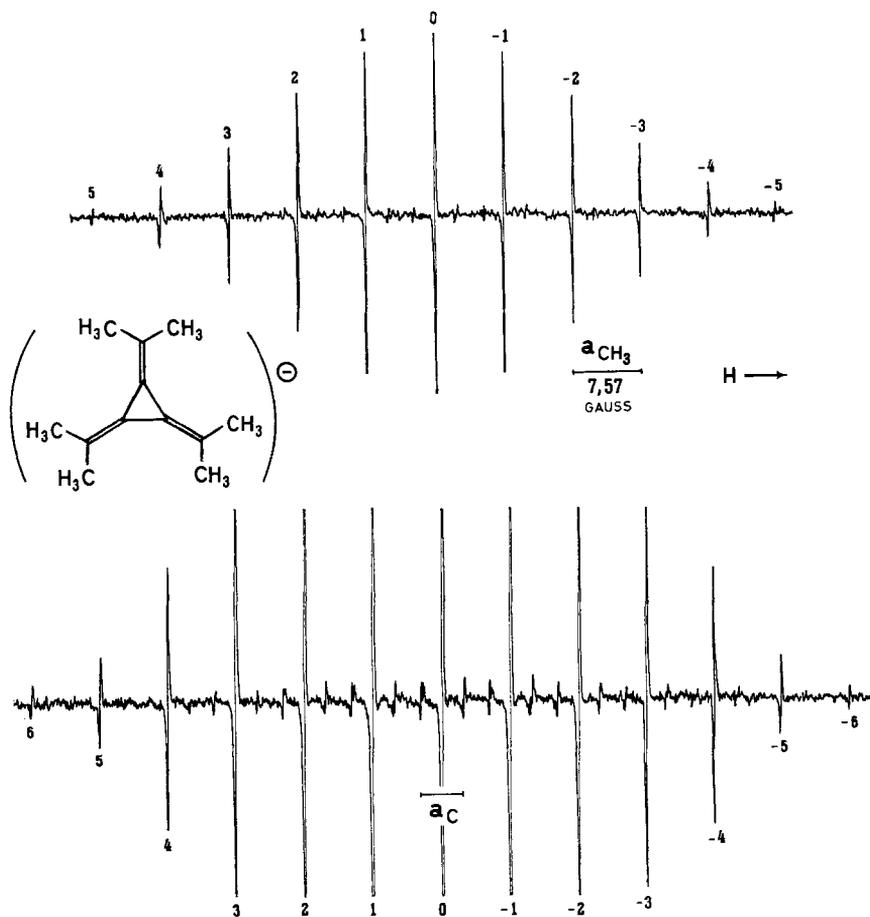


Diese Werte q_p und q_r sind genau doppelt so gross wie jene, die man analog aus einem HMO-Modell für die Spinpopulationen des Radikal-Anions des [6]-Radialens voraussagt ($q_p = 0,142$, $q_r = 0,024$) [5]. Nimmt man an, dass in II^\ominus und $\text{III}(\text{CH}_3)^\ominus$ die Kopplungskonstanten a_{CH_3} der Methylprotonen den Spinpopulationen q_p proportional sind, so würde man aus der für $\text{III}(\text{CH}_3)^\ominus$ beobachteten Konstanten ($a_{\text{CH}_3} = 3,82$ Gauss) für II^\ominus eine solche von $a_{\text{CH}_3} = 2 \times 3,82 = 7,64$ Gauss berechnen. Dabei wird vorausgesetzt, dass die Methylgruppen in beiden Fällen frei rotieren können.

Die Figur zeigt das ESR.-Spektrum des Radikal-Anions des Hexamethyl-[3]-radialens, dessen Hyperfeinstruktur der Formel II gemäss aus äquidistanten Linien besteht, deren Abstand $a_{\text{CH}_3} = 7,57 \pm 0,08$ Gauss beträgt. Von den zu erwartenden 19 Linien (Intensitätsverhältnis 1:18:153:816:3060:8568:18564:31824:43758:48620:



ESR.-Spektrum des Radikal-Anions II^\ominus des Hexamethyl-[3]-radialens

Lösungsmittel: 1,2-Dimethoxyäthan; Aufnahmetemperatur: -70° ; Gegen-Ion: K^\oplus ; Aufnahme-
gerät: VARIAN-4502-Spektrometer.

Die untere Aufnahme (13 Linien) unterscheidet sich von der oberen (11 Linien) durch die Verwendung einer höheren Konzentration an Radikal-Anion und einer grösseren Modulationsamplitude.

43758: . . .) konnten 13 einwandfrei beobachtet werden. Das gemessene Intensitätsverhältnis entspricht dem von der Theorie geforderten.

Wie ersichtlich ist, stimmt die beobachtete Kopplungskonstante a_{CH_3} mit dem oben abgeleiteten Wert völlig überein. Diese Übereinstimmung ist zunächst erstaunlich, da in unseren einfachen HMO-Modellen für II^\ominus und $\text{III}(\text{CH}_3)^\ominus$ nicht nur die in den beiden Radikal-Anionen unterschiedliche Anzahl von Methylsubstituenten, sondern auch die ungleichen sterischen Verhältnisse nicht berücksichtigt wurden. Während nämlich in $\text{III}(\text{CH}_3)^\ominus$ die Koplanarität des π -Elektronensystems durch die Methylsubstituenten erheblich gestört ist [4], zeigen Modelle von II^\ominus , dass in diesem Fall keine Überschneidung der VAN DER WAALS-Radien der Methylgruppen auftritt. Somit dürfte II^\ominus , im Gegensatz zu $\text{III}(\text{CH}_3)^\ominus$, eben gebaut sein.

Bereits in der Diskussion des ESR.-Spektrums von $\text{III}(\text{CH}_3)^\ominus$ wurde darauf hingewiesen, dass sich die Einflüsse der Methylsubstituenten und der Abweichung von der Koplanarität auf die Spinpopulation ρ_p weitgehend kompensieren [5].

Simuliert man in dem HMO-Modell (siehe Anhang) den induktiven Einfluss einer Methylgruppe durch eine positive Störung $\delta\alpha_p = h\beta$ ($h < 0$) des COULOMB-Integrals α_p , so wirkt sich dies in einer entsprechenden Erhöhung der HMO-Spinpopulation $\rho_p = c_{-1,p}^2$ aus. Hingegen hat eine Verdrillung der Ringbindungen und die damit verknüpfte Reduktion des Resonanz-Integrals β_{rr} auf einen Betrag $k \cdot \beta$ ($k < 1$) eine Erniedrigung von ρ_p zur Folge. (Siehe die partiellen Polarisierbarkeiten $\pi_{pp}^{(-1)}$ und $\pi_{rr}^{(-1)}$.)

Da in II^\ominus der letztgenannte, sterische Effekt ausfällt und überdies der induktive Einfluss doppelt so gross ist als in $\text{III}(\text{CH}_3)^\ominus$, sollte man erwarten, dass $\rho_p(\text{II}^\ominus) > 2 \cdot \rho_p(\text{III}(\text{CH}_3)^\ominus) = 0,285$ ist. Dies lässt sich mit dem experimentellen Befund $a_{\text{CH}_3}(\text{II}^\ominus) = 2 \cdot a_{\text{CH}_3}(\text{III}(\text{CH}_3)^\ominus)$ nur in Einklang bringen, wenn, entgegen der oben gemachten Annahme, der Proportionalitätsfaktor Q_{CH_3} der Beziehung $a_{\text{CH}_3} = Q_{\text{CH}_3} \cdot \rho_p$ für II^\ominus und $\text{III}(\text{CH}_3)^\ominus$ verschieden ist. ESR-Untersuchungen an Radikal-Ionen methylsubstituierter aromatischer Kohlenwasserstoffe weisen darauf hin, dass Q_{CH_3} mit wachsender negativer Ladung am substituierten π -Elektronenzentrum abnimmt [7]. Aus unseren HMO-Modellen ersehen wir (Anhang und [5]), dass die Ladungsordnungen $q_p(\text{II}^\ominus) = 1,347$ beträchtlich grösser sind als $q_p(\text{III}(\text{CH}_3)^\ominus) = 1,142$. Demzufolge kann das beobachtete Resultat dahingehend gedeutet werden, dass zwar einerseits die Spinpopulationen $\rho_p(\text{II}^\ominus)$ grösser sind als $2 \cdot \rho_p(\text{III}(\text{CH}_3)^\ominus)$, jedoch andererseits $Q_{\text{CH}_3}(\text{II}^\ominus)$ kleiner ist als $Q_{\text{CH}_3}(\text{III}(\text{CH}_3)^\ominus)$.

Dass die erste dieser beiden Annahmen zutreffen kann, ergibt sich aus dem Vergleich der Kopplungskonstanten a_C der ^{13}C -Kerne der Methylsubstituenten von II^\ominus und $\text{III}(\text{CH}_3)^\ominus$. Wie im Falle von $\text{III}(\text{CH}_3)^\ominus$ wird im Spektrum von II^\ominus jede der Hyperfeinlinien von zwei schwachen Satelliten begleitet. In II^\ominus beträgt ihre Intensität etwa $2 \times 3 = 6$ Proz. derjenigen der Hauptlinie. Dies lässt angesichts der natürlichen Häufigkeit von 1,1 Proz. des ^{13}C -Isotops darauf schliessen, dass die ^{13}C -Kerne, welche zu den beobachteten Satelliten Anlass geben, in sechs äquivalenten Stellungen zu finden sind. Die gemessene Aufspaltung $a_C = 4,65 \pm 0,10$ Gauss wird deshalb den ^{13}C -Kernen der Methylsubstituenten zugeordnet.

Die Kopplungskonstanten a_C der ^{13}C -Kerne der Methylgruppen in II^\ominus und $\text{III}(\text{CH}_3)^\ominus$ hängen von ρ_p ab, da die Spinpopulationen am Methylkohlenstoff selbst und an benachbarten Wasserstoffatomen in erster Näherung vernachlässigbar sind.

Die Beziehung

$$a_c = Q_{CC'} \cdot \rho_p$$

liefert mittels des Parameters $Q_{CC'} = -14$ Gauss [6] die folgenden Spinpopulationen ρ_p an den peripheren Zentren von $\text{III}(\text{CH}_3)^\ominus$ und II^\ominus :

$$\begin{array}{l} \text{III}(\text{CH}_3)^\ominus: a_c = 2,00 \text{ Gauss [5];} \\ \text{II}^\ominus: a_c = 4,65 \text{ Gauss} \end{array} \quad \left| \begin{array}{l} \rho_p \approx 0,14 \\ \rho_p \approx 0,33 \end{array} \right.$$

Vergleicht man die so gefundenen Werte mit den entsprechenden HMO-Näherungen ($\rho_p(\text{III}(\text{CH}_3)^\ominus) = 0,142$; $\rho_p(\text{II}^\ominus) = 0,285$), so erkennt man, dass die beiden Schätzungen für $\text{III}(\text{CH}_3)^\ominus$ übereinstimmen, während sich für II^\ominus , wie dies vermutet wurde, nun ein etwas höherer ρ_p -Wert ergibt.

Anhang. – HMO's des [3]-Radialens und seines Radikal-Anions.

Eigenwerte und Koeffizienten der Linearkombinationen:

$J =$	1	2	3	-1	-2	-3
ϵ_J	2,414214	0,618034	0,618034	-0,414214	-1,618034	-1,618034
$\mu = 1$	0,220942	-0,694553	0	0,533402	0	-0,429258
2	0,220942	0,347277	0,601501	0,533402	0,371748	0,214629
3	0,220942	0,347277	-0,601501	0,533402	-0,371748	0,214629
4	0,533402	-0,429258	0	-0,220942	0	0,694553
5	0,533402	0,214629	0,371748	-0,220942	-0,601501	-0,347277
6	0,533402	0,214629	-0,371748	-0,220942	0,601501	-0,347277

[3]-Radialen:

π -Elektronenenergie: $6\alpha + 7,300563 \beta$

$$q_1 = q_p = 1,062440; q_4 = q_r = 0,937560$$

$$p_{14} = p_{pr} = 0,831987; p_{45} = p_{rr} = 0,384773$$

$$\pi_{11} = 0,719434; \pi_{12} = -0,210997; \pi_{14} = -0,349662; \pi_{15} = 0,026111$$

$$\pi_{45,1} = 0,017110; \pi_{45,3} = 0,026111$$

[3]-Radialen-Radikal-Anion:

π -Elektronenenergie: $7\alpha + 6,886350 \beta$

$$q_1^\ominus = q_p^\ominus = 1,346958; q_4^\ominus = q_r^\ominus = 0,986375$$

$$p_{14}^\ominus = p_{pr}^\ominus = 0,714136; p_{45}^\ominus = p_{rr}^\ominus = 0,433589$$

$$\pi_{11}^\ominus = 0,530782; \pi_{12}^\ominus = -0,131403; \pi_{14}^\ominus = -0,213388; \pi_{15}^\ominus = -0,027294$$

$$\pi_{45,1}^\ominus = 0,058544; \pi_{45,3}^\ominus = -0,027294$$

Die partiellen Polarisierbarkeiten ($\pi_{\mu\nu}^{(-1)}$ bzw. $\pi_{\mu\nu, \rho}^{(-1)}$) für das HMO ψ_{-1} erhält man als Differenz der Polarisierbarkeiten des Radikal-Anions und des Kohlenwasserstoffs (z. B. $\pi_{\mu\nu}^{(-1)} = \pi_{\mu\nu}^\ominus - \pi_{\mu\nu}$).

Die vorliegende Arbeit wurde vom SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS (Projekt Nr. 2766) unterstützt.

SUMMARY

The ESR.-spectrum of the hexamethyl-[3]-radialene radical anion has been recorded and compared with that of the hexamethyl-[6]-radialene radical anion. Its hyperfine splitting pattern (coupling constant = $7,57 \pm 0,08$ Gauss) is in agreement with theoretical expectation and therefore supports the structure proposed for the hydrocarbon hexamethyl-[3]-radialene.

Laboratorium für Organische Chemie,
Eidg. Technische Hochschule, Zürich;
Organisch-chemisches Institut,
Universität Heidelberg

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G. KÖBRICH & H. HEINEMANN, *Angew. Chem.* **77**, 590 (1965).
- [2] G. W. GRIFFIN & L. I. PETERSON, *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 3398 (1962).
- [3] H. HOPFF & A. WICK, *Helv.* **44**, 19 (1961); H. HOPFF & A. GATI, *ibid.*, **48**, 1289 (1965).
- [4] E. WELTIN, F. GERSON, J. N. MURRELL & E. HEILBRONNER, *Helv.* **44**, 1400 (1961).
- [5] F. GERSON, *Helv.* **47**, 1941 (1964).
- [6] M. KARPLUS & G. K. FRAENKEL, *J. chem. Physics* **35**, 1312 (1961).
- [7] Vgl. z. B. R. HULME & M. C. R. SYMONS, *J. chem. Soc.* **1965**, 1120.

166. ESR.-Spektren von CuN_4 -Chromophoren: Komplexe des zweiwertigen Kupfers mit Pyridin und Pyridinderivaten

von **W. Schneider** und **A. v. Zelewsky**

(16. VII. 65)

ESR.-Untersuchungen haben wesentlich zu verfeinerten Vorstellungen über die Elektronenstruktur paramagnetischer Komplexe der Übergangsmetalle beigetragen [1]. Von besonderem Interesse sind Effekte, die nur verstanden werden können, wenn den Metall-Ligand-Bindungen kovalenter Charakter zugeschrieben wird. Den direktesten und von spektroskopischen Befunden im Sichtbaren unabhängigen Beleg stellt die 1953 erstmals an K_2IrCl_6 gefundene Hyperfeinstruktur dar [2], welche von den Kernmomenten der Liganden verursacht wird. Die quantitative Auswertung der Ligand-Hyperfeinstruktur und z. B. für Cu^{II} der metalleigenen Hyperfeinstruktur kann etwa innerhalb eines LCAO-MO-Schemas versucht werden. Daraus lassen sich semiempirische Parameter gewinnen, die vor allem zu Vergleichen innerhalb ähnlicher Systeme nützlich erscheinen [3] [4] [5].

Es sind noch verhältnismässig wenig ESR.-Spektren von Komplexverbindungen bekannt, die eine aufgelöste Ligand-Hyperfeinstruktur zeigen, und die Qualität der quantitativen Auswertung ist noch schwer zu beurteilen. Von einem gerechtfertigten Bindungsmodell erwarten wir, dass seine z. B. aus ESR-Daten ermittelten Parameter sich mit anderen Eigenschaften, bzw. auf unabhängigem Wege ermittelten Daten, in Beziehung bringen lassen. Dies würde sich etwa innerhalb einer Reihe ähnlich gebauter Komplexverbindungen desselben Metalles aufdrängen. Wir haben als eine