-Theorie die Spindichten qualitativ richtig wieder, wenn auch die quantitative Übereinstimmung nicht sehr gut ist. Sieht man von diesen Positionen ab, so folgt aus dem Spindichtenvergleich, daß die HMO's besser sind als die McLACHLANSchen, denn für die α -, β - und γ -Positionen werden die mittleren quadratischen Abweichungen

^{40b} J. R. BOLTON u. G. K. FRAENKEL, J. Chem. Phys. **40**, 3307 [1964].

^{40c} L. C. SNYDER u. T. AMOS, J. Chem. Phys. **42**, 3670 [1965].

⁴¹ Im Tetracen wird die Position 13 von den beiden C-Atomen der Molekülmitte eingenommen, Position 14 kennzeichnet die restlichen vier Verzweigungsstellen. Im Perylen nehmen die vier C-Atome auf der Symmetrieachse die Position 13 ein, die vier mittleren C-Atome werden durch die Nummer 14 bezeichnet.

$$\begin{aligned} m_{\text{HCC}} &= 0,016 \cdot \bar{Q} = 0,45 \text{ Oe;} \\ m_{\text{McL}} &= 0,022 \cdot \bar{Q} = 0,62 \text{ Oe,} \end{aligned} \quad (20)$$

wobei die HÜCKELschen Spindichten systematisch zu klein ausfallen.

Wird in Gl. (4) Q_0 als σ - π -Parameter neutraler C-H-Radikale mit $Q_0 = 28 \text{ Oe}$ vorgegeben, so folgt $a_{\text{HCC}} = (28 \pm 7 \cdot \varrho_{\text{HCC}}) \cdot \varrho_{\text{HCC}}$; $m_{\text{HCC}} = 0,50 \text{ Oe}$. (21)

d. h. die mittlere quadratische Abweichung ist größer als für freie Anpassungsparameter Q_0 und K oder als für einen konstant angenommenen Q -Faktor.

Nach (4) bzw. (14) sollten für R^+ alle Aufspaltungskonstanten größer sein als für R^- . Wenn diese Forderung auch für die großen a_r^{H} erfüllt ist, so wird doch für Anthracen, Tetracen und Perylen an den γ -Positionen $a_r^+ < a_r^-$ gemessen (vgl. Tab. 1). Eine mögliche Erklärung für diese Diskrepanz wird durch die SCF-Rechnungen von AMOS^{42a} angedeutet, wonach im R^+ von AH's auch negative Über-schußladungen auftreten können. Dann wird in

$$a_r^+ = a_r^- + 2 \varrho_r \{ K |\varepsilon_r| + L (|\varepsilon_{-1}| + |\varepsilon_{+1}|) \} \quad (22)$$

das K -oder L -Glied negativ, wodurch $a_r^+ < a_r^-$ werden kann.

4. Halbwellenpotentiale und π -Bahnenergien

Nach HOJTINK und VAN SCHOOTEN^{42b} ist das charakteristische Halbwellenpotential $U_{1/2}$ für eine in Lösung bei konstanter Temperatur und Entropie ablaufende reversible Einelektronen-Übertragungsreaktion mit der Elektronenaffinität EA bzw. Ioni-

sierungsenergie I verknüpft durch

$$e U_{1/2}^{\text{red}} = EA + (F_{\text{el}})_{\text{met}} + \Delta F_{\text{solv}} - \frac{RT}{2L} \ln \frac{D_R}{D_R}, \quad (23)$$

(23) gilt analog auch für den Fall der Oxydation von R zu R^+ .

Hierin bedeuten $(F_{\text{el}})_{\text{met}}$ die freie Energie eines Elektrons im Metall, die innerhalb einer Meßreihe mit gleichbleibendem Arbeitselektroden-Material konstant ist, ΔF_{solv} den Unterschied der Solvatationsenergien für R und R^+ , L die LOSCHMIDT-Zahl.

Nimmt man ΔF_{solv} innerhalb der Molekülklasse als konstant an, so läßt sich versuchsweise schreiben:

$$e U_{1/2}^{\text{red}} = EA + c'_{\text{red}}, \quad (24)$$

$$e U_{1/2}^{\text{ox}} = I + c'_{\text{ox}}, \quad (25)$$

wobei experimentell zu prüfen wäre, inwieweit die Konstanz der Größen c' wirklich gegeben ist. In der HMO-Näherung ist $E_{\pi} = \alpha_0 + m_0 \beta_0$ in

$$EA = -E_{\pi}(m_0 = m_{n+1}); \quad I = -E_{\pi}(m_0 = m_n) \quad (26)$$

einzusetzen.

In Tab. 4 sind die gemessenen Halbwellenpotentiale der ersten polarographischen Reduktions- bzw. Oxydationsstufe und die Beträge der HÜCKELschen Energiekoeffizienten der tiefsten halbbesetzten π -Bahn der als eben angenommenen Ionen³⁸ eingetragen. Die $U_{1/2}^{\text{ox}}$ -Werte von Naphthalin, Phenanthren und Biphenyl sind Literaturwerte, die ebenfalls in Acetonitril ermittelt wurden^{43, 44}. Die Reversibilität der Elektronenübertragungs-Reaktionen ist durch die Linearität der Darstellung

$$U = f(\ln[i/(i_d - i)])$$

Nr.	Molekül	$-U_{1/2}^{\text{red}}$ V/GKE	$U_{1/2}^{\text{ox}}$ V/GKE	$ m_0 $	EA eV	I eV	$EA + I$ eV
1	Naphthalin	2,55	1,54 ⁴³	0,618	0,025	8,17	8,20
2	Anthracen	1,95	1,10	0,414	0,505	7,48	7,99
3	Tetracen	1,61	0,80	0,295	0,780	7,01	7,79
4	Pentacen	1,35	0,62	0,220	0,990	6,73	7,72
5	Phenanthren	2,43	1,50 ⁴³	0,605	0,115	8,10	8,22
6	Pyren	2,10	1,15	0,445	0,385	7,56	7,95
7	Perylen	1,69	0,85	0,347	0,715	7,09	7,81
8	Biphenyl	2,70	1,78 ⁴⁴	0,705	-0,100	8,53	8,43

Tab. 4. Halbwellenpotentiale und HÜCKELsche Energiekoeffizienten der tiefsten halbbesetzten π -Bahn sowie aus Abb. 4 entnommene Elektronenaffinitäten und Ionisierungsenergien.

^{42a} A. T. AMOS, Mol. Phys. **5**, 91 [1962].

^{42b} G. J. HOJTINK u. J. VAN SCHOOTEN, Rec. Trav. Chim. **71**, 1089 [1952].

⁴³ E. S. PYSH u. N. C. YANG, J. Amer. Chem. Soc. **85**, 2124 [1963].

⁴⁴ Der von H. LUND (Acta Chem. Scand. **11**, 1323 [1957]) für Biphenyl angegebene Wert wurde um $\pm 0,30 \text{ V}$ korrigiert, da er mit einer Ag/Ag^+ -Gegenelektrode ermittelt wurde, die diese Potentialdifferenz gegen die GKE aufweist⁴⁵.

⁴⁵ R. C. LARSON, R. T. IWAMOTO u. R. N. ADAMS, Anal. Chim. Acta **25**, 371 [1961].

gesichert (vgl. Teil I³¹). Die Korrelation der $U_{1/2}$ -Werte mit m_0 ergibt sehr gut erfüllte lineare Abhängigkeiten; geringfügige Abweichungen von der Ausgleichsgeraden liegen hauptsächlich daran, daß die Voraussetzung einer ebenen Struktur und konstanten Bindungslänge bei den höher kondensierten Molekülen nicht streng erfüllt ist⁴⁶. In der Beziehung $e U_{1/2} = \alpha + m_0 \beta$ ergeben sich die Abschnitts- und Steigungswerte nach der Methode der kleinsten Quadrate zu

$$\alpha = -(0,88 \pm 0,06) \text{ eV},$$

$$\beta = (2,6 \pm 0,1) \text{ eV für } R^-, \quad (27)$$

$$\alpha = (0,07 \pm 0,01) \text{ eV},$$

$$\beta = (2,4 \pm 0,1) \text{ eV für } R^+. \quad (28)$$

Wegen des „pairing theorem“ für AH's ($m_n = -m_{n+1}$) sollte die Summe aus $U_{1/2}^{\text{red}}$ und $U_{1/2}^{\text{ox}}$ — auch in der SCF-Theorie⁴⁷ — konstant sein⁴⁸. In Übereinstimmung damit liegen die Meßpunkte bei einer Korrelation der $U_{1/2}^{\text{red}}$ und $U_{1/2}^{\text{ox}}$ sehr gut auf einer Geraden der Steigung von etwa 45° , d. h. in guter Näherung ist — unabhängig vom speziellen Molekül — $EA + I = \text{const.}$ Zu dem gleichen Ergebnis führten die Direktmessungen von EA und I ^{49, 50}. Die restliche Abweichung von der Steigung Eins deutet an, daß die Größen c' in (24) bzw. (25) geringfügig energieabhängig sind.

Die durch c' beschriebenen Lösungseinflüsse lassen sich auf zwei Wegen eliminieren, so daß die Coulomb- und Bindungsintegrale α_0 und β_0 der freien Ionen bestimmt werden können:

1. Aus bisher gemessenen EA - und I -Werten^{49, 50} und den in Tab. 4. aufgeführten Halbwellenpotentialen wurden Eichkurven $EA = f(-U_{1/2}^{\text{red}})$ und $I = f(U_{1/2}^{\text{ox}})$ hergestellt (Abb. 4). Weil die I -Meßpunkte sehr gut auf einer Geraden liegen, wurde auch aus den drei EA -Meßpunkten linear extrapoliert. In Tab. 4 sind die den Eichkurven entnommenen EA - und I -Werte eingetragen. Sie lassen sich durch Korrelation mit m_0 überprüfen, denn vernünftige EA - und I -Werte sollten linear von m_0 abhängen. Aus Abb. 5 sieht man, wie wenig die Punkte um die Ausgleichsgeraden streuen. Abschnitt und Steigung liefern die gesuchten α_0 - und β_0 -Integrale:

$$\alpha_0 = -(1,42 \pm 0,05) \text{ eV};$$

$$\beta_0 = -(2,2 \pm 0,1) \text{ eV für } R^-, \quad (29)$$

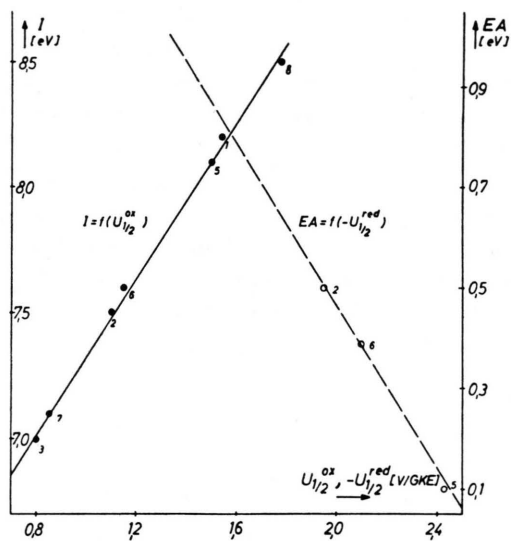


Abb. 4. Eichkurven $EA = f(-U_{1/2}^{\text{red}})$ bzw. $I = f(U_{1/2}^{\text{ox}})$ (Numerierung nach Tab. 4).

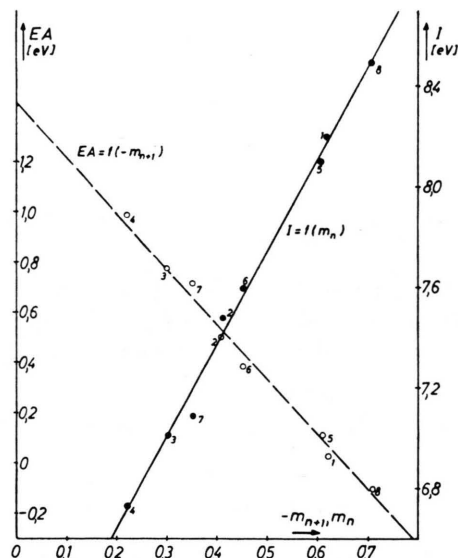


Abb. 5. $EA = -(\alpha_0 + m_{n+1} \beta_0)$ bzw. $I = -(\alpha_0 + m_n \beta_0)$.

$$\alpha_0 = -(5,9 \pm 0,4) \text{ eV};$$

$$\beta_0 = -(3,7 \pm 0,1) \text{ eV für } R^+. \quad (30)$$

Die in Tab. 4 außerdem aufgeführten Summen $EA + I$ liegen bemerkenswert dicht um den Mittelwert $EA + I = 8,0 \text{ eV}$ und stimmen gut mit dem Wert $8,1 \text{ eV}$ überein, der aus Direktmessungen

⁴⁶ A. STREITWIESER JR. u. I. SCHWAGER, J. Phys. Chem. **66**, 2316 [1962].

⁴⁷ N. S. HUSH u. J. A. POPE, Trans. Faraday Soc. **51**, 600 [1955].

⁴⁸ G. J. HOIJTINK, Rec. Trav. Chim. **77**, 555 [1958].

⁴⁹ W. E. WENTWORTH u. R. S. BECKER, J. Amer. Chem. Soc. **84**, 4263 [1962].

⁵⁰ G. BRIEGLER, Angew. Chem. **76**, 326 [1964].

gewonnen wurde⁵⁰. Da in der HMO-Näherung $EA + I = -2\alpha_0$, bestimmt sich für neutrale alternierende Moleküle ein mittleres COULOMB-Integral zu $\alpha_0 = -4,0$ eV – in guter Übereinstimmung mit dem Mittelwert aus α_0^+ und α_0^- nach (29) und (30).

2. Die den Eichkurven nach Abb. 4 entnommenen Werte EA und I wurden dazu benutzt, um nach (24) bzw. (25) von jedem Molekül die c' -Werte zu berechnen und deren explizite m_0 -Abhängigkeit festzustellen. Nach Abb. 6 sind die Lösungsenergien c'

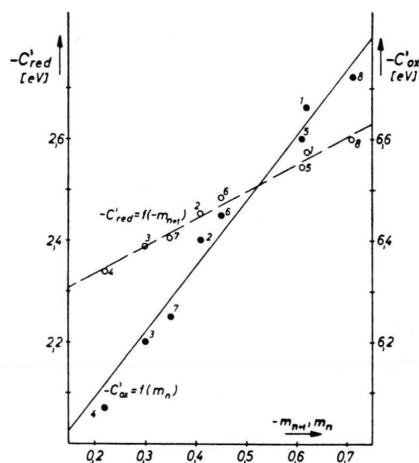


Abb. 6. Abhängigkeit der Lösungsenergien vom HÜCKELschen Energiekoeffizienten.

keineswegs konstant, sondern hängen linear von m_0 ab. Damit gilt außer $eU_{1/2} = a + m_0\beta$ auch $c' = a + m_0b$, so daß $\alpha_0 = a - \alpha$ und $\beta_0 = b - \beta$. Mit

$$\begin{aligned} a &= -(2,23 \pm 0,01) \text{ eV;} \\ b &= (0,54 \pm 0,03) \text{ eV für } R^-, \end{aligned} \quad (31)$$

$$\begin{aligned} a &= -(5,84 \pm 0,05) \text{ eV;} \\ b &= -(1,28 \pm 0,09) \text{ eV für } R^+, \end{aligned} \quad (32)$$

sowie (27) bzw. (28) berechnen sich die COULOMB- und Bindungsintegrale der freien Ionen zu

$$\begin{aligned} \alpha_0 &= -(1,35 \pm 0,06) \text{ eV;} \\ \beta_0 &= -(2,1 \pm 0,1) \text{ eV für } R^-, \end{aligned} \quad (33)$$

$$\begin{aligned} \alpha_0 &= -(5,91 \pm 0,09) \text{ eV;} \\ \beta_0 &= -(3,7 \pm 0,1) \text{ eV für } R^+. \end{aligned} \quad (34)$$

Dieses Ergebnis ist konsistent mit (29) und (30).

α_0 und β_0 hängen also vom Vorzeichen der Überschußladung ab. Nach PARISER und PARR^{51, 52} so-

wie HUSH und POPLE⁴⁷ haben die effektiven COULOMB- und Bindungsintegrale von neutralen AH's, die mit realen innermolekularen Kernabständen unter Berücksichtigung von π -Elektronen-Wechselwirkungen, nicht aber von Überlappung der $2p_z$ -AO's berechnet wurden, die Werte

$$\alpha_{\text{eff}} = -4,2 \text{ eV und } \beta_{\text{eff}} = -4,5 \text{ eV.}$$

Die beobachteten Unterschiede zwischen α_0^+ und α_0^- erklären sich aus der veränderten Abschirmung der positiven Kernladung in R^+ und R^- .

Die für R^+ und R^- gemessenen β_0 -Werte liegen beide unter dem PARISER-PARR-Wert β_{eff} und deuten den Einfluß der Überlappung der $2p_z$ -AO's an. Die von WHELAND⁵³ angegebene Korrektur $\beta' = \beta_0 - S\alpha_0$ mit $S = 0,25$ beschreibt zwar qualitativ die β -Verschiebung richtig; die quantitative Übereinstimmung bleibt jedoch unbefriedigend, wenn für β_0 der PARISER-PARR-Wert und für α_0 die gemessenen α_0^+ bzw. α_0^- eingesetzt werden.

Die zunächst etwas formal wirkende lineare c' , m_0 -Abhängigkeit läßt sich modellmäßig verstehen, wenn man ΔF_{solv} als den wesentlichen Bestandteil von c' untersucht. Da $\Delta F_{\text{solv}}^R \ll \Delta F_{\text{solv}}$, gilt nach BORN⁵⁴

$$\Delta F_{\text{solv}} = -\frac{q^2}{2r} \left(1 - \frac{1}{DK}\right) \quad (35)$$

(q Überschußladung des kugelförmig mit Radius r angenommenen Ions). Ordnet man den prismatischen Kohlenwasserstoffen ein kugelförmiges Volumen zu, so wird $r \sim F^{1/2}$. Zwischen der Molekülfäche F und der Anzahl der C-Atome der kondensierten Aromaten gilt $F \sim N^{2/3}$. Da $\text{Max } |m_j| = 3$, liegen die Energieniveaus bei großen Molekülen dichter als bei kleinen, wobei $N \sim 1/m_j^2$ gilt. Damit wird

$$c' = -K \cdot q^2 \left(1 - \frac{1}{DK}\right) \cdot |m_0| + \text{const} \quad (36)$$

mit der positiven Konstante K und gibt die beobachtete lineare c' , m_0 -Abhängigkeit ebenso wieder wie die verschiedenen Vorzeichen der Steigungen für R^+ und R^- .

5. g-Faktoren und π -Bahnenergien

In Tab. 5 sind die gemessenen g -Faktoren zusammengefaßt. Ihre relative Genauigkeit beträgt ± 2 ppm; die g -Faktoren von Triphenylmethyl (TPM) und Pentaphenylcyclopentadienyl (PPCPD) haben einen Fehler von ± 5 ppm. Da es für die vorliegende Untersuchung vorwiegend auf den rela-

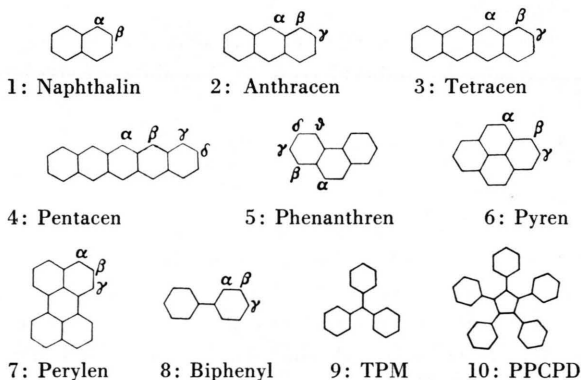
⁵¹ R. PARISER u. R. G. PARR, J. Chem. Phys. **21**, 466 [1953].

⁵² R. PARISER u. R. G. PARR, J. Chem. Phys. **21**, 767 [1953].

⁵³ G. W. WHELAND, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 2025 [1941].

⁵⁴ M. BORN, Z. Phys. **1**, 45 [1920].

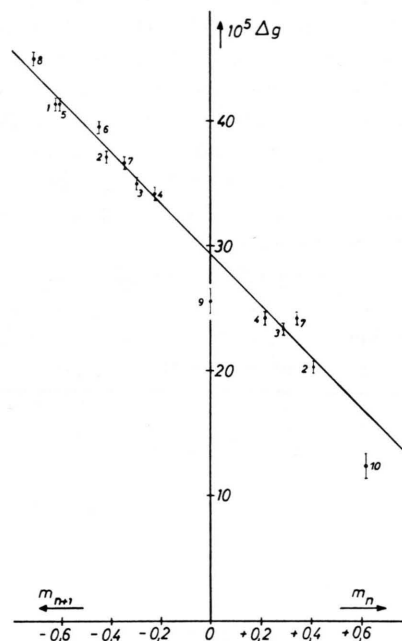
Nr.	Molekül	Ion	g -Faktoren	g -Faktoren nach BLOIS et al. ⁵⁵
1	Naphthalin	(-)	2,002737	$2,00266 \pm 0,00010$
2	Anthracen	(+)	2,002526	$2,00252 \pm 0,00007$
		(-)	2,002694	$2,00269 \pm 0,00003$
3	Tetracen	(+)	2,002557	$2,00253 \pm 0,00003$
		(-)	2,002671	$2,00265 \pm 0,00002$
4	Pentacen	(+)	2,002564	$2,00258 \pm 0,00005$
		(-)	2,002663	—
5	Phenanthren	(-)	2,002736	$2,00272 \pm 0,00003$
6	Pyren	(-)	2,002717	$2,00269 \pm 0,00002$
		(+)	2,002565	$2,00253 \pm 0,00002$
7	Perylen	(-)	2,002689	$2,00265 \pm 0,00002$
8	Biphenyl	(-)	2,002772	—
9	TPM	neutr.	2,00257	—
10	PPCPD	neutr.	2,00244	—


 Tab. 5. Gemessene g -Faktoren.

tiven Gang der g -Faktoren ankommt, wurden nur die Fehler des Frequenzverhältnisses ν/ν_p berücksichtigt. In der letzten Spalte der Tab. 5 sind zum Vergleich die Meßergebnisse von BLOIS und Mitarbeitern ⁵⁵ aufgeführt, die auf den hier benutzten Zahlenwert des Proportionalitätsfaktors $C = 3,04200$ zwischen ν/ν_p und dem g -Faktor ³¹ umgerechnet wurden ⁵⁶.

Alle gemessenen g -Faktoren sind größer als der g -Faktor des freien Elektrons $g_0 = 2,002319$ ⁵⁷, so daß stets $\Delta g > 0$ ist. E_π ist also energetisch vom ersten angeregten antibindenden σ^* -Niveau weiter entfernt als vom höchsten bindenden vollbesetzten σ -Niveau. Durchweg ist $g^+ < g^-$, d. h. die Bahn des ungepaarten Elektrons ist im R^- stärker an das σ -System gekoppelt als im R^+ . Weiterhin folgt nach

der STONESCHEN Theorie ⁵⁸ aus $g^+ < g^-$, daß die Beiträge der C—C-Bindungen zu Δg größer sind als die der C—H-Bindungen. In Abb. 7 sind die gemessenen Δg -Werte gegen die HÜCKELSCHEN Energiekoeffizienten m_0 aufgetragen. Die m_0 -Werte bezie-


 Abb. 7. $\Delta g = A + B \cdot m_0$ (Numerierung nach Tab. 5).

hen sich auf die als eben angenommenen Radikale, lediglich für PPCPD (Nr. 10) wurde der Wert $m_n = 0,618$ herangezogen, der für eine bezüglich des Fünfringes senkrechte Anordnung der Phenylringe gilt ⁵⁹. Abgesehen von den Punkten 9 und 10 — die später noch diskutiert werden sollen — ist die theoretisch geforderte lineare Beziehung zwischen Δg und m_0 für die Radikalionen sehr gut erfüllt ⁶⁰. In dieser „ m -Darstellung“ von Δg kann innerhalb der Fehlergrenzen für R^+ und R^- ein gemeinsamer Geradenausgleich vorgenommen werden. Das ist zunächst überraschend, da sich nach den polarographischen Messungen die COULOMB- und Bindungsintegrale für R^+ und R^- als deutlich verschieden herausgestellt haben, wird aber aus der STONESCHEN Theorie verständlich. Sie liefert für $|\Delta E_1| \ll |\Delta E_2|$ und $|\alpha_0/E_\sigma| \ll 1$, $|\beta_0/E_\sigma| \ll 1$ für die Konstanten A

⁵⁵ M. S. BLOIS JR., Free Radicals in Biological Systems, Academic Press, New York 1961.

⁵⁶ BLOIS benutzte den Faktor $C = 3,04196$.

⁵⁷ D. T. WILKINSON u. H. R. CRANE, Phys. Rev. **130**, 852 [1963].

⁵⁸ A. J. STONE, Mol. Phys. **6**, 509 [1963].

⁵⁹ K. MÖBIUS, Z. Naturforschg. **20 a**, 1117 [1965].

⁶⁰ Über die Deutung der restlichen Abweichungen durch innermolekulare Torsionen wird an anderer Stelle berichtet ⁵⁹.

und B die Ausdrücke

$$A = -\frac{2}{3} \lambda \cdot \frac{1}{E_0} \left(1 + \frac{\alpha_0}{E_0} \right) > 0;$$

$$B = \frac{2}{9} \lambda \cdot \frac{1}{E_0} \left(1 + \frac{\alpha_0 - 3\beta_0}{E_0} \right) < 0. \quad (37)$$

In den Abschnitts- und Steigungswerten gehen also α_0 und β_0 nur in Bruchteilen der viel größeren σ -Energie ein, so daß die „ m -Darstellung“ von Δg unempfindlich gegen Änderungen von α_0 und β_0 beim Übergang von R^+ nach R^- wird. In der „ E_π -Darstellung“ von Δg ³¹ haben dagegen in den Darstellungen $\Delta g = f(EA)$ bzw. $\Delta g = f(I)$ die Ausgleichsgeraden für R^+ und R^- deutlich verschiedene Abschnitts- und Steigungswerte.

Wegen der linearen Zusammenhänge zwischen $U_{1/2}$ und m_0 sowie zwischen Δg und m_0 liegt es nahe, auch zwischen Δg und $U_{1/2}$ einen linearen Zusammenhang zu vermuten. In Abb. 8 sind die gemessenen

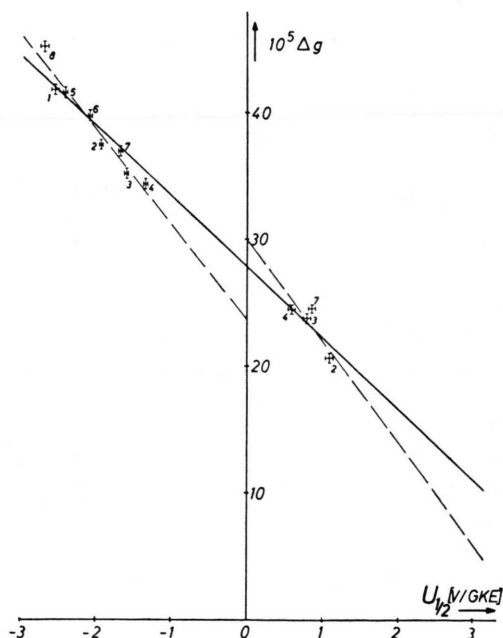


Abb. 8. Lineare Abhängigkeit zwischen Δg und $U_{1/2}$.

senen Δg - und $U_{1/2}$ -Werte gegeneinander aufgetragen. Offenbar ist der erwartete lineare Zusammenhang gut erfüllt. In dieser einer „ E_π -Darstellung“ entsprechenden Δg , $U_{1/2}$ -Abhängigkeit deutet sich wieder die Existenz zweier getrennter Ausgleichs-

geraden für R^+ und R^- an. Die gemeinsame Ausgleichsgerade hat die analytische Form

$$\Delta g = (27,8 \pm 0,5) \cdot 10^{-5} - (5,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-5} \cdot U_{1/2} \quad (38)$$

($U_{1/2}$ gemessen in Volt/GKE). Damit verfügt man über eine Eichkurve, mit der – unter Umgehung der aufwendigen theoretischen Energieberechnungen – g -Faktoren aromatischer Radikationen aus einfach durchführbaren polarographischen Messungen auf etwa 10^{-5} genau bestimmt werden können. Auch für bisher noch nicht mit der EPR spektroskopierte Radikationen, wie z. B. die einfach positiven Ionen von Benzol, Naphthalin, Phenanthren, Pyren und Biphenyl, können nun die g -Faktoren aus den bereits bekannten Halbwellenpotentialen angegeben werden.

Die Ausgleichsgerade der in Abb. 7 wiedergegebenen „ m -Darstellung“ von Δg hat die analytische Form

$$\Delta g = (29,8 \pm 0,4) \cdot 10^{-5} - (20,3 \pm 0,7) \cdot 10^{-5} \cdot m_0. \quad (39)$$

Alle odd-AH-Radikale, wie z. B. TPM (Nr. 9), sollten in HÜCKELScher Näherung wegen $m_0 = m_n = 0$ das gleiche $\Delta g = 29,8 \cdot 10^{-5}$ zeigen. Der gemessene g -Faktor des TPM bleibt um $4 \cdot 10^{-5}$ unter diesem Wert; um etwa den gleichen Betrag bleibt auch das Δg vom PPCPD unter der Ausgleichsgeraden. Damit scheint sich erneut die aus der Analyse von Hfs-Spektren gewonnene Erfahrung⁶¹ zu bestätigen, daß die HMO-Theorie für die tiefste halbbesetzte Bahn in neutralen Radikalen schlechtere Ergebnisse liefert als für die in Radikationen. Beim TPM bedingt die Abweichung der Phenylringe von der Koplanarität keine Energieverschiebung, da an den Phenyl-Kohlenstoffatomen der tordierten Bindungen die HÜCKELSchen AO-Koeffizienten der halbbesetzten π -Bahn gerade Null sind⁶².

Herrn Professor Dr. R. HONERJÄGER bin ich für sein förderndes Interesse zu großem Dank verpflichtet. Herrn Dr. F. SCHNEIDER und Herrn Dipl.-Phys. M. PLATO bin ich für zahlreiche anregende Diskussionen, Frl. R. HERMANN für ihre Unterstützung bei den Messungen dankbar. Mein besonderer Dank gilt dem AEG-Forschungsinstitut Reinickendorf für die großzügige Bereitstellung von Meßapparaturen.

⁶¹ G. J. HOIJTINK, Mol. Phys. 1, 157 [1958].

⁶² C. A. COULSON u. H. C. LONGUET-HIGGINS, Proc. Roy. Soc., Lond. A 191, 39 [1947].