

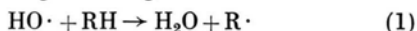
Emission und verstärkte Absorption in den ESR-Spektren kurzlebiger Radikale in wäßrigen Lösungen

H. PAUL und H. FISCHER

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zürich
(Z. Naturforsch. 25 a, 443—445 [1970]; eingegangen am 5. Februar 1970)

Bei der Bestrahlung von Flüssigkeiten mit energiereichen Elektronen sind kurzlebige Radikale beobachtet worden^{1, 2}, in deren ESR-Spektren die Niederfeldkomponenten in Emission, die Hochfeldkomponenten in verstärkter Absorption auftreten. Offenbar werden die Zeeman-Niveaus mit $m_s = +\frac{1}{2}$, $\sum a m_I > 0$ und mit $m_s = -\frac{1}{2}$, $\sum a m_I < 0$ bei der Radikalbildung bevorzugt bevölkert. Nach der Radikalbildung erreicht das Spinsystem das thermische Gleichgewicht in einer Zeit ($\approx 10^{-5}$ sec), die die Größenordnung der Spin-Gitter-Relaxationszeit der Radikale hat².

In dieser Mitteilung wird dargestellt, daß ähnliche Polarisierungseffekte auch in den ESR-Spektren von Radikalen $R\cdot$ auftreten können, die mit dem von DIXON und NORMAN³ eingeführten Durchfluß-Misch-Verfahren in wäßrigen Lösungen nach



aus geeigneten Substanzen RH entstehen. Bei den Experimenten wurde eine zum Teil früher publizierte^{4, 5} Versuchsanordnung verwendet, in der zwei Lösungen von RH, von denen eine als Reduktionsmittel einen Ti(III)/EDTA-Komplex^{5, 6}, die andere als Oxidationsmittel H_2O_2 enthielt, vor Eintritt in die flache Meßzelle im Hohlraumresonator des Spektrometers^{4, 5} in einer Kapillare (Länge 3 mm, Durchmesser 0,5 mm) gemischt werden. Die Durchflußgeschwindigkeit beider Lösungen betrug 1 ml/sec, ihre Temperatur $T = (3 \pm 1)^\circ C$. Als organische Substanzen RH wurden

Propionsäure (CH_3-CH_2-COOH)
und Isobuttersäure ($(CH_3)_2CH-COOH$)

eingesetzt. Die Konzentration des Reduktionsmittels im Ansatz wurde von $5 \cdot 10^{-3}$ bis $2 \cdot 10^{-2}$ Mol/l, die des Oxidationsmittels von $3 \cdot 10^{-2}$ bis 2,5 Mol/l und die der Substrate von 10^{-1} bis 1 Mol/l variiert. Der pH -Wert der Lösungen wurde im Bereich $7 \leq pH \leq 9$ verändert. Im folgenden angegebene Aufspaltungsparameter sind auf $\pm 0,03$ G, g -Faktoren auf $\pm 0,0001$ genau.

Es wurde festgestellt, daß die relativen Intensitäten der Einzellinien in den beobachteten Spektren stark von der H_2O_2 -Konzentration und bei hohen H_2O_2 -Konzentrationen stark vom pH -Wert abhängen. Abb. 1 zeigt zwei Spektren, die bei Verwendung von Propionsäure (1 Mol/l), einer Konzentration an Ti(III)/EDTA von

$2 \cdot 10^{-2}$ Mol/l und $pH = 8,0 \pm 0,1$ bei den H_2O_2 -Konzentrationen $5 \cdot 10^{-2}$ Mol/l (Abb. 1 a) und 2 Mol/l (Abb. 1 b) gewonnen wurden. Sie sind den Radikalen I, $CH_3-\dot{C}H-COO^-$ ($a_{CH_3}^H = 24,95$ G, $a_{CH}^H = 20,41$ G, $g = 2,0033$), und I', $\cdot CH_2-CH_2-COO^-$ ($a_{CH_2}^H(\alpha) = 22,23$ G, $a_{CH_2}^H(\beta) = 25,55$ G, $g = 2,0027$) zuzuordnen⁴. Bei der niedrigen H_2O_2 -Konzentration haben die Nie-

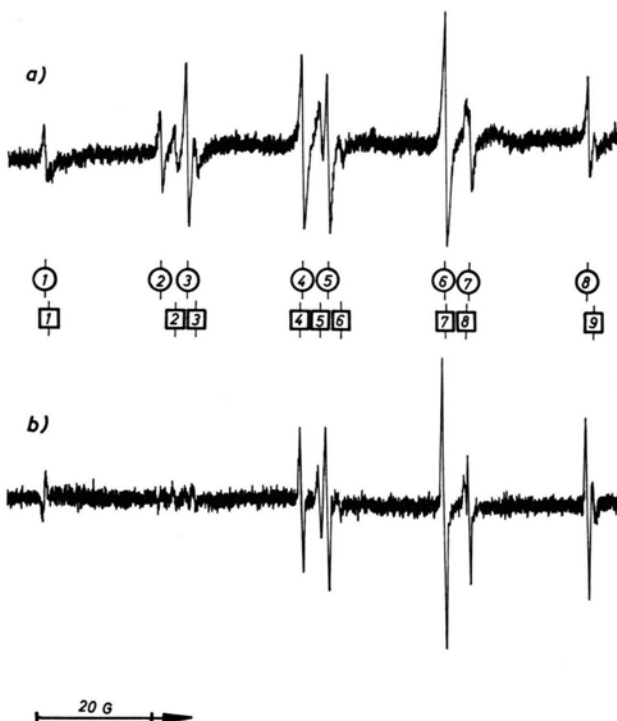


Abb. 1. ESR-Spektren von $CH_3-\dot{C}H-COO^-$ (○) und von $\cdot CH_2-CH_2-COO^-$ (□) bei verschiedenen H_2O_2 -Konzentrationen.

derfeldkomponenten der Spektren von I und I' nahezu die gleichen Intensitäten wie die Hochfeldlinien. Bei der hohen H_2O_2 -Konzentration dagegen sind die Hochfeldlinien intensiver, die Niederfeldlinien schwächer als erwartet, die beiden Linien von I mit $M_{CH_3}^H = +3/2$, $m_{CH}^H = \pm 1/2$ erscheinen sogar in Emission. Dies wird auch aus Abb. 2 deutlich, in der Teile des Spektrums von I und I' für $[H_2O_2] = 2$ Mol/l bei höherer Auflösung dargestellt sind.

Der Übergang der Spektren von der in Abb. 1 a zu der in Abb. 1 b und Abb. 2 dargestellten Form erfolgt bei stufenweiser Erhöhung der H_2O_2 -Konzentration von

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. FISCHER, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zürich, CH-8001 Zürich (Schweiz), Rämistrasse 76.

¹ R. W. FESSENDEN u. R. H. SCHULER, J. Chem. Phys. 39, 2147 [1963].

² B. SMALLER, J. R. REMKO u. E. C. AVERY, J. Chem. Phys. 48, 5174 [1968].

³ W. T. DIXON u. R. O. C. NORMAN, J. Chem. Soc. 1963, 3119.

⁴ H. FISCHER, Z. Naturforsch. 19 a, 866 [1964].

⁵ H. PAUL u. H. FISCHER, Ber. Bunseng. Phys. Chem. 73, 972 [1969].

⁶ T. SHIGA, J. Phys. Chem. 69, 3805 [1965].

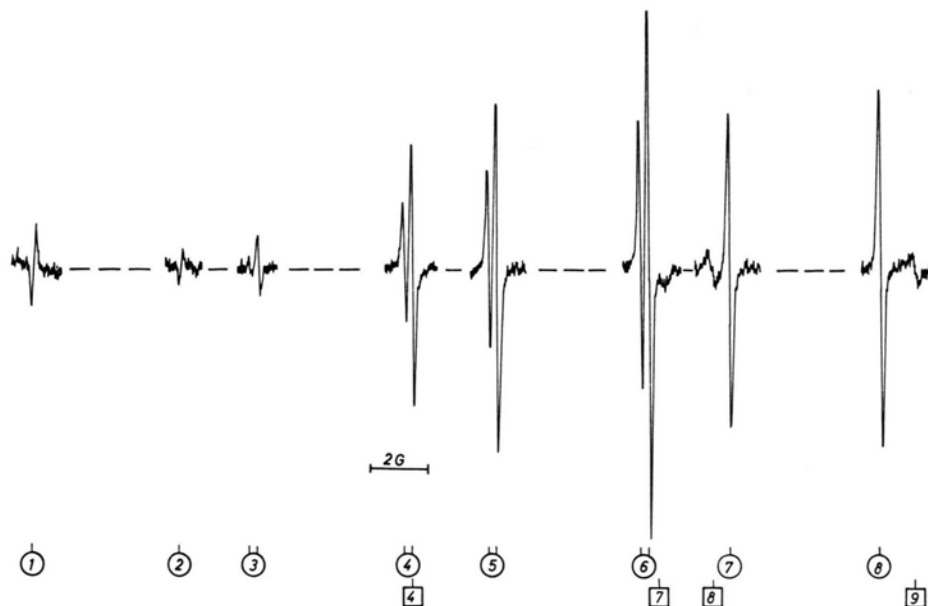


Abb. 2. ESR-Linien von $\text{CH}_3-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{COO}^-$ (○) und von $\cdot\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COO}^-$ (□) bei $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2 \text{ Mol/l}$.

$5 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/l}$ auf 2 Mol/l kontinuierlich. Mit steigender H_2O_2 -Konzentration werden die Intensitäten der Niederfeldlinien zunehmend kleiner als die der Hochfeldlinien. Dieser Effekt ist bei $p_{\text{H}}=7$ wesentlich stärker ausgeprägt als bei $p_{\text{H}}=9$ und hängt nur geringfügig von den Konzentrationen des Substrats und des Reduktionsmittels ab. Bei Erhöhung der Mikrowellenleistung und Veränderung der Modulationsamplitude treten Linienverbreiterungen auf. Eine Umkehr von Absorptions-

zu Emissionslinien¹ oder umgekehrt wurde dabei nicht beobachtet.

Der gleiche Befund wurde auch für die Radikale II, $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}-\text{COO}^-$ ($a_{\text{CH}_3}^{\text{H}} = 21,75 \text{ G}$, $g = 2,0033$) und II', $\cdot\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COO}^-$ ($a_{\text{CH}_3}^{\text{H}} = 21,95 \text{ G}$, $a_{\text{CH}}^{\text{H}} = 25,15 \text{ G}$, $g = 2,0027$) erhalten, die bei Einsatz von Isobuttersäure entstehen⁷. In Abb. 3 sind ESR-Linien von II eingetragen, die bei den Konzentrationen $[\text{RH}] = 1 \text{ Mol/l}$,

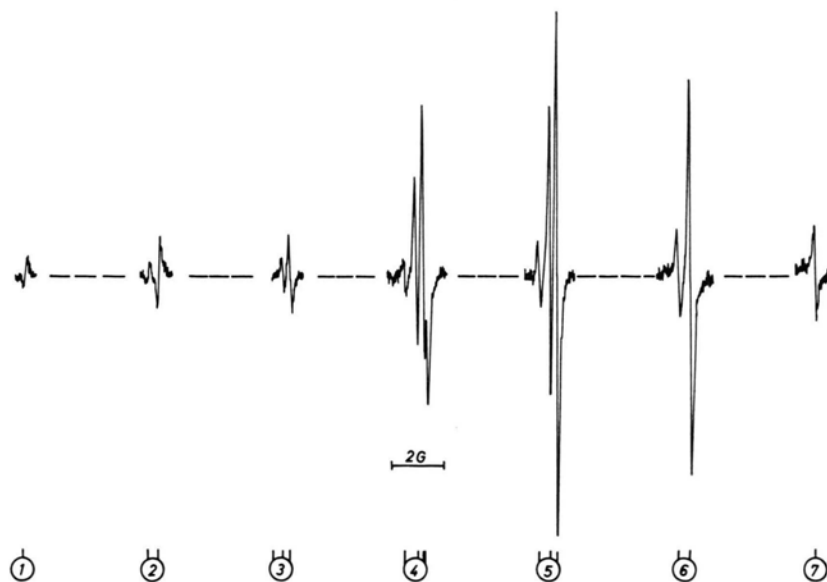


Abb. 3.

⁷ P. SMITH, J. T. PEARSON, P. B. WOOD u. T. C. SMITH, J. Chem. Phys. **43**, 1535 [1965].

[Ti(III)/EDTA] = $2 \cdot 10^{-2}$ Mol/l und $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2$ Mol/l bei $p_{\text{H}} = 8,0$ aufgenommen wurden.

Eine genaue Analyse der Abb. 2 und 3 zeigt, daß die Einzellinien in den Spektren von I, I', II und II' jeweils gleiche Breite haben, und daß der Effekt alle Komponenten der Aufspaltung 2. Ordnung einer Linie gleich beeinflußt. Weiterhin folgen die Summen der Intensitäten von zu $g = 2,00$ symmetrisch liegenden Linien in den einzelnen Spektren den für thermisches Gleichgewicht erwarteten Intensitätsverteilungen, so daß für die entsprechenden Besetzungszahldifferenzen

$$\bar{n}(m_I) = \frac{n(m_I) + n(-m_I)}{2} = \text{const} \cdot D(m_I) \quad (3)$$

gilt, wobei $D(m_I)$ die relative Intensität der m_I zugeordneten Linie im thermischen Gleichgewicht bedeutet.

Zur Deutung des Effekts nehmen wir an, daß die mittlere Lebensdauer der Radikale durch die Reaktion⁸



von der H_2O_2 -Konzentration abhängt und bei hohen H_2O_2 -Konzentrationen die Größenordnung der Spingitter-Relaxationszeit erreicht. Weiterhin nehmen wir an, daß bei der Radikalbildung nach (1) bestimmte Zeeman-Niveaus bevorzugt bevölkert und/oder bei der Radikalvernichtung nach (2) bestimmte Zeeman-Niveaus bevorzugt entvölkert werden. Somit könnten bei Übertragungsreaktionen ähnliche Polarisierungseffekte auftreten, wie sie bei Spaltungsreaktionen gefunden wurden^{1, 2}.

Die Reaktion (2) wurde erstmals von NORMAN und WEST⁸ vorgeschlagen. Sie erklärt auch, daß die Radikale I und II bei gleichen H_2O_2 -Konzentrationen größere Polarisierungseffekte zeigen als I' und II', da I und II stärker reduzierend wirken sollten⁸.

Die Verstärkungsfaktoren der einzelnen Linien

$$V(m_I) = \frac{n(m_I) - n_0(m_I)}{n_0(m_I)} \quad (4)$$

können aus den Spektren nicht entnommen werden, da die Radikalkonzentrationen und damit die im thermischen Gleichgewicht vorliegenden Besetzungszahldifferenzen $n_0(m_I)$ unbekannt sind. Nimmt man jedoch

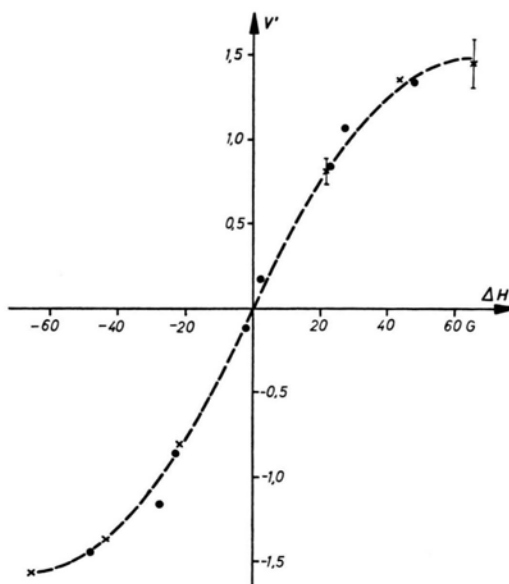


Abb. 4. V' als Funktion von ΔH , $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2$ Mol/l, *.: Radikal I, x: Radikal II.

wegen (3) an, daß $\bar{n}(m_I) \sim n_0(m_I)$ ist, so läßt sich eine Größe

$$V'(m_I) = \frac{\bar{n}(m_I) - n(m_I)}{\bar{n}(m_I)} \quad (5)$$

definieren, die linear von $V(m_I)$ abhängt. In Abb. 4 sind aus den Spektren entnommene Werte $V'(m_I)$ als Funktion von $\Delta H = \sum a m_I$ eingetragen. Die Polarisierung der einzelnen Linien nimmt mit steigendem Abstand von der Spektrenmitte zu und folgt einer Beziehung, die für bei Spaltungsreaktionen entstehende freie Radikale an anderer Stelle⁹ abgeleitet wurde.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für die Unterstützung dieser Arbeit.

⁸ R. O. C. NORMAN u. P. R. WEST, J. Chem. Soc. (B) **1969**,

⁹ H. FISCHER, Chem. Phys. Letters **4**, 611 [1970].